

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1



Faculté des Sciences de la Matière

Département de chimie

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

par :

Méchachtî Fatima

Thème :

Etudes théorique des complexes métalliques des ligands

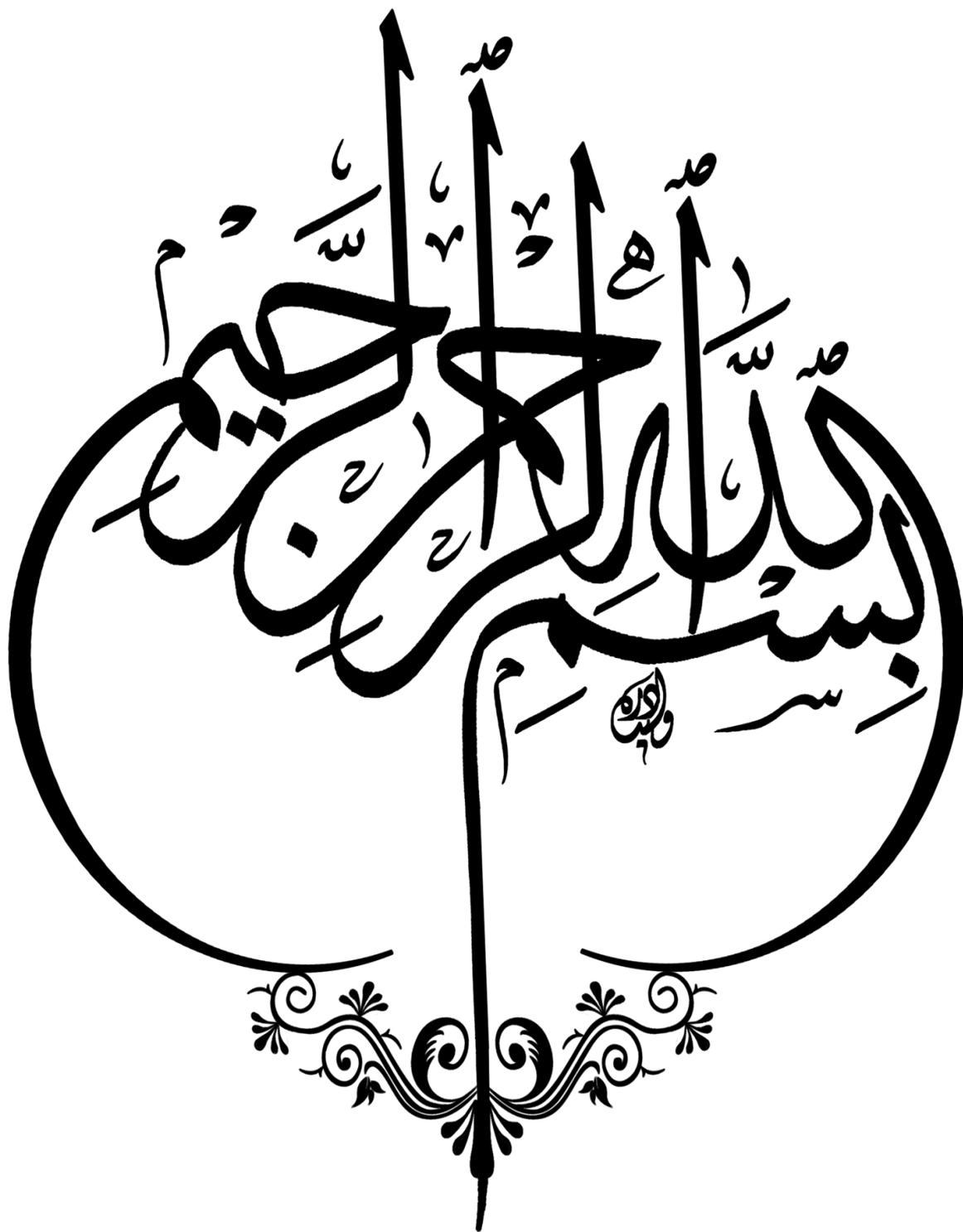
aminopolycarboxylates biodégradables.

Spécialité : physique chimie théorique chimie informatique

Soutenue le 30 /06 / 2024

Devant le jury :

Président :	Dibi Amar	prof	Université Batna1
Rapporteur :	Lakehal Salima	Prof	Université Batna 2
Examineurs :	Merouani Hafida	MCA	Université Batna 2
	Laib Souhila	MCA	Université Batna 2
	Hannachi Douniazed	Prof	Université Batna1
	Ziadi Kamel	MCA	Université Batna1



Remerciements

Avant tout, Nous remercions "Allah" tout puissant de nous avoir donné la Volonté, la santé et la patience durant nos années d'études et surtout pendant la réalisation de ce mémoire.

Mes sincères remerciements s'adressent à Professeur LAKEHAL Salima, Professeur à l'Université de Batna2, pour avoir dirigé cette thèse ainsi que pour sa patience, ses conseils et ses encouragements durant la réalisation de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr DIBI Amar, professeur à l'Université de Batna1, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté la lourde tâche de lire l'intégralité de ce manuscrit et d'examiner ces travaux de recherches: Mme Merouani Hafida maitre de conférence classe A à l'université de Batna2, Mme Laib Souhila maitre de conférence classe A à l'université de Batna2, Mademoiselle Hannachi Douniazed Professeur à l'Université de Batna1 et Mr Ziadi Kamel maitre de conférence classe A à l'université de Batna1. Je leurs suis particulièrement reconnaissante de m'avoir accompagnée dans cette dernière étape du travail.

J'exprime également une grande reconnaissance à tous mes amis : Lemmouchi Meriem, Baira kaouther, Kettef Karima, Boukhlouf Meriem, Yekhlef Nabila, Djababra Mabrouka, Wassila; je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de ces années de thèse des années de la fraternité et de coopération. Les amis sont fait pour ça non !!!!!'.

Liste des abréviations

ADF	Amsterdam Density Functional
APC	Les acides aminopolycarboxyliques
AIM	Atom in molecules
BCP	Bond Critical Point
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
EDDS	Acide éthylène diamine di succinique
EDTA	Acide éthylène diamine tétra-acétique
GGA	Generalized Gradient Approximation
GLDA	Acide L-Glutamic-Diacetic
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LDA	Approximation de la densité locale
L	Ligand
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Métal
MGDA	Acide méthylglycinediacétique
NTA	Acide nitrilotriacétique
PBE	Perdew, Burke et Ernzenhorf
PW91	Perdew –Wang

SCF	Self Consistent Field
ZORA	Zero-Order Regular Approximation
ΔN	Transfert de charge
η	Dureté chimique
ω	Électrophilicité
s	Mollesse locales
$\rho(\mathbf{r})$	densité électronique
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	Laplacien

SOMMAIRE

Liste des abréviations	I
SOMMAIRE.....	III
Liste des tableaux	VIII
Liste des Figures.....	X
Introduction générale	1
References.....	3
Chapitre I :.....	4
Etude Bibliographique.....	4
I.1. Introduction	4
I.2. Les acides aminopolycarboxyliques APC	5
I.2.a Définition	5
I.3. La biodégradabilité.....	5
I.3.a. Définition de la biodégradabilité.....	5
I.4. Caractéristiques des principaux acides aminopolycarboxyliques	6
I.5. l'effet chélate	8
Figure I. 1: Le chélate cyclique formé par un ion métallique avec un ligand [13].....	9
I.6. Le principe de stabilité et le concept de HSAB.....	9
I.7. La Sélectivité	10
I.8. L'adsorption des métaux lourds	10
I.9. Les type d'APC	12
I.9.a. Les APC classiques	12
I.9.a.1. Acide éthylènediaminetétraacétique EDTA	12
a) Définition	12
c) applications des APC	13
d) Toxicité	14
I.9.a.2. L'acide nitrilotriacétique NTA	14

comme l'EDTA, le NTA a été parmi les premiers agents complexants utilisés pour décontaminer les sols. Cependant, son utilisation tend à diminuer en raison des risques qu'il présente pour la santé des organismes vivants, notamment en raison de sa toxicité et de son potentiel cancérigène [6].	15
I.9.b. APC de nouvelle génération	15
I.9.b.1. L'acide éthylène diamine disuccinique EDDS	15
a) Description de l'acide éthylène diamine disuccinique EDDS	15
Figure I. 4: Les structures chimiques des isomères EDDS	16
b) la production de S.S EDDS	16
Figure I. 5: La production d'isomères S.S –EDDS	16
c) caractéristiques et propriétés de EDDS	16
d) Les outils de EDDS	17
I.9.b.2. L'acide méthylglycinediacétique MGDA	17
a) Description de L'acide méthylglycinediacétique (MGDA)	17
Figure I. 6: La structure chimique de MGDA	17
b) Propriétés de MGDA	17
c) Utilisation de MGDA	18
I.9.b.3 tétrasodique de N,N-bis(carboxyméthyle) L'acide glutamique GLDA	18
a) Définition de GLDA	18
.....	19
Figure I. 8: Production de GLDA	19
b) Propriété de GLDA	19
I.9.b.4. acide éthylènediamine dimalonique EDDM	19
a) Définition de EDDM	19
c) Complexes métal-EDDM	21
a) Définition de EDDG	21
b) Description du EDDG [45]	22
I.10. Lavage et rinçage des sols	23
I.11. Phytoremédiation assistée par un agent chélatant à libération lente	23

I.12. Risques environnementaux	24
I.13. Utilisations et applications des APC	26
Références.....	29
Chapitre II	33
METHODE DE CHIMIE QUANTIQUE, MODELES ET indices DE REACTIVITE	
Chimique	33
<i>Partie I: Approches utilisées en chimie quantique</i>	33
II.1. Introduction	33
II.2. Equation de Schrödinger	34
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	35
II.4. L'approximation orbitalaire	37
II.5. La méthode Hartree Fock	38
II.6. L'approximation LCAO	40
II.7. Les approches post Hartree-Fock	41
II.8. Fonctions de bases atomiques utilisées	41
II. 8. 1 Fonction de polarisation	42
II.8. 2 Fonction diffuses	42
II.9. la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	42
II.9.1. Approximation de la densité locale LDA	43
II.9.1.a. Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA)	44
II.9.1.b. Fonctionnelle hybride B3LYP	44
II.10. Analyses de population	44
<i>Partie II : Modèles et indices de réactivité chimique</i>	46
II.1. Modèles de la réactivité chimique.....	46
II.1.1. Principe HSAB	46
II. 1.2. Modèle théorique basé sur la théorie des orbitales moléculaires frontières	46
II. 1.3. Modèle théorique basé sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	47
II.1-3-1- Descripteurs globaux	47
II.1.3.2. Descripteurs locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle	49
II. 1.3.3. Descripteurs duals	51

<i>Partie III : Les logiciels utilisés</i>	52
II .1.Le programme ADF	52
Conclusion	53
Références.....	54
Chapitre III	4
Structure et prédiction	4
Théorique de la réactivité.....	4
III.1. Introduction.....	57
Figure III. 1: Différents acides aminopolycarboxyliques avec différents fonctions	
Carboxylique.....	58
III.2. Détails de nos calculs.....	59
III.3. Analyse structurale.....	59
III.3. 1.L'effet de solvant sur la structure.....	59
III.3. 2. L'effet de solvant sur les orbitales moléculaires	66
III.4 Les indices globaux de la réactivité	68
III.5. Les indices locaux de réactivités.....	69
III.5. 1. Les indices de Fukui.....	70
III.5.2 .Le descripteur dual	73
III.6.Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	74
III.7.Le transfert de charge métal - ligand	76
III.7-1 Comparaison même métal avec différents ligands	76
III.7.1.1 Le transfert de charge ΔN	76
III.7.1.2 L'écart d'énergie ΔE	76
III.7.2 Comparaison le même ligand et différents métaux	77
III.7.2.1 Le transfert de charge ΔN	77
III.7.2.2 L'écart d'énergie ΔE	78
III.8. Conclusion	80
Références.....	81
Chapitre IV	57
Etude théorique de la complexation des métaux de transition avec les aminopolycarboxylates	
Biodégradable.....	57

IV.1. Introduction.....	87
.....	88
Figure IV. 1: Les acides aminopolycarboxyliques étudiés	88
IV.2. Méthode de calcul.....	88
IV.3. Systèmes étudiés	88
IV.3.1. l'acide glutamique N,N-bis(carboxyméthyl) tétrasodium GLDA.....	88
IV.3.2. acide iminodisuccinique ISA ou IDS.....	89
IV.3.3. Le complexe éthylène diamine tétraacétique EDTA	89
IV.4. Etude structurale	90
Figure IV. 6: Les angles dièdres du (GLDA-M « O ₁₂ O ₁₄ O ₁₆ O ₁₇ », ISA-M « O ₅ O ₁ O ₂ O ₆ » et EDTA-M « O ₁₇ O ₁₄ O ₂₀ O ₂₃ »	94
IV.5 .Analyse orbitalaire.....	95
IV.6 .Analyse des charges.....	101
IV.7 .Analyse topologique AIM	103
IV.8 .Etude thermodynamiques des complexes a base GLDA	111
IV.8.1. Énergies et stabilité métal-ligand.....	111
IV.8.2. Formation de [m-glda] ²⁻ , énergies de ligand métallique et stabilité	114
IV.9 .Conclusion	119
References:.....	121
Conclusion générale.....	126

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1: Caractéristiques essentielles des principaux (APC) [2]	7
Tableau I. 2 : Classification des ions métalliques et des groupes de coordination est basée sur leur nature qui peut être dure, molle ou intermédiaire [14].	10
Tableau I. 3: Les caractéristiques chimiques et physiques d'EDTA [19].	13
Tableau I. 4: Description de l'EDDG.	22

CHAPITRE III

Tableau III. 1 : Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide EDTA	60
Tableau III. 2: Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide GLDA	61
Tableau III. 3: Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide MGDA	62
Tableau III. 4: Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide ISA	63
Tableau III. 5: Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide NTA	64
Tableau III. 6: Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide HEIDA	65
Tableau III. 7: Energies HOMO et LUMO, indices de nucléophile global (N), potentiels chimiques électroniques (μ), électronégativités (χ), duretés globales (η), la mollesse(S), indices d'électrophiles globale ω (en eV et eV ⁻¹ pour S)	69
Tableau III. 8: Charges des Mulliken pour le ligand neutre, anionique et cationique. les indices de Fukui f_k , nucléophilie locale N_k (gaz, solvant).	71
Tableau III. 9: Dureté absolue (η), électronégativité (χ) pour l'acide A et la base B respectivement, Transfert de charge (ΔN) et l'écart d'énergie (ΔE) solvant.	79

CHAPITRE IV

Tableau IV. 1: Les paramètres structuraux et les énergies de liaison des complexes L-M, où (L : GLDA, ISA et EDTA) et (M = Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Zn ⁺² et Ni ⁺²).	92
Tableau IV. 2: Energies (eV) des orbitales moléculaires pour les différents complexes GLDA-M où (M = Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²).	96
Tableau IV. 3: Energies (eV) des orbitales moléculaires pour les différents complexes ISA-M où (M = Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²).	97
Tableau IV. 4: Energies (eV) des orbitales moléculaires pour les différents complexes EDTA-M où (M= Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²).	98

Tableau IV. 5: Les charges de Hirshfeld des complexes L-M où (L : GLDA, ISA et EDTA) et (M= Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²).....	102
Tableau IV. 6: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes GLDA-M où (M= Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²) (structure B).	104
Tableau IV. 7: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes GLDA-M où (M= Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²) (structure A).	105
Tableau IV. 8: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes ISA-M où (M= Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²) (structure B).107	107
Tableau IV. 9: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes ISA-M où (M= Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²) (structure A).	108
Tableau IV. 10: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes EDTA-M où (M= Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²).....	109
Tableau IV. 11: Composantes énergétiques calculées (kcal/mol) des complexes GLDA ⁻⁴ en phase gazeuse	112
Tableau IV. 12: Énergies libres de complexation calculées ΔG_{rgas} et énergies libres de complexation en solution $\Delta G_{\text{r(A)}}^{\text{solution}}$, $\Delta G_{\text{r(B)}}^{\text{solution}}$ (kcal/mol) pour les deux structures A et B. (selon les équations (2) et (3)) :.....	116

Liste des Figures

CHAPITRE I

Figure I. 1: Le chélate cyclique formé par un ion métallique avec un ligand [13]	9
Figure I. 2 : (a-b) La Structure chimique de l'EDTA et (c) Le complexe métallique avec l'EDTA.....	12
Figure I. 3: La structure chimique de NTA.....	15
Figure I. 4: Les structures chimiques des isomères EDDS	16
Figure I. 5: La production d'isomères S.S –EDDS.....	16
Figure I. 6: La structure chimique de MGDA.....	17
Figure I. 7: la structure chimique de GLDA	18
Figure I. 8: Production de GLDA	19
Figure I. 9: La structure chimique d'EDDM	20
Figure I. 10: La structure chimique d'EDDG	21
Figure I. 11: Mécanismes de phytoremédiation assistée par agent chélatant à libération lente des métaux lourds et sols contaminés par des radionucléides.....	24
Figure I. 12: Une expérience d'incubation pour étudier les effets de trois agents chélatants biodégradables.....	26
Figure I. 13: Nombre cumulatif de publications sur l'utilisation des agents complexants (modifiée de chauhan et al, 2015)	27
Figure I. 14: Principaux domaines de recherche en termes de nombre de recherches Publications sur les «agents chélatants ».....	28

CHAPITRE III

Figure III. 1: Différents acides aminopolycarboxyliques avec différents fonctions Carboxylique	58
Figure III. 2: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique EDTA.....	60
Figure III. 3: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique GLDA.....	61
Figure III. 4: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique MGDA.....	62
Figure III. 5: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique ISA	63
Figure III. 6: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique NTA	64
Figure III. 7: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique HEIDA	65

Figure III. 8: Diagramme orbitalaire obtenu en methode DFT des six acides	67
Figure III. 9: Diagramme orbitalaire obtenu en méthode DFT des six acides aminopolycarboxyliques à l'état solvant.....	67
Figure III. 10: Représentation de descripteur dual des six APC	74
Figure III. 11: Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sur la surface de densité électronique des six APC	75

CHAPITRE IV

Figure IV. 1: Les acides aminopolycarboxyliques étudiés	88
Figure IV. 2: Structures optimisées des complexes GLDA-M ou (M=Mn ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺²)	90
Figure IV. 3: Structures optimisées des complexes ISA-M ou (M=Mn ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺²).....	90
Figure IV. 4: Structures optimisées des complexes EDTA-M ou (M=Mn ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺²)	91
Figure IV. 5: Les géométries formées pour les complexes étudiés.	91
Figure IV. 6: Les angles dièdres du (GLDA-M « O ₁₂ O ₁₄ O ₁₆ O ₁₇ », ISA-M « O ₅ O ₁ O ₂ O ₆ » et EDTA-M « O ₁₇ O ₁₄ O ₂₀ O ₂₃ »	94
Figure IV. 7: Diagrammes orbitalaires moléculaires obtenus en méthode DFT pour pour les différents complexes GLDA-M où (M= Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²) (Structure A et B)..	99
Figure IV. 8: Diagrammes orbitalaires moléculaires obtenus en méthode DFT pour pour les différents complexes ISA-M où (M= Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²) (Structure A et B)....	100
Figure IV. 9: Diagrammes orbitalaires moléculaires obtenus en méthode DFT pour les différents complexes EDTA-M où (M= Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² et Zn ⁺²) (Structure A et B).	101
Figure IV. 10: Corrélacion entre les valeurs ΔQ des structures A calculées par DFT pour la complexation du métal GLDA ⁴⁻ et l'énergie de préorganisation du ligand	113
Figure IV. 11: Corrélacion de ΔQ avec le complexe E _{int} dans le vide	113
Figure IV. 12: Le cycle thermodynamique de la complexation metal- ion	114
Figure IV. 13: Corrélacions de l'énergie libre de complexation en solution aqueuse avec le rayon ionique de Shannon [58]. Points rouges pour la structure B et noirs pour la structure A.	115
Figure IV. 14: Corrélacions de ΔG avec ΔQ en solution aqueuse. Points rouges pour la structure B et noirs pour la structure A.	115
Figure IV. 15: Courbe du log K calculé par rapport au log K expérimental,	117

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Depuis de nombreuses décennies, la présence accrue de métaux lourds constitue un grave problème environnemental. Des éléments comme le plomb, le mercure, le cadmium et le chrome sont hautement toxiques pour les êtres vivants, engendrant des dommages significatifs tant pour les écosystèmes que pour la santé humaine. Afin de remédier à cette situation, les acides aminopolycarboxyliques (APC) sont largement employés en chimie de coordination pour piéger ces métaux lourds. Dotés de multiples sites de coordination, les APC sont capables de former des complexes stables avec les ions métalliques, généralement solubles dans l'eau, facilitant ainsi leur utilisation dans diverses applications. [1].

La réactivité des métaux lourds avec les composés APC suscite un vif intérêt dans la recherche actuelle. Des interrogations persistent quant aux vitesses de formation et de dissociation des complexes, ainsi que sur les facteurs déterminants de leur stabilité. Une meilleure appréhension de ces mécanismes réactionnels s'avère cruciale pour améliorer l'efficacité des complexes APC dans les processus de capture et de récupération des métaux lourds [1].

En raison, de faible biodégradabilité et de toxicité des APC classique tel que EDTA, NTA, il est devenu extrêmement souhaitable de les substituer par des agents chélateurs biodégradable et respectueux de l'environnement. C'est précisément l'objectif de notre étude, nous avons réalisé des calculs DFT sur une série des acides aminopolycarboxyliques biodégradables tels que : (GLDA, MGDA, ISA et HEIDA) et comparer avec les APC classique (EDTA et NTA).

Parmi les ligands de nouvelle génération; GLDA est un ligand pentadenté, il est l'un des agents aminopolycarboxylates (APC) biodégradables les plus importants ; ce ligand possède un atome d'azote le rendant plus facilement biodégradable en comparaison des APC conventionnels [2]. Ce ligand n'a aucun effet toxique sur la santé humaine et est reconnu comme un chélateur contrôlant la réactivité et les propriétés des ions métalliques dans différents domaines tels que l'industrie, le domestique et l'agriculture. Il est utilisé pour la complexation de différents ions métalliques bivalents et trivalents [3,4].

À notre connaissance, très peu de recherches ont été entreprises sur la complexation de métaux avec le chélateur GLDA [5- 11] et il n'avait pas encore été caractérisé pour la chélation de tout ion. En même temps, il existe actuellement un besoin d'une approche

rationnelle pour la conception de ligands permettant la complexation sélective des ions métalliques en solution et pour comprendre les caractéristiques contrôlant cette sélectivité.

La technique de calculs adoptées pour ce travail repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une approche couramment utilisée dans divers domaines pour étudier les réactions chimiques qui basent sur les propriétés individuelles des réactifs [12]. Elle a été exploitée avec succès pour démêler la réactivité chimique et la sélectivité des sites. Pour expliquer la réaction chimique sans avoir une connaissance détaillée du chemin de réaction, la DFT conceptuelle utilise des descripteurs chimiques globaux et locaux, qui contiennent des informations sur la réactivité de l'ensemble du système [13].

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre aborde les notions générales relatives à la biodégradabilité des composés APC, puis présente les types majeurs d'APC tels que les classiques et les nouvelles générations, ainsi que les ligands les plus étudiés.
- Dans le deuxième chapitre, une exploration des diverses techniques de modélisation moléculaire est entreprise, mettant en lumière les indices de réactivité chimique, et présentant de manière globale le programme ADF.
- Le chapitre trois expose les conclusions des calculs concernant la réactivité chimique, en décrivant en détail les indices et descripteurs de réactivité obtenus à partir de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).
- le dernier chapitre, on a étudié la complexation et comprendre le mode de coordination entre le ligand et le métal. Les ligands étudiés étaient le GLDA, l'ISA et l'EDTA, en interaction avec les métaux Mn^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} et Zn^{+2} .

La conclusion du manuscrit consistera à rassembler et résumer les principaux points abordés dans l'ensemble du document.

References

- [1] L, K. M; Greene, C L; Sattler, S. A.; Youn, B; Xun, L.;Kang, C. The Structural Basis of the Binding of Various Aminopolycarboxylates by the Periplasmic EDTA-Binding Protein EppafromChelativorans Sp. BNC1. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21, 3940
- [2] I. S. S. Pinto, I. F. F. Neto and H. M. V. M. Soares, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, 21, 11893–11906.
- [3] Z. A. Begum, I. M. M. Rahman and H. Hasegawa, *J. Mol. Liq.*, **2017**, 242, 1123–1130.
- [4] Z. A. Begum, I. M. M. Rahman, Y. Tate, Y. Egawa, T. Maki and H. Hasegawa, *J. Solution Chem.*, **2012**, 41, 1713–1728.
- [5] Z. A. Begum, I. M. M. Rahman, T. Takase and H. Hasegawa, *J. Inorg. Biochem.*, **2019**, 195, 141–148.
- [6] K. Majlesi, C. Bretti, C. De Stefano, K. Majlesi, S. Sammartano and S. Zeighaminezhad, *J. Solution Chem.* **2018**, 47, 1965–1979.
- [7] S.Miah, I.M.M.Rahman,M.Takemura, S. Fukiage, A. S.Mashio, T. Maki and H. Hasegawa, *Talanta*, **2019**, 194, 980–990.
- [8] J. Tang, J. He, T. Liu, X. Xin and H. Hu, *Chemosphere*, **2017**, 189, 599–608.
- [9] Q. Wu, Y. Cui, Q. Li and J. Sun, *J. Hazard. Mater.* **2015**, 283, 748–754.
- [10] C. Bretti, K. Majlesi, C. De Stefano and S. Sammartano, *J. Chem. Eng. Data*, **2016**, 61, 1895–1903.
- [11] Z. A. Begum, I. M. M. Rahman, H. Sawai, Y. Tate, T. Maki and H. Hasegawa, *J. Chem. Eng. Data*, **2012**, 57, 2723–2732.
- [12] G, P; Chamorro, E; Chattaraj, P. K; De Proft, F.;Gázquez, J. L; Liu, S.; Morell, C; Toro-Labbé, A; Vela, A; Ayers, P. Conceptual Density Functional Theory: Status, Prospects, Issues. *Theor. Chem. Acc.* **2020**, 139, 1–18.
- [13] P, R. G; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University: New York, **1994**.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

La présence de métaux lourds dans l'écosystème pose d'énormes problèmes en raison de leur toxicité élevée et de leur résistance à la biodégradation, et par conséquent, leur élimination de ces ions à l'aide des sorbants écologiques et économique est une exigence absolument essentielle pour les activités industrielles de fabrication ou de transformation [1].

De manière naturelle, les éléments traces métalliques sont présents en infimes quantités dans le sol. Bien qu'ils soient présents dans tous les compartiments de l'environnement, leurs concentrations sont généralement très faibles, ce qui les classe comme des métaux "traces". Ils témoignent également du passé géologique et de l'influence de l'activité humaine [2].

Certains métaux lourds, comme le fer qui est vital pour le transport de l'oxygène, jouent un rôle indispensable dans la vie. Cependant, leur accumulation excessive peut les rendre toxiques, comme c'est le cas pour des éléments tels que l'arsenic, l'argent, l'aluminium ou le plomb. De plus, parmi les éléments traces métalliques, quatre d'entre eux ne présentent aucune fonction bénéfique pour notre organisme et peuvent au contraire entraîner des maladies graves : le mercure, le plomb, le nickel et le cadmium [2].

Les agents chélatants suscitent un vif intérêt dans le domaine industriel, notamment dans des secteurs tels que le textile, le blanchiment du papier, la détergence, la peinture et les applications cosmétiques. Ils jouent un rôle essentiel en permettant une dispersion correcte et uniforme des ions. Plus récemment, ces agents ont également été utilisés dans des stratégies de décontamination, Particulièrement utilisé pour l'isolement et la stabilisation des métaux lourds présents dans les sols pollués. Ils empêchent ainsi leur lixiviation et la dispersion supplémentaire de contaminants [3].

Pendant de nombreuses décennies, l'acide éthylènediaminetétra acétique EDTA et d'autres aminopolycarboxylates présentant des propriétés de complexation similaires ont été largement utilisés en tant qu'agents chélatants dans divers industries. Cependant, la faible biodégradabilité de ces ligands et leur accumulation dans l'environnement sont devenus une source de préoccupation récente.

Par conséquent, il est vivement souhaitable de remplacer l'acide éthylènediaminetétraacétique et de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique par des agents chélatants plus respectueux de l'environnement est hautement souhaitable [4].

I.2. Les acides aminopolycarboxyliques APC

I.2.a Définition

Les acides aminopolycarboxylates sont des composés chimiques qui contiennent à la fois des atomes d'azote et des groupes carboxyle (-COOH) reliés par des atomes de carbone. Plus précisément, ils sont composés d'un ou plusieurs groupe amines (-NH₂) et de deux ou plusieurs groupe carboxyle. Ces groupes amines et carboxyle sont reliés aux atomes de carbone des molécules. La présence d'azote et de carboxyle confère à ces acides aminopolycarboxylates des propriétés particulières et leur permet de participer à diverses réactions chimiques.

Les aminopolycarboxylates déprotonés ont la capacité de former des complexes avec les ions métalliques, ce qui les rend extrêmement utiles dans de nombreuses applications chimiques, médicales et environnementales [5].

Les Aminopolycarboxylates les plus connus incluent l'acide nitrilo-triacétique (NTA) et l'EDTA, dont la fabrication industrielle a débuté en 1936 pour le NTA, suivi en 1939 pour l'EDTA. Malgré leurs propriétés bénéfiques de chélation, ces deux agents complexes présentent des problèmes environnementaux, que ce soit en termes de toxicité ou de faible biodégradabilité (Pinto et al 2014). C'est pourquoi de nombreux dérivés de ces agents complexes ont été développés [6].

I.3. La biodégradabilité

I.3.a. Définition de la biodégradabilité

La biodégradabilité désigne la capacité d'un matériau, d'une substance ou d'un corps à être dégradé par des processus biologique, tels que l'action des microorganismes, des bactéries ou des enzymes présents dans l'environnement. La dégradation biologique implique la conversion du matériau en produits naturels [8]

La biodégradabilité est évaluée en considérant à la fois le niveau de décomposition d'une substance et la durée nécessaire pour atteindre cette décomposition [7].

La biodégradabilité peut être évaluée à l'aide de tests spécifiques réalisés en laboratoire ou en milieu naturel. Ces essais permettent d'évaluer le rythme de dégradation du matériau

dans des conditions contrôlées ou réalistes. Il existe trois catégories de tests couramment utilisées :

- **Test de Sturm** : ce test est effectué en laboratoire, généralement dans un milieu liquide. Les conditions de ce test sont soigneusement contrôlées et reproduisent les conditions optimales pour la dégradation biologique. Il est souvent utilisé pour évaluer la biodégradabilité des substances chimiques et produits chimiques [7].
- **Test de simulation en laboratoire** : Ce test également réalisé en laboratoire, mais peut être effectué dans un milieu liquide ou solide. Les conditions de test dans cette catégorie sont moins bien maîtrisées par rapport au test Sturm. Cependant, il tente de reproduire les conditions réelles de dégradation biologique autant possible [7].
- **Test in situ sur sol et compost** : Ce test est réalisé dans des conditions réelles, en utilisant des échantillons de sol ou de compost. Les conditions dans ce test sont les moins contrôlées car elles dépendent des facteurs environnementaux du site où le test est effectué. Ce test vis à évaluer la biodégradabilité d'un matériau dans des conditions naturelles [7].

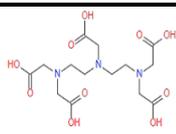
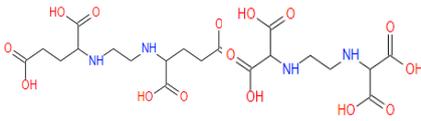
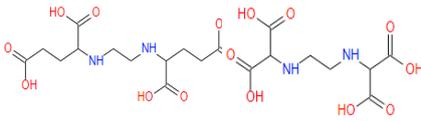
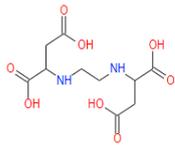
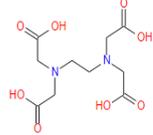
Les résultats de ces tests permettent d'évaluer le niveau de biodégradabilité d'un matériau et d'analyser son influence sur l'environnement. Une biodégradabilité élevée indique que le matériau se décompose rapidement et intégralement, limitant ainsi son impact sur les écosystèmes et favorisant la durabilité environnementale [7].

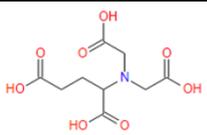
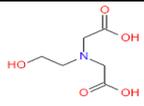
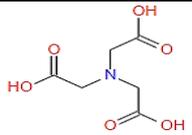
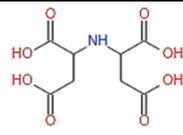
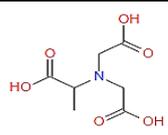
I.4. Caractéristiques des principaux acides aminopolycarboxyliques

Ces acides aminopolycarboxyliques sont valorisés pour leur capacité à former des complexes stables avec les ions métalliques. Ils sont fréquemment utilisés comme agents chélatants dans divers domaines tels que la recherche en laboratoire, les soins médicaux, l'industrie chimique et les produits de nettoyage.

Le tableau **I.1** répertorie les principaux acides aminopolycarboxyliques mentionnés dans la littérature scientifique, avec leur formule chimique, leur structure moléculaire et leur masse molaire. Il est également spécifié s'ils sont biodégradables ou non [6].

Tableau I.1: Caractéristiques essentielles des principaux (APC) [2]

abréviation	DTPA	EDDG	EDDM	EDDS	EDTA
nom	Acide diéthylène triamine pentaacétique	Acide éthylène diamine-N,N'-diglutarique	Acide éthylène diamine-N,N'-dimalonique	Acide éthylène diamine-N,N'-disuccinique	Acide éthylène diamine tétraacétique
Composition chimique	$C_{14}H_{23}N_3O_{10}$	$C_{12}H_{20}N_2O_8$	$C_8H_{12}N_2O_8$	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	$C_{10}H_{16}N_2O_8$
structure					
Masse molaire	393.35	320.30	264.19	292.24	292.24
biodegradation	Non biodégradable	biodégradable	biodégradable	biodégradable	Non biodégradable
abréviation	GLDA	HEIDA	NTA	IDS	MGDA
nom	Acide L-glutamique-N,N-diacétique	Acide hydroxy-éthylimino-diacétique	Acide nitrilotriacétique	Acide iminodisuccinique	Acide méthyl-glycine diacétique
Composition chimique	$C_9H_{13}NO_8$	$C_6H_{11}NO_5$	$C_6H_9NO_6$	$C_8H_{11}NO_8$	$C_7H_{11}NO_6$

structure					
Masse molaire	263.20	117.16	191.14	249.17	205.17
biodegradation	biodégradable	biodégradable	biodégradable	biodégradable	biodégradable (mais toxique)

I.5. l'effet chélate

La chélation est un processus dans lequel un ion métallique se coordonne avec deux atomes donneurs ou plus de le même ligand entraînant la formation d'un ou plusieurs anneaux. Le mot chélate, proposé à l'origine en 1920 par Morgan et Drew [9]

Les agents chélatants sont typiquement des molécules organiques avec plusieurs atomes (ligands polydentés ou multidentés) capables de former des cycles chélatés par des liaisons de coordination avec des cations métalliques voir figure I.1, en donnant des paires d'électrons de ligand à des ions métalliques [10].

Les composés APC sont réputés pour leur aptitude à se lier aux métaux lourds, offrant ainsi la possibilité de les employer dans des procédés de récupération de ces métaux. La chélation, qui consiste en la formation d'un complexe stable entre un ligand et un ion métallique, ainsi que la déchélation, qui implique la libération contrôlée de l'ion métallique du complexe, sont des approches écologiques avancées pour la capture des métaux lourds.

Il est essentiel de considérer les aspects environnementaux et de durabilité lors de l'utilisation des complexes APC. Il devient crucial de garantir la stabilité des complexes formés, évitant ainsi la libération des métaux lourds capturés dans l'environnement. Des investigations approfondies sont requises pour évaluer l'efficacité et l'impact environnemental de l'utilisation des complexes APC dans les processus de dépollution des métaux lourds.

Les anneaux chélatés à cinq ou six chaînons sont généralement les plus stables, l'effet chélate fait référence à la préférence des ions métalliques pour former des complexes avec chélation ligand plutôt que des ligands non chélatants où les deux types de ligands peuvent

former des liaisons de force similaire. L'effet chélatant est affecté par les contributions de l'enthalpie et de l'entropie [11,12].

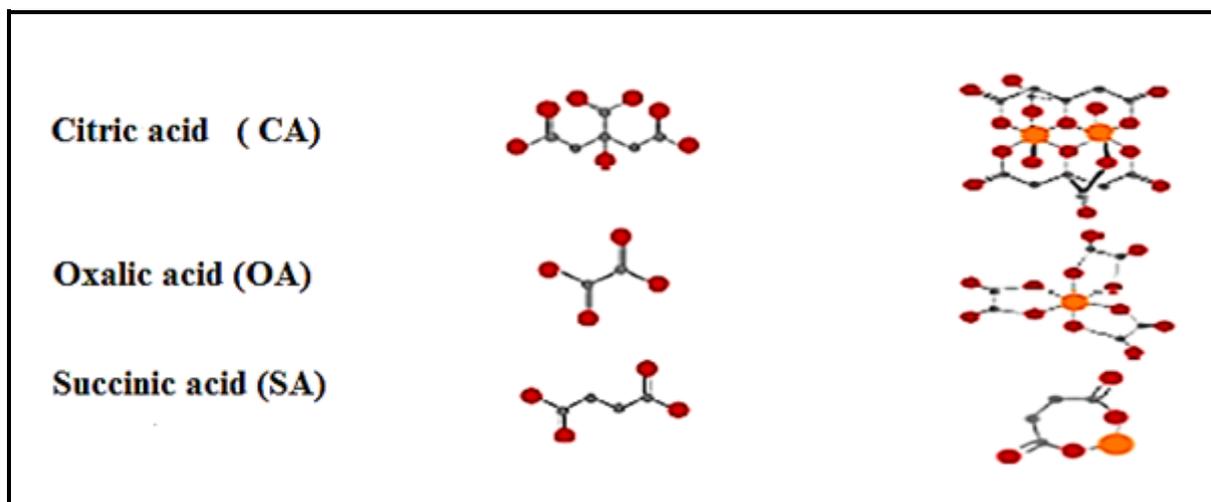


Figure I. 1: Le chélate cyclique formé par un ion métallique avec un ligand [13]

I.6. Le principe de stabilité et le concept de HSAB

La stabilité du complexe formé est cruciale pour garantir la conversion complète de l'ion métallique en espèces chélatées pouvant être excrétées. Les chélateurs varient en fonction du nombre de groupes de coordination capables de se lier à l'ion métallique, classés comme bidentates, tridentates, etc. La denticité du ligand indique le nombre et la stœchiométrie des complexes formés. Les ligands à faible denticité forment divers complexes, dont la spéciation dépend de la concentration totale en ligand et du rapport métal/ligand. En revanche, les chélateurs hexadentés ne forment qu'un seul type de complexe, assurant une stabilité plus élevée et réduisant la présence d'ions métalliques non chélatés en solution (ion métal libre) [14].

Les métaux et les ligands peuvent être classés à l'aide de l'acide dur et mou et de la base (HSAB) théorie développée par Pearson. Les acides durs sont de petits ions métalliques et ne sont pas très polarisable; Ceux-ci préfèrent les ligands durs et les bases, qui sont également petits et peu polarisable. De même, les acides mous et les ligands qu'ils préfèrent, les bases molles, sont plus gros et polarisable [15].

Dans ce contexte, une classification schématique des ions métalliques toxiques en dur-intermédiaire-soft, ainsi que des principaux groupes de coordination, est présentée dans le tableau I.2.

Tableau I. 2 : Classification des ions métalliques et des groupes de coordination basée sur leur nature qui peut être dure, molle ou intermédiaire [14].

	Intermédiaire	Hard	Soft
Ion métallique	Fe ²⁺ , Co ²⁺ ,	Li ⁺ , Na ⁺ ,	Cu ⁺ , Ag ⁺ ,
	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ ,	K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ ,	Au ⁺ , Hg ⁺ ,
	Zn ²⁺ , Pb ²⁺ ,	Sr ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ ,	Pd ²⁺ , Cd ²⁺ ,
	Sn ²⁺ , (Sb ³⁺ ,	Ga ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Sn ⁴⁺ ,	Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ ,
	Bi ³⁺)	(CH ₃) ₂ Sn ²⁺ , UO ₂ ²⁺ ,	Pt ⁴
		VO ²⁺	
Groupe de coordination	RNH ₂	H ₂ O, OH ⁻ ,	R ₂ S,
		F ⁻ , RCOO ⁻ ,	RSH, RS ⁻
		Cl ⁻ , RO ⁻ , (NH ₃ ,	
		RNH ₂)	

I.7. La Sélectivité

Idéalement, un chélateur de métaux devrait être hautement sélectif, éliminant efficacement l'ion métallique cible sans être perturbé par la présence d'autres ions métalliques, notamment les ions essentiels présents à des concentrations significatives. Cette sélectivité repose sur la stabilité thermodynamique des complexes formés entre l'agent chélatant et l'ion métallique cible, comparée à celle des complexes formés avec les ions métalliques essentiels. Étant donné que les concentrations de ces ions essentiels peuvent être bien plus élevées que celles de l'ion métallique toxique, l'évaluation de la sélectivité d'un agent chélatant peut être réalisée de manière précise à l'aide de programmes de spéciation [14].

I.8. L'adsorption des métaux lourds

L'adsorption des métaux lourds est le processus par lequel ces éléments sont retenus ou capturés par des surfaces solides ou des matériaux absorbants.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la capacité d'adsorption des métaux lourds. Les principaux sont :

- **Propriétés des ions métalliques** : Les propriétés telles que le rayon et la valence des ions métalliques peuvent affecter leur affinité pour les sites d'adsorption et leur capacité à se lier aux matériaux absorbants.
- **Concentration des ions métalliques** : Une concentration plus élevée d'ions métalliques dans la solution aqueuse peut augmenter la quantité d'ions adsorbés, jusqu'à un certain point de saturation.
- **pH** : Le pH de la solution peut influencer la charge des sites d'adsorption et la solubilité des métaux lourds. Certains matériaux absorbants présentent une meilleure capacité d'adsorption dans des conditions acides ou basiques spécifiques.
- **Température** : La température peut affecter la vitesse d'adsorption et l'équilibre de répartition des métaux lourds entre la solution et le matériau absorbant. Dans certains cas, une température plus élevée peut favoriser l'adsorption.
- **Temps et phase de contact** : La durée du contact entre la solution contenant les métaux lourds et le matériau absorbant peut influencer la quantité d'adsorption. Un temps de contact prolongé peut favoriser une adsorption plus exhaustive.
- **Présence d'ions interférents** : Certains ions présents dans la solution peuvent compétitionner avec les métaux lourds pour les sites d'adsorption, réduisant ainsi l'efficacité de l'adsorption.
- **Concentration initiale de métal et d'agent complexant** : La quantité initiale de métaux lourds dans la solution, ainsi que la présence d'agents complexants, peuvent affecter la capacité d'adsorption en modifiant la disponibilité des sites d'adsorption ou en formant des complexes qui peuvent être plus ou moins adsorbés. Il est important de souligner que ces facteurs peuvent interagir les uns avec les autres et varier en fonction du matériau absorbant utilisé ainsi que des conditions spécifiques de l'expérience.

L'un des paramètres les plus importants est le pH. Les espèces existantes peuvent être désignées comme suit : H_4L , H_3L^- , H_2L^{2-} , HL^{3-} et L^{4-} .

A pH très bas (milieu acide), les formes protonées (H_4L) sont majoritaires. En revanche, à pH élevé (milieu basique), les formes totalement déprotonées (L^{4-}) prédominent.

Lorsque les valeurs de pH passent de faibles à élevées, d'autres formes prédominent dans certaines valeurs de pH [16].

I.9. Les type d'APC

I.9.a. Les APC classiques

L'acide nitrilo-triacétique (NTA) et l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) sont les plus connus.

I.9.a.1. Acide éthylènediaminetétraacétique EDTA

a) Définition

L'EDTA, abréviation de l'acide éthylène diamine tétra-acétique, est un composé soluble dans l'eau qui appartient à la classe des acides aminopolycarboxyliques. Son point de fusion est de 237°C[17].

Cette substance possède la capacité de former des liaisons avec les ions métalliques grâce à ses six sites potentiels de liaison, composés de quatre groupements carboxyliques et deux groupements amine. Lorsqu'il se lie à des cations métalliques, l'EDTA agit sous la forme de l'une de ses bases conjuguées [18].

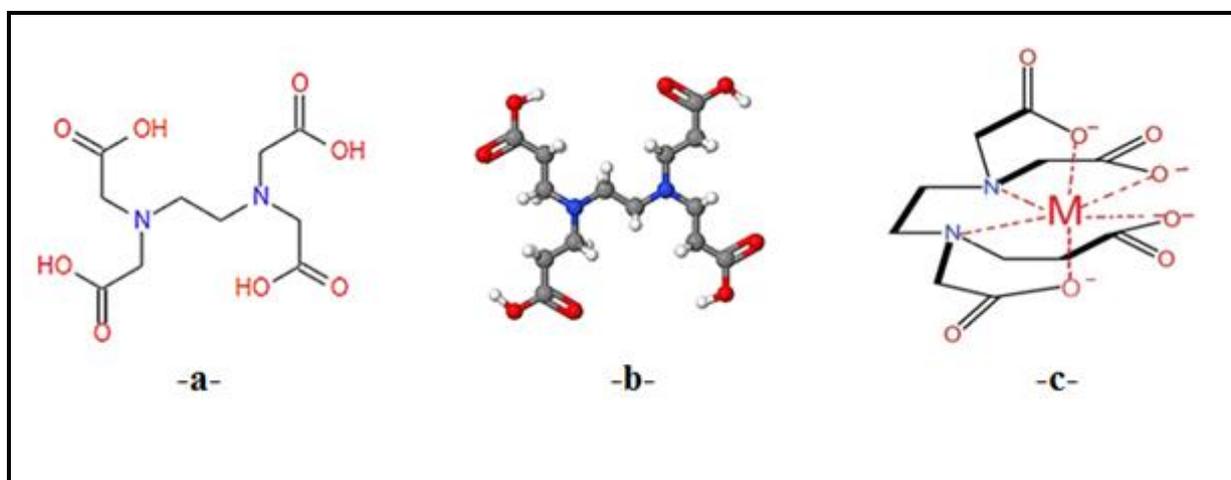


Figure I. 2 : (a-b) La Structure chimique de l'EDTA et (c) Le complexe métallique avec l'EDTA

b) Les propriétés chimiques et physiques

Tableau I. 3: Les caractéristiques chimiques et physiques d'EDTA [19].

Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Formule brute	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	T° fusion	245 °C (décomposition)
M	$292,2426 \pm 0,0119 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Solubilité	1 g·l ⁻¹ (eau, 25 °C) 400 mg·l ⁻¹ (eau, 20 °C)
		Mv	0,86 g·cm ⁻³ (20 °C)
		T° d'auto-inflammation	> 200 °C
		Point d'éclair	> 100 °C
		Pression de vapeur saturante	> 200 °C

c) applications des APC

- ❖ En chimie et en papeterie, l'EDTA est utilisé pour la titration des ions métalliques par complexométrie.
- ❖ En biochimie, il sert d'inhibiteur des métalloenzymes et est largement employé pour la purification des acides nucléiques et des protéines, ainsi que pour inhiber l'activité des polymérases en génie biologique.
- ❖ En médecine, l'EDTA est un traitement contre les intoxications par les métaux lourds, et il est également utilisé comme conservateur dans les collyres et comme anticoagulant dans les tubes à prélèvement sanguin.[20,21]
- ❖ En agronomie, l'EDTA est un chélateur favorisant l'absorption des éléments nutritifs par les plantes et est ajouté au sol pour combler les carences en oligo-éléments

d) Toxicité

La compréhension de la chimie des chélates dans les eaux naturelles sont essentielles dans le but de prédire comment ces composés vont réagir dans leur environnement [22]. L'EDTA n'est pas toxique pour les mammifères et est utilisé dans les cosmétiques et les produits pharmaceutiques sans effets nocifs sur la vie humaine [23] mais sa forte capacité à former des complexes métalliques, avec sa persistance dans l'environnement, les résultats dans une perturbation de la spéciation dans l'environnement La présence d'agents chélatants dans l'eau se solubilise métaux lourds provenant des sédiments et des sols, améliorant sa mobilité, qui peut augmenter la présence de métaux dans systèmes d'approvisionnement en eau. L'exposition des humains, des animaux, les plantes et les micro-organismes aux métaux lourds suscitent des inquiétudes en raison de leurs effets toxiques.

Les complexes de l'EDTA eux-mêmes se sont avérés plus toxiques que les formes du ligand [24].

L'EDTA est un composé qui forme des complexes avec les métaux lourds et une fois complexé, il peut persister dans l'organisme et est difficilement biodégradable. Les stations d'épuration ne parviennent pas à l'éliminer efficacement, ce qui entraîne son rejet dans les cours d'eau. Étant donné que l'EDTA n'est pas capturé par les filtres à charbon actif, il représente une source potentielle de contamination de l'eau potable [25].

En agissant comme un chélateur, l'EDTA élimine le calcium de la salive, perturbant ainsi l'équilibre ionique de celle-ci et favorisant la dissolution de l'hydroxyapatite dentaire. [26]

I.9.a.2. L'acide nitrilotriacétique NTA

L'acide nitrilotriacétique (ou NTA) est un acide tricarboxylique représenté par la formule brute $C_6H_9N_1O_6$. Il possède la capacité de se lier aux ions métalliques par réaction chimique de complexation, formant ainsi des complexes hydrosolubles. Le NTA joue un rôle crucial en tant qu'agent chélateur dans diverses applications industrielles [18].

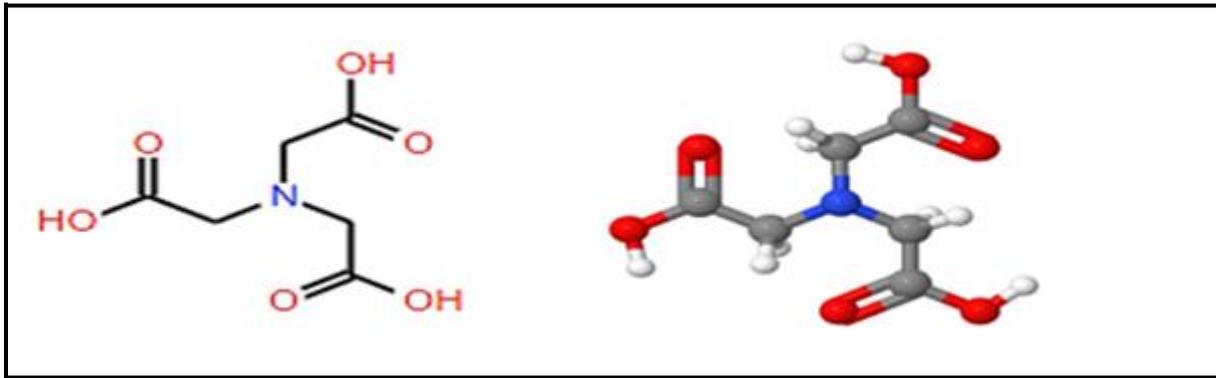


Figure I. 3: La structure chimique de NTA

comme l'EDTA, le NTA a été parmi les premiers agents complexants utilisés pour décontaminer les sols. Cependant, son utilisation tend à diminuer en raison des risques qu'il présente pour la santé des organismes vivants, notamment en raison de sa toxicité et de son potentiel cancérigène [6].

I.9.b. APC de nouvelle génération

Ce sont des dérivés des APCA classiques et sont également écologiques, nous les mentionnons :

I.9.b.1. L'acide éthylène diamine disuccinique EDDS

a) Description de l'acide éthylène diamine disuccinique EDDS

L'acide éthylènediamine-N, N'-disuccinique (H₄edds, EDDS) est un isomère structural de l'EDTA. Il forme quatre isomères: S, S- (25%), R, R- (25%), R, S- (50%), S, R- (50%). L'isomère S, S de EDDS, basé sur l'acide aminé naturel, c'est-à-dire l'acide L'aspartique, est facilement biodégradable. Cependant, les autres sont partiellement ou totalement non biodégradables, La structure chimique des isomères, EDDS est présentée à la (**Figure I.4**) [27].

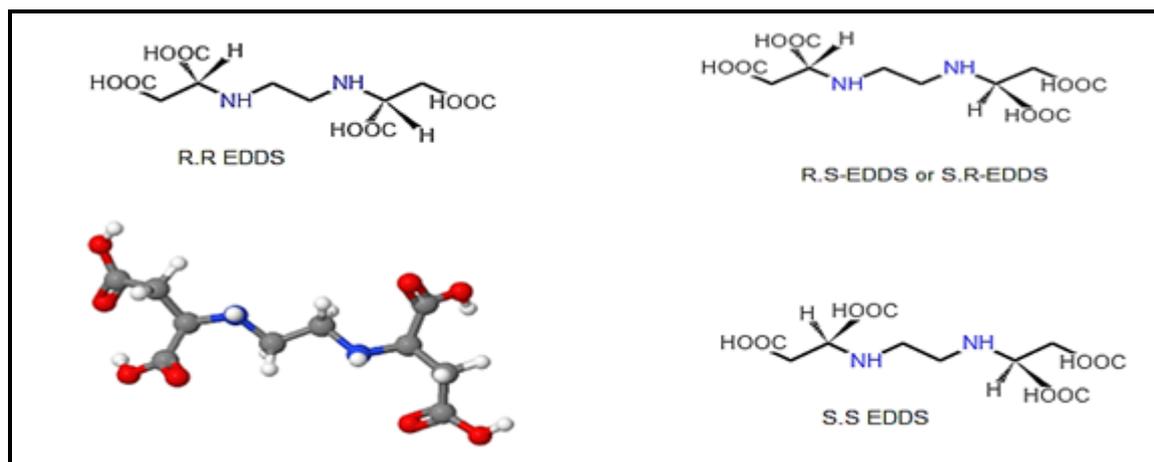


Figure I. 4: Les structures chimiques des isomères EDDS

b) la production de S.S EDDS

L'isomère S, S-EDDS est synthétisé par la souche actinomycète *Amycolatopsis orientalis*. Alternativement, il peut être produit par la réaction entre le 1,2-dibromoéthane et l'acide L-aspartique, comme illustré dans la Figure I.5 [28].

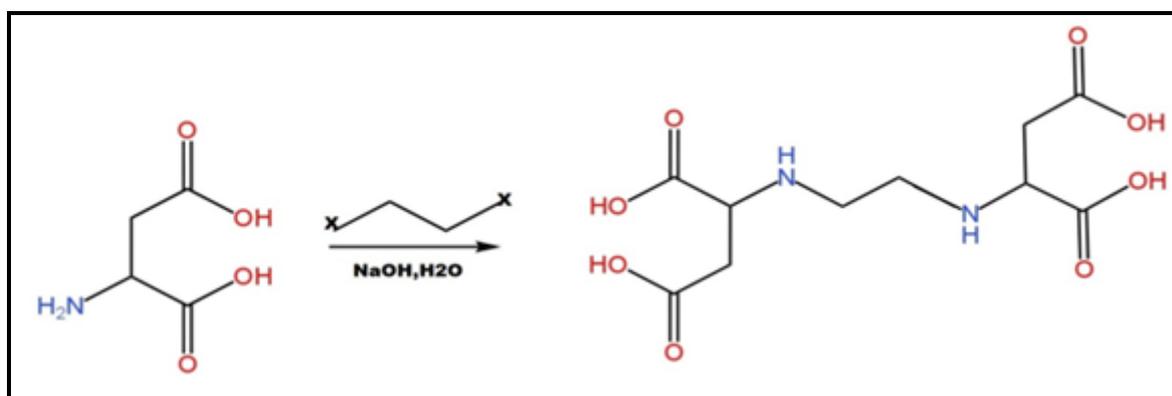


Figure I. 5: La production d'isomères S.S –EDDS

c) caractéristiques et propriétés de EDDS

Selon les données de la littérature, l'EDDS présente d'excellentes propriétés de chélation. Il existe trois stéréoisomères de l'EDDS : les énantiomères (R, R) et (S, S) ainsi que l'isomère méso achiral (R, S) [29]. Parmi ceux-ci, seul le stéréoisomère (S, S) est d'intérêt. Les stéréoisomères (R, S) et (R, R) montrent une biodégradabilité moindre, tandis que le stéréoisomère (S, S) est très efficacement biodégradable, même dans des sols fortement contaminés [30].

d) Les outils de EDDS

L'EDDS représente une option biodégradable en tant qu'agent chélateur, offrant une alternative à l'EDTA, dont la production annuelle atteint environ 80 millions de kilogrammes. Utilisé dans le lavage des sols, l'EDDS est largement adopté comme méthode de décontamination pour les sols contaminés par les métaux lourds [31,32 et 33].

I.9.b.2. L'acide méthylglycinédiacétique MGDA

a) Description de L'acide méthylglycinédiacétique (MGDA)

L'acide méthylglycinédiacétique (MGDA) également connu sous le nom d'acide glycine-N,N-diacétique est fabriqué par BASF entreprise des produits chimiques sous le nom de marque Trilon M. MGDA et son Les dérivés sont préparés en faisant réagir la glycine avec le formaldéhyde et le cyanure de métal alcalin dans le milieu alcalin aqueux (Schneider et coll., 1999) [34].

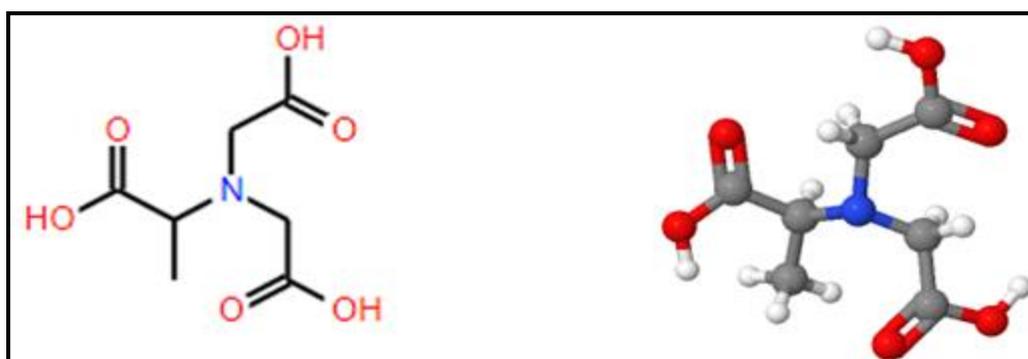


Figure I. 6: La structure chimique de MGDA

b) Propriétés de MGDA

MGDA est facilement biodégradable > 68 % et ne nécessite pas de bactéries adaptées pour décomposition, mais au contraire est dégradée dans les conditions standard. Par conséquent, L'UE n'exige aucun étiquetage de sécurité ou de danger pour MGDA. Dans le cas de MGDA élevé on trouve une stabilité sur toute la plage de pH et même à des températures élevées. Cela distingue Trilon M des produits chimiques comme EDDS ou IDS qui montrent beaucoup plus stabilité. De plus, le pouvoir complexant métallique de MGDA est plus fort que celui de citrates [35, 36].

c) Utilisation de MGDA

MGDA peut être appliqué comme un excellent ingrédient des produits utilisés pour l'élimination du calcaire et pour les procédés de nettoyage NEP (nettoyage en place) (en raison de son pouvoir dissolvant pour les graisses) acides contenant des colorations) [35] [36].

En raison de ses propriétés, il peut être un substitut parfait aux phosphates (STPP) dans les détergents et nettoyeurs ainsi que agents complexants utilisés en phytoremédiation [37].

I.9.b.3 tétrasodique de N,N-bis(carboxyméthyle) L'acide glutamique GLDA

a) Définition de GLDA

Un nouvel agent chélatant facilement biodégradable tétrasodique de N,N-bis(carboxyméthyle) L'acide glutamique (également appelé Dissolvine GL-38 ou GLDA, numéro CAS 51981-21-6) était également introduit à l'échelle commerciale par AkzoNobel Functional Chemicals (Pays-Bas).

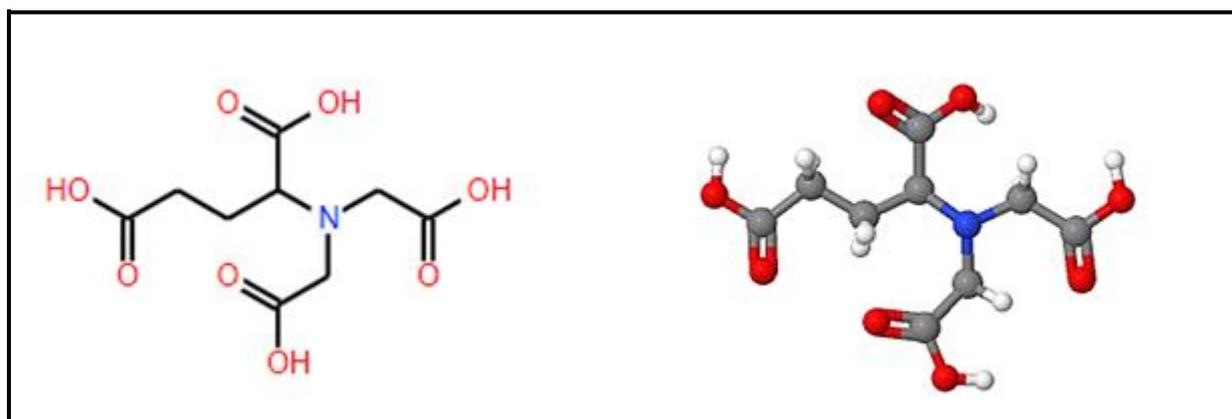


Figure I. 7: la structure chimique de GLDA

Son processus de production est basé sur l'exhausteur de goût glutamate monosodique (MSG) de la fermentation des sucres de maïs facilement disponibles et selon la réaction suivante [38].

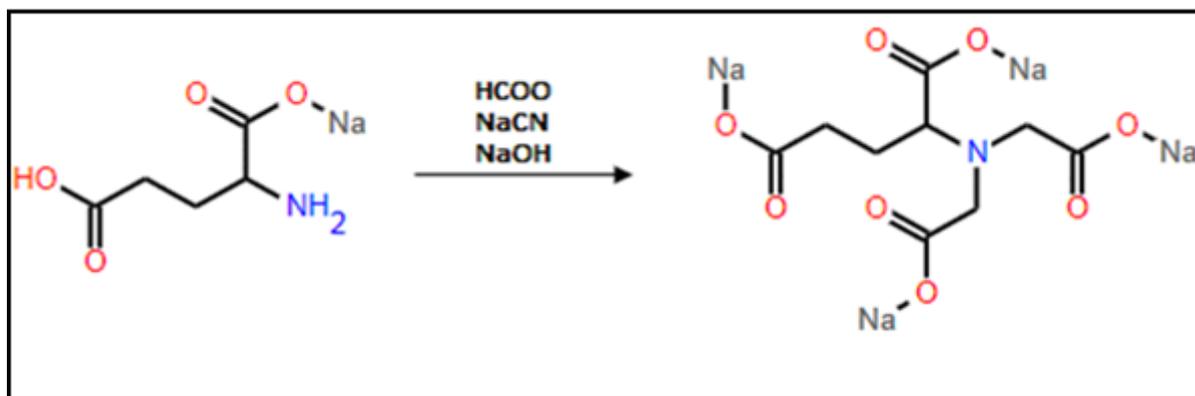


Figure I. 8: Production de GLDA

b) Propriété de GLDA

Contrairement à la production d'EDTA dont la teneur en carbone est provient de sources fossiles, le carbone source de GLDA est principalement biosourcé. Par conséquent, GLDA est le seul agent chélatant avec atomes de carbone « verts ».

La biodégradation de GLDA est initiée par les mono-oxygénases catalyser l'élimination des groupes carboxyméthyle. Selon la Société suédoise pour Nature Conservation GLDA est basé à 86% sur des matières premières naturelles. Il possède également de bonnes solubilités à pH faible et élevé. Plus de 60 % de L-GLDA se dégrade dans les 28 jours.

La stabilité thermique du GLDA est étonnamment élevée. Lorsqu'il est testé à la température supérieure à 573 K il n'a montré aucune décomposition significative. Cette propriété a été utilisée pour développer des systèmes de traitement de l'eau pour le fonctionnement des chaudières afin de réduire l'effet des Eau. Les tests ont également montré une solubilité jusqu'à 10 fois plus élevée du GLDA dans 25% de NaOH par rapport à l'EDTA et au NTA, il se caractérise également par excellente solubilité à faible pH [39,40].

I.9.b.4. acide éthylènediamine dimalonique EDDM

a) Définition de EDDM

L'EDDM, acide éthylènediamine dimalonique a fait l'objet d'une enquête par Schwarzenbach en 1973. EDDM a trois fonctions groupes dans la fonction chélate métallique. Cependant, il est stériquement impossible pour ces trois groupes à coordonner avec l'ion métallique formant deux anneaux chélatés. C'est parce que La stabilité des chélates métalliques de l'acide aminomalonique est inférieure à celle de l'iminodiacétique acide, qui peut agir

comme un ligand terdentate pour former deux cycles chélatés avec des ions métalliques. L'EDDM est un acide tétrabasique ayant six groupes donneurs, dont deux atomes d'azote basiques.

Cependant, il est considéré comme agissant comme un ligand quadridenté dans la formation de chélate métallique comme dans l'acide aminomalonique, et devrait présenter un comportement analogue à celui d'acide éthylènediacétique amine (EDDA) [41].

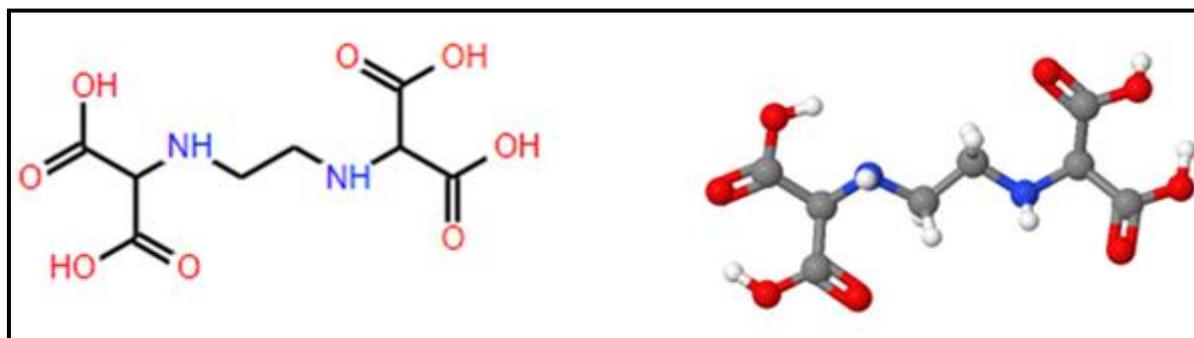
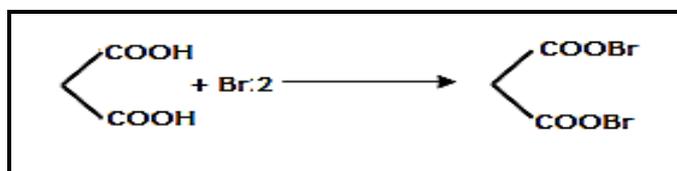


Figure I. 9: La structure chimique d'EDDM

b) Synthèse de l'EDDM [42].

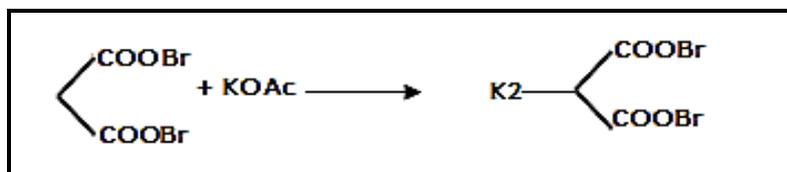
Étape 1 :

L'acide malonique et le brome sont mélangés pour donner du bromomalonate



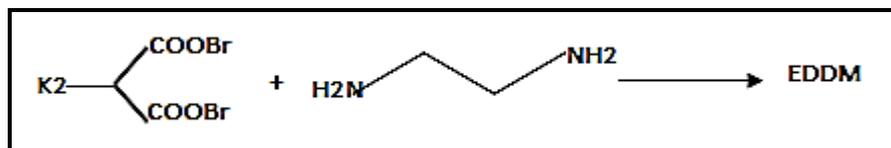
Étape 2 :

Le bromomalonate, est mélangé avec une solution saturée de KOAc pour donner du dipotassiumbromomalonate.



Étape 3 :

Le bromo malonate de dipotassium obtenu est mélangé à de l'éthylènediamine pour permettre l'acide éthylènediamine-N,N'-dimalonique (23%).



c) Complexes métal-EDDM

Titration de l'EDDM, indique une formation de chélate relativement faible avec alcalino-terreux métaux mais forte interaction avec les métaux de transition [43]. Une étude théorique récente utilisant un L'approche semi-empirique a montré sa relative stabilité par rapport à celle des autres ligands sur l'hypothèse que les six centres de coordination du ligand se lient aux ions métalliques d'intérêts [41].

I.9.b.5. L'acide [S, S]-éthylènediamine-N,N'-diglutarique EDDG

a) Définition de EDDG

L'acide [S, S]-éthylènediamine-N,N'-diglutarique (EDDG), a chélateur connu dérivé de l'acide L-glutamique, a été montré avoir des propriétés chélatantes comparables à celles d'autres propriétés chélatantes connues chélateurs. S'intéresse de plus en plus au secteur industriel en tant que chélateur prometteur [44].

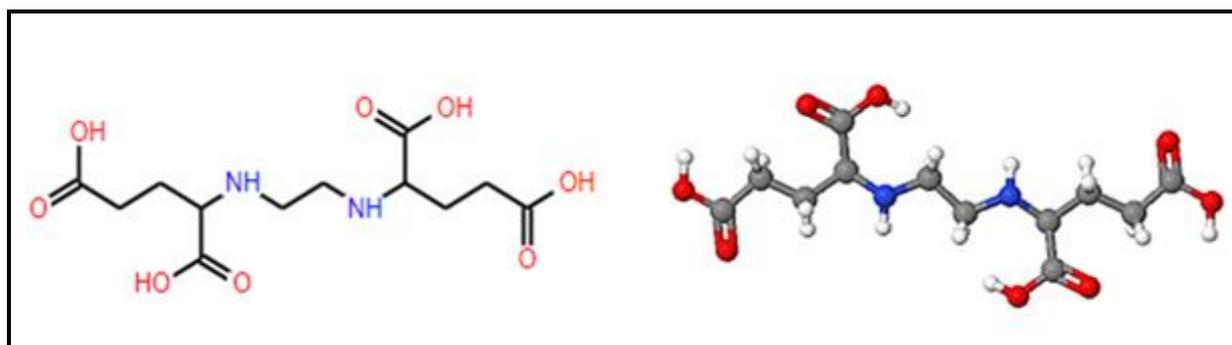


Figure I. 10: La structure chimique d'EDDG

b) Description du EDDG [45].

Tableau I. 4: Description de l'EDDG.

Numéro de catalogue	E917750
Nom chimique	- Acide (S, S)-N, N'-éthylènediglutamique
Synonymes	- Acide N, N'-1,2-éthanediylbis-L-glutamique; - Acide éthylènediamine-N,N'-diglutarique; EDDG ; - Acide L, LN, N'-éthylènediglutamique; N, N'-éthylènediaminebis (acide α -glutarique);
Numero CAS	- 34747-66-5
Formule moléculaire	- $C_{12}H_{20}N_2O_8$
Apparence	- Solide blanc
Point de fusion	- > 225°C (déc.)
Masse moléculaire	- 320.3
Stockage	- 4°C
Solubilité	- Base aqueuse (légèrement)
Catégorie	- Blocs de construction; Acides aminés;
Applications	- Un dérivé d'acide aminé biodégradable comme agent chélateur.

c) Propriétés d'EDDG

Les résultats ont montré que l'EDDG pouvait se lier efficacement à plusieurs ions métalliques dans une large plage de pH et était complètement biodégradé après environ 15 jours par boues non acclimatées. Pour confirmer sa biodégradabilité, une méthode de quantification précise basée sur la combinaison de la chromatographie liquide et de la spectrométrie de masse quadripolaire en tandem (LC-MS/MS) a été développée. Bonne linéarité de la réponse du détecteur a été trouvée pour EDDG à des concentrations allant de 0,15 à 1,2 mg/L.

Malgré les réactions secondaires qui peuvent survenir affectant la chélation capacité de l'EDDG avec différents ions métalliques à différents valeurs de pH, c'est toujours un agent chélatant efficace pour Cd^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} et Zn^{+2} dans un pH large et pour le Mn^{+2} dans une gamme alcaline plus étroite. EDDG s'est également révélé être un mauvais chélateur pour le Mg^{+2} et le Ca^{+2} dans toute la gamme de pH testée.

Par conséquent, ces les capacités de chélation, ainsi que sa biodégradabilité rend ce composé convient aux applications pour lesquelles le Ph doivent être ajustées près des valeurs neutres ou alcalines [44].

I.10. Lavage et rinçage des sols

Lavage et rinçage des sols Des techniques d'assainissement in situ et ex situ ont été étudiées (Lestan et al. 2008), et des agents chélateurs peuvent être appliqués dans les deux techniques. Les techniques in situ comprennent la phytoremédiation et le rinçage des sols. Les méthodes ex situ consistent généralement en un lavage des sols pour séparer les contaminants et l'utilisation d'agents chélateurs est moins perturbatrice pour les sols que le lavage à l'acide. Selon certains auteurs, les agents chélateurs doivent avoir une faible biodégradabilité pour permettre le recyclage et la réutilisation de la solution de lavage (Dermont et al. 2008 ; Lestan et al. 2008) [45].

I.11. Phytoremédiation assistée par un agent chélatant à libération lente

Pour résoudre le problème actuel du goulot d'étranglement que le taux de mobilisation rapide des sols les métaux lourds et les radionucléides par les agents chélatants ne correspondent pas au taux d'absorption par les plantes des ions métalliques biodisponibles dans le sol.

Des agents chélatants à libération lente ont été développés pour contrôler la vitesse de libération de l'agent chélatant afin d'éviter une augmentation soudaine dans le sol, les métaux lourds et les radionucléides biodisponibles qui dépassent la tolérance des végétaux et par conséquent provoquer une phytotoxicité.

Les mécanismes de l'agent chélatant à libération lente assisté par la phytoremédiation des sols contaminés par des métaux lourds ou des radionucléides est illustrée Comme le montre la figure **I.11**, l'agent chélatant en tant que matériau de base est enveloppé par matériau mural dégradable.

Après avoir été appliqué sur le sol, le matériau du mur sera progressivement se dégrader pendant ce temps, l'agent chélatant interne peut être libéré pour former des chélates avec du métal dans le sol, ce qui peut augmenter leur solubilité et donc faciliter l'absorption par les plantes des contaminants.

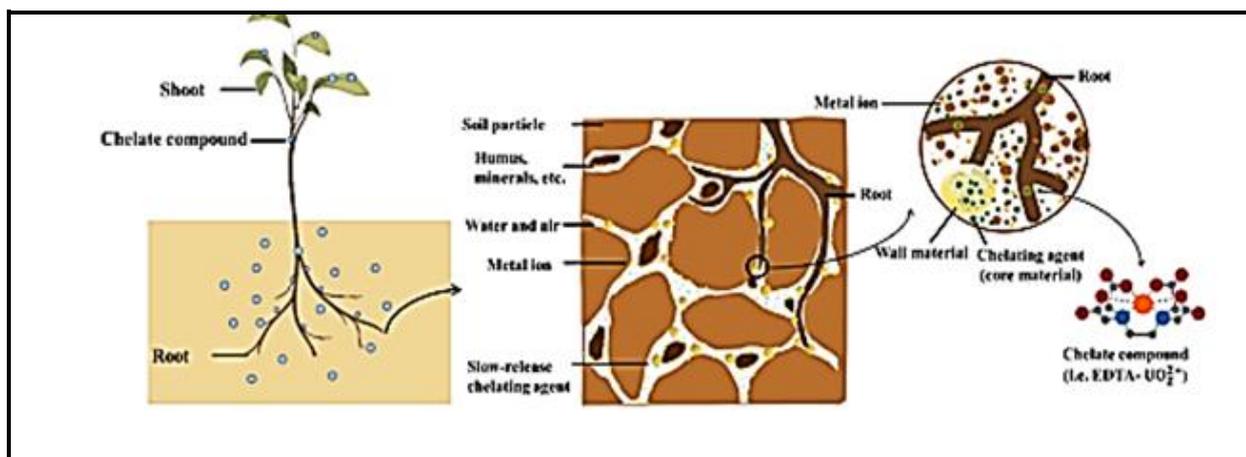


Figure I. 11: Mécanismes de phytoremédiation assistée par agent chélatant à libération lente des métaux lourds et sols contaminés par des radionucléides

Les agents chélatants à libération lente et les engrais à libération lente présentent des similitudes évidentes dans leurs comportements de libération lente. Basé sur les méthodes de préparation relativement matures Pour les engrais à libération lente, les agents chélatants à libération lente peuvent également être préparés en deux les principaux moyens, c'est-à-dire l'une des méthodes, consiste à synthétiser le support à libération lente, puis à utiliser la diffusion mécanisme d'importation d'agent chélatant dans le support sous forme liquide une autre méthode consiste à utiliser un agent chélatant solide granulaire comme matériau de base et un polymère organique ou des matériaux inorganiques sont choisis comme matériau de paroi pour encapsuler les particules d'agent chélatant a l'intérieur de l'agent chélatant à libération lente [13].

I.12. Risques environnementaux

Les agents chélatants peuvent rapidement augmenter la mobilité des métaux lourds et des radionucléides du sol par chélation une fois appliquée sur le sol. Cependant, au cours de la courte période de mobilisation rapide des métaux lourds et des radionucléides du sol, les plantes peuvent seulement être en mesure de absorber une faible proportion des ions métalliques mobilisés dans le sol, tandis que le reste une grande quantité d'ions métalliques mobilisés existe dans le sol et peut causer une contamination à sol souterrain et eaux souterraines par lessivage [10].

En outre, un rejet à court terme de métaux lourds et de radionucléides biodisponibles et importants dans le sol peut causer une phytotoxicité transitoire et, par conséquent, inhiber la croissance des plantes. Par exemple, Chen et coll. ont comparé la croissance des tournesols dans des sols traités avec EDDS, AC, et AO à haute (7,5 mmol/kg), moyenne (5 mmol/kg) et

faible (2,5 mmol/kg) taux . Ils ont constaté que tous les agents chélatants réduisaient la biomasse de tournesol, et qu'une plus grande a été notée dans les sols traités avec une dose plus élevée d'agents chélatants.

Tandis que Römken, et al., ont constaté que bien que l'EDTA ait augmenté les concentrations de biodisponible métaux lourds dans le sol, l'absorption de métaux lourds par les plantes n'a pas montré une augmentation tendance après l'application d'EDTA.

De plus, les agents chélatants peuvent influencer l'écosystème du sol en affectant le sol microbien métabolisme. Par exemple, d'autres agents chélatants (p. ex. EDTA et EDDS) peuvent :

- Affecter l'activité des microorganismes du sol, en particulier l'activité de la déshydrogénase et de la base la respiration . Lee et Sung ont constaté que l'EDTA inhibait l'activité microbienne chez les sols contaminés par des métaux.
- Les microorganismes du sol dépendent directement ou indirectement du sol des solutions pour absorber la nourriture et l'eau, et des concentrations accrues de métaux biodisponibles dans Les sols peuvent empoisonner les micro-organismes . Néanmoins, Cao, et al., ont constaté que biodégradable les agents chélatants (p. ex. EDDS et acide méthylglycinédiacétique (MGDA)) pourraient soulager le sol stress des métaux lourds et donc bénéficier à la communauté bactérienne dans le sol . Ainsi La variation des agents chélatants peut avoir des effets différents sur l'écosystème du sol [10].
- Une expérience d'incubation en pot dans des conditions naturelles (figure13) a été conçue pour étudier les effets de trois agents chélatants biodégradables , à savoir; l'isomère [S,S] du disuccinate d'éthylènediamine (EDDS), de l'acide citrique (CA) et de l'acide tétrasodique N,N-Bis(carboxyméthyl)-L-glutamate (GLDA), sur deux espèces végétales (Brassica juncea et Brassica rapa) en termes de croissance foliaire des plantes, de rendement en matière sèche et d'accumulation de métaux lourds (HM). Les deux espèces de plantes ont présenté une croissance réduite et des symptômes de phytotoxicité sous stress HM. L'application d'EDDS et d'AC a affecté la croissance foliaire des plantes, la production de biomasse et a conduit au développement de lésions chlorotiques sur les feuilles [46].

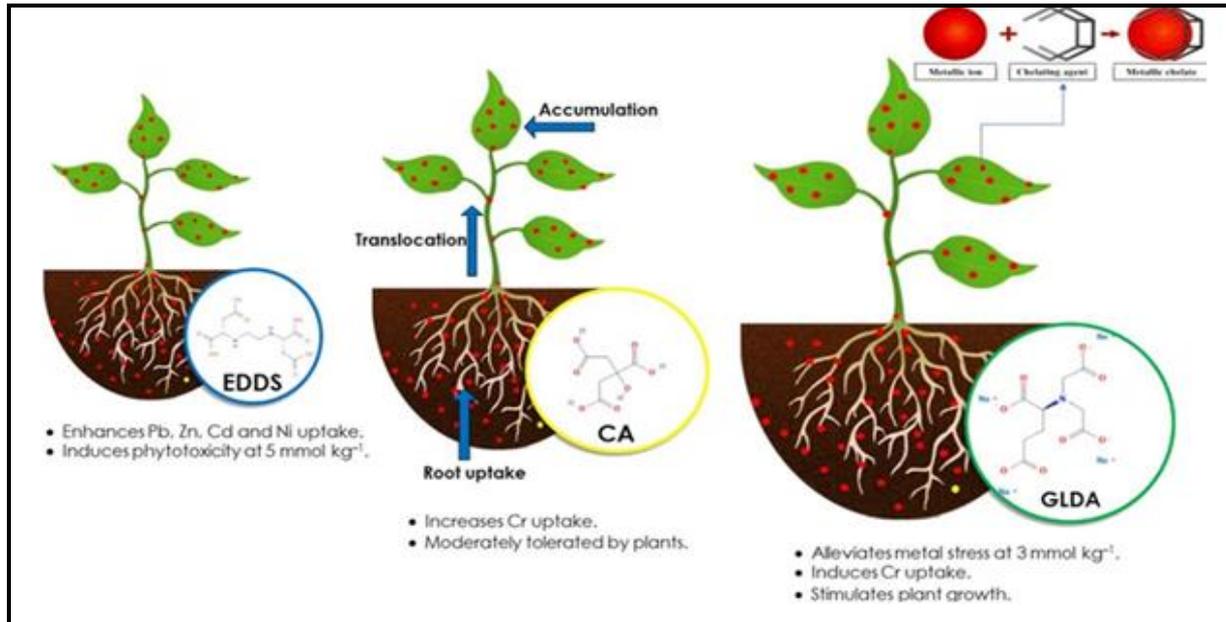


Figure I. 12: Une expérience d'incubation pour étudier les effets de trois agents chélatants biodégradables

I.13. Utilisations et applications des APC

L'utilisation croissante des agents complexants dans l'industrie est attribuable à une meilleure compréhension de leurs propriétés. Leur utilisation est bénéfique dans plusieurs secteurs industriels, que ce soit pour améliorer les processus existants, remplacer des produits plus dangereux ou coûteux, ou encore développer de nouvelles applications. Les agents complexants, de plus en plus diversifiés, incluent désormais des options biodégradables, ce qui accroît leur disponibilité. Leur utilisation est répandue dans divers domaines industriels, mais elle est particulièrement prépondérante dans les produits domestiques, le traitement de l'eau et l'industrie des pâtes et papiers [47].

Agents chélatants présents dans les détergents, utilisés à la fois pour la lessive ou vaisselle, sont fréquemment ajoutés à la composition pour ramollir eau en inactivant les ions Ca et Mg, qui sont les principaux des ions métalliques qui contribuent à la dureté. L'eau dure a des effets négatifs Effets sur les applications de nettoyage dus à la précipitation des minéraux qui s'accumulent dans les machines à laver ou dans d'autres Objets. Les composants chélatants inactivent les ions Ca et Mg par séquestration, les laissant solubles [46].

La recherche sur les agents complexants a débuté dans les années 1950 et s'est développée de manière constante depuis lors. Leur utilisation s'étend à divers domaines, y

compris la conservation des aliments pour maintenir leur saveur. La figure I.4, adaptée d'une étude antérieure de Chauhan et al. (2015), illustre la croissance cumulative des publications sur les agents complexants jusqu'en juillet 2014, recensées dans divers secteurs tels que les réactions chimiques, la détoxification des métaux en médecine, l'extraction des métaux dans l'eau, l'impact environnemental des agents complexants, la décontamination des sols, l'extraction des métaux des plantes et des déchets industriels.

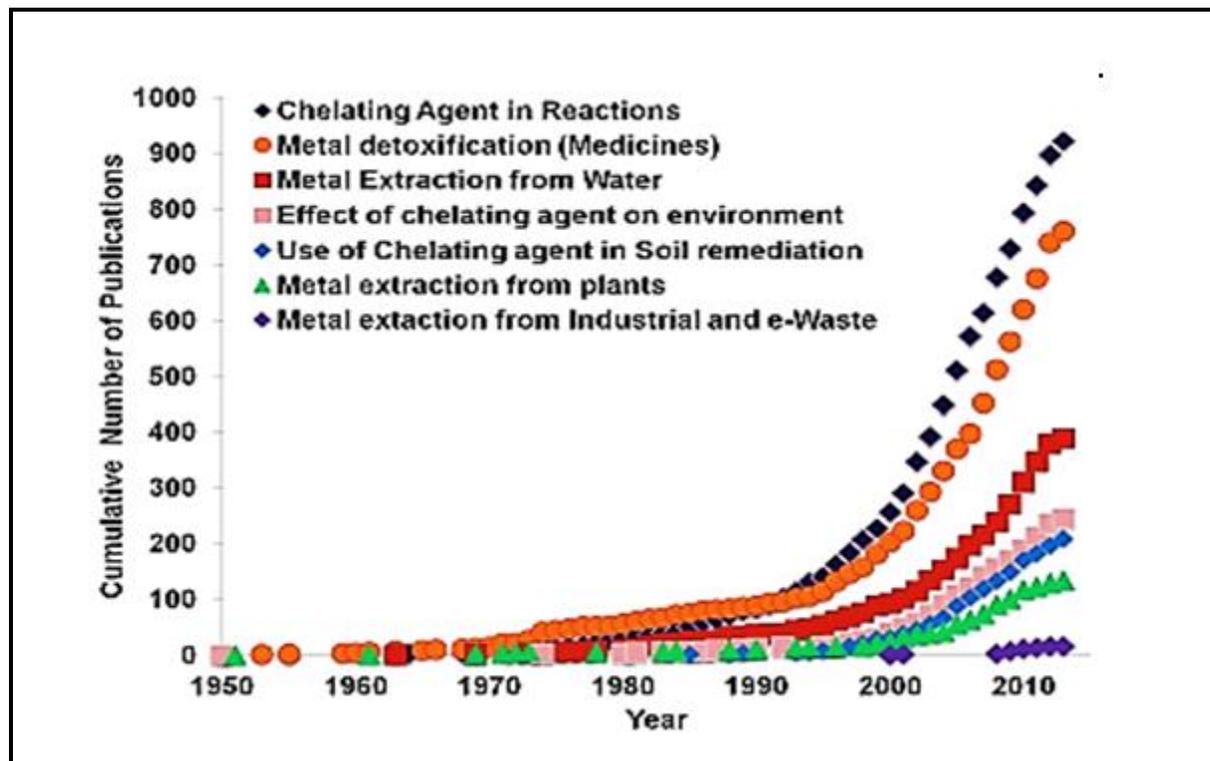


Figure I. 13: Nombre cumulatif de publications sur l'utilisation des agents complexants (modifiée de Chauhan et al, 2015)

La figure I-14, basée sur une étude antérieure de Chauhan et al. (2015), illustre les divers domaines de recherche associés aux agents complexants. Ces derniers sont utilisés dans de nombreux contextes, tous visant généralement à former des complexes solubles dans l'eau. Que ce soit pour l'accumulation ou l'élimination des métaux, ou encore pour le détartrage du calcium, les applications des agents complexants sont vastes et variées. Il existe un intérêt croissant pour des agents complexants biodégradables et non toxiques afin de prévenir toute nuisance environnementale liée aux eaux contenant ces agents. Cette section de la revue de littérature présente quelques applications où les agents complexants interagissent avec la matière minérale, sélectionnées pour leur pertinence dans le domaine. [6].

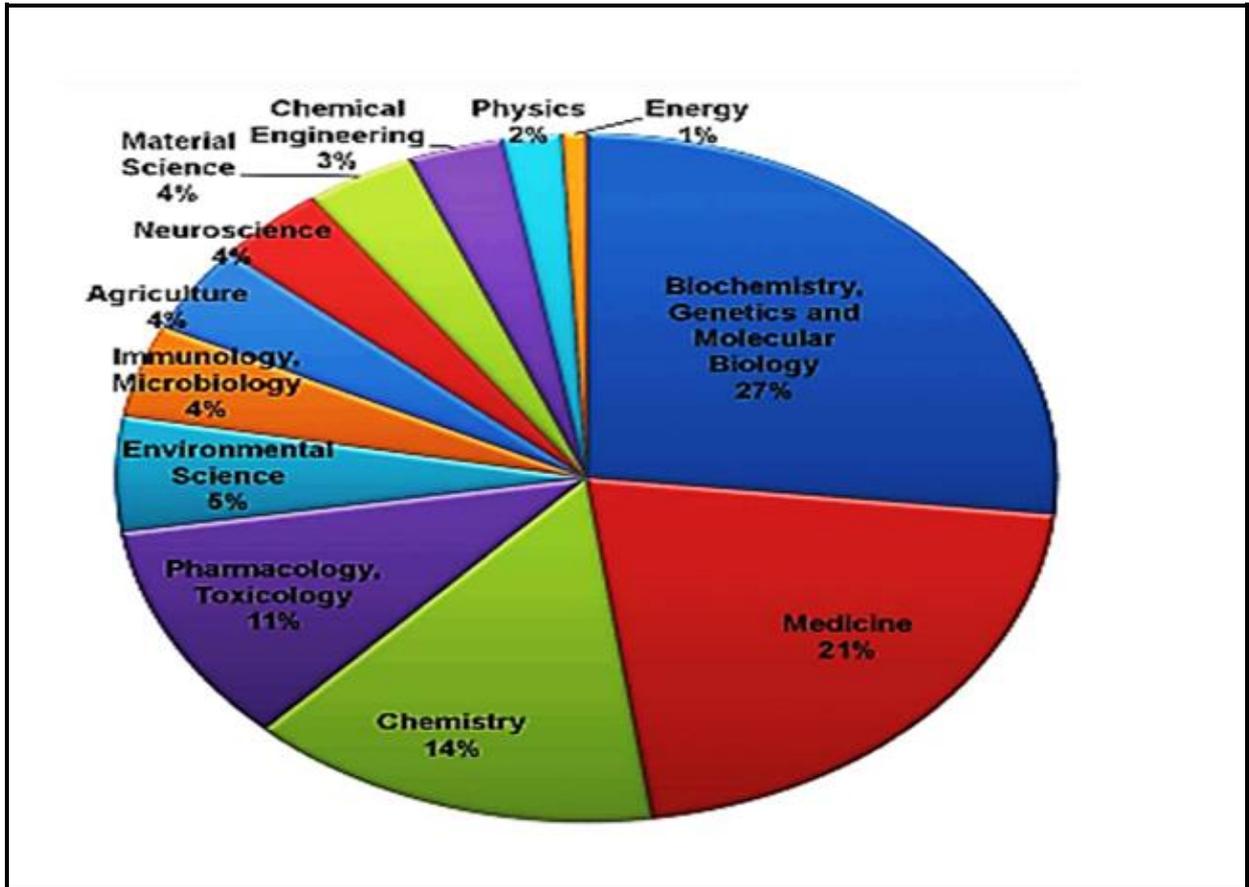


Figure I. 14: Principaux domaines de recherche en termes de nombre de recherches
Publications sur les «agents chélatants »

Références

- [1] M.V; Dinu, Humelnicu, I;Ghiorghita, C.A; Humelnicu, D. Aminopolycarboxylic Acids-Functionalized Chitosan-Based Composite Cryogels as Valuable Heavy Metal Ions Sorbents: Fixed-Bed Column Studies and Theoretical Analysis. **2022**, 8, 221,
- [2] T. Knepper,P.Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, **2003**, 22(10), 708-724.
- [3] B. Ana ,L; Mónica C; Alexandre. M.R ; Vitor ,V. C;Maria ,J. B ; Maria ,T. B; Maria, J .M ; Helena M. V. M. Soares , Paulo ,C ,L & Maria A. M. Reis. Ethylenediamine-N,N'-diglutamic acid (EDDG) as a promising biodegradable chelator: Quantification, complexation and biodegradation, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*.**2011**,6,553-559.
- [4] H, Helena,.Studies on metal complex formation of environmentally friendly aminopolycarboxylate chelating agents , Laboratory of Inorganic Chemistry Department of Chemistry, Faculty of Science ,University of Helsinki Finland Helsinki ,**2008**.
- [5] G; Anderegg. Arnaud-Neu. F; Delgado. R; Felcman. J; Popov, K. "Critical evaluation of stability constants of métal complexes of complexones for biomedical and environmental applications*(IUPACTechnical Report)". *Pure Appl. Chem.* **2005**,77(8):1445–1495.
- [6] M. Lévesque,M. Développement d'une méthode de prédiction cinétique du drainage neutre contaminé avec agent complexant: application au projet minier black rock ,Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal. PolyPublie. **2016** .
- [7] R ; Delphine. D, Philippe . Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materia Nova, Université de Mons-Hainaut, Place du Parc, 20, 7000 Mons. Les (bios) polymères biodégradables : l'enjeu de demain, *Chimie des matières renouvelables*.
- [8] R. Hancock,D; Marsicano, F. *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* **1976**,1096-1098.
- [9] G. Morgan,T; Drew, H. D. K. *J. Chem. Soc.*, **1920**,117, 1456-1465.
- [10] C. Bell, F. *Principles and applications of metal chelation*; Oxford Chemistry Series; Clarendon Press: Oxford, **1977**,149.
- [11] F, Hartley. R; Burgess, C; Alcock, R. *Solution equilibria*; Ellis Horwood publishers: Chichester, **1980**, 361,.
- [12] R. Hancock,D; Marsicano, F. *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* **1976**,1096-1098.

- [13] Y; You, Dou, J; Xue, Y; Jin, N; Yang, K. Chelating Agents in Assisting Phytoremediation of Uranium-Contaminated Soils: A Review. Sustainability. **2022**, 14, 6379.
- [14] A; Jan. Guido .C; Ole. A. Chelation Therapy in the Treatment of Metal Intoxication Copyright c 2016 Elsevier Inc. All rights reserved. **2007**.
- [15] R. Pearson, G., *Inorganic Chemistry*, Chapman Hall, London, **1994**.
- [16] K. Dorota, application of a new generation of complexing agents in removal of heavy metal ions from different wastes Environ Sci Pollut Res **2013** 20:5939–5949.
- [17] L. Pettit, D; Powell, K.J. The IUPAC Stability Constants Database, Academic Software and IUPAC, Otley, U.K. ver. **2001**, 5.7.
- [18] G. Anderegg. "Critical survey of stability constants of NTA complexes". Pure Appl. Chem, Par R.G. r, Szentpaly L.V., Liu S., Am J. Chem. Soc. **1999**, 19, 122.
- [19] J.A. Neal, NJ. Rose "Ligands stéréospécifiques et leurs complexes I. Un complexe de cobalt (III) d'acide éthylènediaminedisuccinique". Chimie inorganique. **1968**, 7(11) 2405-2412.
- [20] J. Seetz, . Bound by biodegradability, Soap, Perfumery and Cosmetics, **2008**, 4, 75-76.
- [21] D ; Lachkar .Y, Les conservateurs en ophtalmologie, Librairie Médicale Théa, **2014**.
- [22] B. Nowack. Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents. Environ Sci Technol 2002, 36, 4009–4016.
- [23] B. Nowak. VanBriesen. JM. Chelating agents in the environment. In: Nowack B, VanBriesen JM (ed.) Biogeochemistry of chelating agents. ACS Symposium Series, Washington DC, **2005**, 1-18.
- [24] M, Sillanpää. Oikari. A. Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using microtox bioassay. Chemosphere **1996**, 32, 1485–1497.
- [25] K-Sham « Strutinsky's shell-correction method in the extended scheme: application to the ionization potential, electron affinity, electronegativity and chemical hardness of atoms », **2007**, 159–177
- [26] J. Ten Cate .M; Larsen M.J; Pearce E.I.F; Fejerskov .O, Dental Caries : The Disease and its Clinical Management, Blackwell Munksgaard, 2e éd., **2008** , p.616,
- [27] A. Neall. Rose .N. 1, *Inorganic Chemistry*, **1968**. 7(11), 2405.
- [28] K, Dorota. Poland Chelating Agents of a New Generation as an Alternative to Conventional Chelators for Heavy Metal Ions Removal from Different Waste Water. Maria CurieSkłodowska University. **2013**.

- [29] J.A, Neal. ; Rose . NJ, "Ligands stéréospécifiques et leurs complexes I. Un complexe de cobalt (III)d'acide éthylènediaminedisuccinique". *Chimie inorganique*, **1968**,7,2405-2412. doi : 10.1021 / ic50069a043
- [30] Tandy. S; Ammann. A.; Schulin. R; Nowack .B, "Biodégradation et spéciation de l'acide SS-éthylènediaminedisuccinique résiduel (EDDS) dans la solution du sol laissée après le lavage du sol". *Pollution de l'environnement*. 2006, 142, 191-199.
doi : 10.1016 /j.envpol.(2005).10.013. PMID 16338042
- [31] Z ,Yuan.; VanBriesen .JM, "La Formation des Intermédiaires dans la Biodégradation de l'EDTA et du NTA". *Science de l'environnement.* 2006 ,23 (3): 533-544.
- [32] T.C.M.Yip; DCW. Tsang ; KTW. Ng; IMC Lo, "Interactions cinétiques de l'EDDS avec les sols:1.Résorption des métaux et compétition sous déficit EDDS". *Environ. Sci. Technol .* **2009** ,43 (3): 831-836.
doi : 10.1021 / es802030k . PMID 19245023.
- [33] T.C.M.Yip; DCW. Tsang; KTW. Ng; IMC Lo, "Modélisation empirique de l'extraction de métaux lourds par EDDS à partir de sols contaminés par un seul métal et plusieurs métaux". *Chemosphère .* **2009**, 74 (2): 301-307.
doi : 10.1016 j.chemosphere (2008) 09.006 . PMID 18851868 .
- [34] J; Schneider,Potthoff-Karl, B; Kud, A; Baur, R.; Oftring, A. & Greindl, T. Use of glycine-N,N-diacetic acid derivatives as biodegradable complexing agents for alkaline earth metal ions and heavy metal ions, United States Patent. **1999**, 6,008,176.
- [35] M, Trilon M liquid chelating agent – product guide of BASF Co. **2008**.
- [36] Jachula et collJachula, J; Kołodyńska, D; Hubicki, Z. (2011). Sorption of Cu(II) and Ni(II) ions in presence of novel chelating agent methylglycinediacetic acid by microporous ion exchangers and sorbents from aqueous solutions, *Central European Journal of Chemistry*, **2011**, 9, 52-65.
- [37] A; Carucci, A; Lai, T; La Colla, P. & Tamburini, E. Effect of biodegradable chelating agents on heavy metals phytoextraction with *Mirabilis jalapa* and on its associated bacteria, *European Journal of Soil Biology*, Vol. 43, pp. 200-206 Jachula, et coll., **2011**.
- [38] H. Hauthal, G. Suitanable detergents and cleaners. *Progress in ingredients, nanoparticles, analysis, environment, Tenside Surfactant Detergents*, **2009**. 46, 53- 62.
- [39] J. Seetz,. Bound by biodegradability, *Soap, Perfumery and Cosmetics*, **2008**,4, 75-76.

- [40] J. Seetz, & Stanitzek, T. GLDA: The new green chelating agent for detergents and cosmetics. SEPAWA Congress and European Detergents Conference Proceedings, **2008**, 17-22.15-17
- [41] A. Crouch.M; Polhuis. M, *Journal of Molecular Structure*. **2000**.530, 171.
- [42] E. Lindiwe .K, Separation and speciation of biodegradable complexes using capillary zone electrophoresis Dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy (Chemistry) at the Faculty of Science at the University of Stellenbosch, Republic of South Africa.December **2004**.
- [43] L; Wang. L; Murase. L, Bulletin of Chemical Society Japan. **1973**.46,844,
- [44] B. Ana.L ; Mónica C; Alexandre, M.R , Vitor ,V. C;Maria ,J. B ; Maria ,T. B; Maria, J .M ; Helena . M . V. M. Soares , Paulo ,C ,L & Maria A. M. Reis. Ethylenediamine-N,N'-diglutamic acid (EDDG) as a promising biodegradable chelator: Quantification, complexation and biodegradation, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, **2011**,46:6, 553-559, DOI: 10.1080/10934529.2011.562805
- .
- [45] S. Isabel, S. Pinto & Isabel F. F. Neto & Helena M. V. M. Soares - Biodegradable chelating agents for industrial, domestic, and agricultural applications—a review Environ Sci Pollut Res **2014** ,21:11893–11906.
10.1007/s11356-014-2592-6
- [46] Diarra, I; Kotra. K. K; Prasad, S. Assessment of biodegradable chelating agents in the phytoextraction of heavy metals from multi–metal contaminated soil, *Chemosphere*, **2020**.
DOI: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128483
- [47] A, Ringbom ,Les complexes en chimie analytique : comment choisir rationnellement les meilleures méthodes d'analyse complexométrique. Dunod, Paris. **1967**.

CHAPITRE II :

METHODE DE CHIMIE QUANTIQUE, MODELES ET INDICES DE REACTIVITE CHIMIQUE

Partie I: Approches utilisées en chimie quantique

II.1. Introduction

Les avancées technologiques ont permis les algorithmes et développer de nouvelles approches dans les méthodes numériques pour résoudre les équations de la mécanique quantique, il est désormais possible de calculer avec une grande précision les propriétés électroniques des systèmes moléculaires. Ces avancées ont permis d'obtenir des résultats numériques qui sont très comparables à ceux observés expérimentalement [1].

Il existe deux grandes approches théoriques en chimie quantique pour étudier les propriétés électroniques des systèmes chimiques. La première repose sur l'équation de Schrödinger, mais comme il n'y a pas de solutions analytiques directes pour cette équation, de multiples approximations sont utilisées pour résoudre ce problème en utilisant des méthodes numériques. En revanche, la seconde approche, appelée méthodes "semi empirique", se base sur l'application stricte des principes fondamentaux de la physique quantique, sans recourir à des approximations.

Les méthodes de chimie quantique sont des outils essentiels pour calculer la structure électronique de divers systèmes chimiques, tels que les atomes, les molécules, les ions, et même les surfaces solides. Elles reposent sur des algorithmes précis qui minimisent l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux, permettant ainsi de prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Ces calculs fournissent des fonctions d'onde qui peuvent être utilisées pour déterminer une gamme de propriétés électriques, magnétiques, et des indices de réactivité. En utilisant ces méthodes, les chercheurs peuvent à la fois interpréter les résultats expérimentaux existants et prédire des propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a encore été réalisée.

La DFT, ou Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, utilise la densité électronique comme variable principale, ce qui simplifie l'approche en caractérisant un système quel qu'il soit par une seule densité électronique. Cette méthode est remarquable pour sa praticité et sa rapidité, ce qui en fait un outil précieux pour l'étude de systèmes complexes. Ainsi, la DFT gagne en importance dans la littérature théorique en raison de sa capacité à traiter efficacement une variété de systèmes [2].

II.2. Equation de Schrödinger

Erwin Schrödinger, physicien autrichien, a formulé en 1925 l'équation qui porte son nom pour identifier la fonction d'onde d'un système. Cette équation décrit l'évolution au fil du temps t du système composé de N particules, chacune étant caractérisée par sa position r_1, r_2, \dots, r_n , et représentée par la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)$

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = -i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)}{\partial t} \quad (1)$$

La fonction d'onde d'un système quantique peut être décrite comme dépendant du temps grâce à l'équation de Schrödinger qui dépend de l'hamiltonien du système

Cette équation représente un défi majeur en raison de sa complexité, mais elle est cruciale pour comprendre l'évolution temporelle des systèmes quantiques. En simplifiant, elle peut être considérée comme similaire quantique de l'équation de Newton en mécanique classique. Pour un système isolé, tel qu'un atome ou une molécule, les forces en jeu ne dépendent que des coordonnées des particules et restent constantes dans le temps. Ainsi, les solutions de l'équation d'onde peuvent être exprimées de manière plus simple.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2)$$

La fonction $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ est associée à une énergie E , qui est déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Cela constitue une étape fondamentale pour comprendre et prédire le comportement des systèmes quantiques

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste à trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de l'hamiltonien H du système. Les fonctions d'onde Ψ_i , solutions de cette équation (3)

$$H = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2}_{[1]} - \underbrace{\sum_k^n \sum_k^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}}}_{[2]} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}}}_{[3]} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_{[4]}$$

$$+ \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

[5]

$$H = T_e + T_N + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (4)$$

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (5)$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_A^2

Le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons, le deuxième terme représente l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux, le troisième terme représente l'énergie de répulsion électrostatique entre les électrons, le quatrième terme représente l'énergie cinétique des noyaux, et enfin le cinquième terme représente l'énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

La fonction d'onde Ψ , utilisée pour résoudre l'équation (3), a été proposée en 1927 par Born-Oppenheimer qui ont suggéré de séparer la partie électronique de la partie nucléaire. Cette estimation est basée sur la grande variation de vitesse de déplacement entre les électrons et les noyaux, les électrons se déplaçant beaucoup plus rapidement que les noyaux en raison de leur masse plus faible. Par conséquent, les électrons ajustent leur configuration presque instantanément en réponse à tout changement de la position des noyaux [3].

Un champ nucléaire est créé par des noyaux immobiles, ce qui permet de traiter les électrons comme s'ils se déplaçaient dans un potentiel nucléaire statique.

Dans cette optique, il est envisageable de décomposer l'équation de Schrödinger en une partie nucléaire et une partie électronique.

En conséquence, l'équation de Schrödinger peut être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. La fonction d'onde nucléaire est déterminée uniquement par les coordonnées des noyaux, tandis que la fonction d'onde électronique est calculée en tenant compte d'une position donnée des noyaux et de paramètres liés avec les coordonnées.

$$\psi(r, R) = \psi_R(r) \cdot \phi(R) \quad (6)$$

En utilisant les unités atomiques, on peut écrire l'Hamiltonien H comme suit :

$$H = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (7)$$

On peut introduire un opérateur électronique $H_e(r; R)$ de la manière suivante :

$$H_e(r, R) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (8)$$

En utilisant l'équation de Schrödinger et en faisant quelques approximations, on peut démontrer que :

$$H_e(r, R) \psi_e(r, R) = \varepsilon(R) \psi_e(r, R) \quad (9)$$

En résolvant l'équation (9) pour différentes positions des noyaux, on peut obtenir une fonction dépendante de R :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (10)$$

Selon Born-Oppenheimer, les atomes se déplacent en suivant une équation de Schrödinger, où le potentiel est déterminé en fonction de l'énergie électronique mesurée selon l'équation (9).

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \phi(R) = E_N \phi(R) \quad (11)$$

L'Hamiltonien dans cette approximation se concentre uniquement sur les composantes électroniques, en négligeant les déplacements des noyaux

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \nabla_k^2 + \sum_{k=1}^n \sum_{l>k}^n \frac{1}{r_{kl}} \quad (12)$$

En ce qui concerne la fonction Ψ , il y a une difficulté supplémentaire pour le traitement en raison de la distinction entre les deux premiers termes, qui sont mono électroniques.

II.4. L'approximation orbitalaire

La séparation des n électrons est obtenue en développant la fonction $\Psi(1, 2, \dots, n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, selon l'approche orbitale introduite par Hartree en 1928.

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \prod_{i=1}^n \Phi_i(i) \quad (13)$$

Où l'indice "i" désigne l'orbitale "i"

La présente situation une approximation naturelle du modèle de particules indépendantes où chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les autres électrons et la densité électronique moyenne des autres électrons.

De cette façon, la fonction d'onde électronique est constituée d'une composante spatiale, connue sous le nom d'orbitale, et d'une composante de spin. Cette fonction est désignée comme une spinorbitale et peut être formulée de la manière suivante :

$$\Phi(r, s) = \chi(r)\eta(s) \quad (14)$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Si l'on considère un système avec $2n$ électrons, la fonction d'onde polyélectronique Ψ peut être exprimée de manière simple comme un produit de spin-orbitales normalisées :

$$\psi = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\dots\phi_{2n}(2n) \quad (15)$$

L'équation ci-dessus ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli [5]. Pauli a prouvé que les fermions (particules à spin demi), ont besoin d'un spin-orbitale qui est antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

$$\psi(1,2, \dots, i, j \dots n) = -\psi(1,2, \dots, j, i \dots n) \quad (16)$$

Dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, chaque électron *i* est assigné à sa propre spinorbitale *i*, ne respectant ainsi pas le principe d'exclusion de Pauli. Pour remédier à cela, Hartree et Fock ont démontré que le principe d'exclusion de Pauli est préservé en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant composé de *n* spinorbitales distinctes. Cette approche est connue sous le nom de "déterminant de Slater"

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots \dots x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots \dots & \phi_{2n}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots \dots & \phi_{2n}(x_2) \\ \phi_1(x_n) & \phi_2(x_n) & \dots \dots & \phi_{2n}(x_n) \end{vmatrix} \quad (17)$$

Dans cette équation, les variables *x_i* peuvent représenter les coordonnées d'espace et de spin. On note le facteur de normalisation, où *n* est égale le nombre total d'électrons.

L'échange de deux électrons correspond à une permutation de deux lignes (ou de deux colonnes) conformément au principe de Pauli, entraînant un changement de signe du déterminant. De plus, les spin-orbitales Φ_i doivent être mutuellement distinctes, sinon le déterminant (17) s'annule. Ainsi, le défi réside dans la recherche des meilleures spin-orbitales qui minimisent l'énergie du système, conformément au principe de variation. Cette optimisation est réalisée en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

II.5. La méthode Hartree Fock

L'énergie effective des électrons peut être déterminée en utilisant la méthode de variation en utilisant le Hamiltonien défini dans l'équation (12) et la fonction d'onde standard définie dans l'équation (17). Cette méthode implique de rechercher la meilleure fonction d'onde en minimisant l'énergie effective des électrons par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. Les équations de Hartree-Fock, développées simultanément et

indépendamment par Fock et Slater, sont utilisées dans cette approche. Pour les systèmes à couches fermées, où il n'y a pas d'électrons célibataires, les équations se simplifient en ne considérant que les orbitales spatiales ϕ . Le spin des électrons est pris en compte uniquement lors du remplissage des orbitales, où deux électrons sont placés dans chaque orbitale spatiale selon le principe d'exclusion de Pauli.

$$F_i(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (18)$$

Dans cette formulation, l'orbitale i représente l'énergie d'électron ε_i , tandis que F_i désigne l'opérateur de Fock défini comme suit :

$$F_i = h(1) + \sum [j_j(1) - K_j(1)] \quad (19)$$

L'équation (19) utilise le terme $h(1)$ pour désigner l'opérateur agissant sur un électron.

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (20)$$

L'opérateur coulombien est représenté par l'opérateur **J** et l'opérateur bi-electronique.

$$j_{ij} = \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(1)\phi_j(2) \partial\tau_{12} \quad (21)$$

Ou K_{ij} qui est l'opérateur d'échange correspondant à l'intégrale d'échange suivante :

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(2)\phi_j(1) \partial\tau_{12} \quad (22)$$

La version classique de l'intégrale de Coulomb est interprétée, tandis que l'intégrale d'échange est le résultat de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Ces intégrales décrivent les interactions entre les électrons. Pour les couches fermées, l'énergie électronique totale est obtenue en faisant la somme sur toutes les orbitales occupées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (23)$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un ensemble d'équations intégral-différentielles couplées qui nécessitent une résolution itérative. Leur couplage est évident car les intégrales J_{ij} et K_{ij} dépendent des orbitales ϕ_i et ϕ_j . Ainsi, pour déterminer $F_i(1)$ dans l'équation (19), il est nécessaire de connaître les résultats pour les autres orbitales ϕ_j . Pour résoudre ces équations, un ensemble initial d'orbitales est sélectionné, puis l'opérateur de Fock est construit et l'équation (18) est résolue pour obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est appelée méthode du champ auto-cohérent, car les itérations se poursuivent jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron reste. Ces équations peuvent être interprétées comme des équations de Schrödinger pour les électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, où les valeurs propres sont les énergies monoélectroniques et bioélectroniques associées aux fonctions propres, les orbitales de spin.

les orbitales atomiques des atomes ont été obtenues en résolvant l'équation (18) de manière exploitant numérique, on exploitant la symétrie sphérique. Cela permet d'obtenir une représentation précise des orbitales électroniques dans les atomes.

II.6. L'approximation LCAO

Mulliken a introduit l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) en 1941[7], en utilisant un ensemble restreint d'orbitales atomiques (OA) comme base pour développer les orbitales moléculaires (OM). En appliquant cette approche aux équations de Hartree-Fock pour les molécules, Hall et, de manière indépendante, Roothaan ont démontré que l'utilisation d'un ensemble prédéfini de fonctions spatiales permet de convertir les équations intégral-différentielles en un système d'équations algébriques. La résolution efficace de ces nouvelles équations, appelées équations de Hartree-Fock-Roothaan, peut être effectuée en utilisant la méthode traditionnelle des matrices [8].

Pour un système contenant n électrons et présentant des couches fermées, avec un ensemble de m orbitales atomiques ($\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho$) comme base, les orbitales moléculaires $\phi_i(r)$ peuvent être représentées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales atomiques monoélectroniques

$$\Psi_{OM} = \sum C_i \Psi_i \quad (23)$$

Les coefficients $C_{\mu i}$ indiquent les contributions des orbitales atomiques μ à la formation des orbitales moléculaires i . Ces orbitales sont construites à partir de fonctions de base,

généralement des orbitales atomiques centrées sur les atomes, d'où leur appellation. En minimisant l'énergie électronique, ces coefficients sont ajustés afin d'obtenir la meilleure représentation du système. Les orbitales atomiques utilisées comme base dans cette expansion sont sélectionnées comme le "Basis Set" pour la description du système moléculaire.

II.7. Les approches post Hartree-Fock

Dans le cas d'une base de fonctions infinie, l'énergie Roothaan correspond à l'énergie Hartree-Fock. L'objectif de la théorie Hartree-Fock est de minimiser cette énergie, qui est appelée limite Hartree-Fock (E_{HF}). Toutefois, cette théorie repose sur une approximation car elle ne prend pas en compte l'énergie de corrélation des électrons (E_{corr}), qui correspond à la différence entre l'énergie exacte E et celle calculée en utilisant la méthode Hartree-Fock avec une base complète.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (24)$$

L'intégration des corrélations électroniques dans les méthodes post-Hartree-Fock, telles que l'interaction de configuration (CI), est réalisée de manière efficace [10, 11] Toutefois, elles sont très exigeantes en termes de temps et de puissance de calcul, ce qui les rend inadaptées aux systèmes de petite taille..

Toutefois, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) propose un compromis intéressant : Elle explique la corrélation électronique de manière simplifiée d'un point de vue méthodologique, tout en étant relativement économique en termes de calculs [10, 11].

II.8. Fonctions de bases atomiques utilisées

Pour représenter les orbitales moléculaires, trois catégories de bases de fonctions sont fréquemment utilisées :

- Les fonctions de Slater, souvent désignées sous le nom de STO (Slater Type Orbital).
- Les fonctions gaussiennes, connues sous le nom de GTO [12].
- les bases typiques de qualité telles que les bases double zêta (DZ) ou triple zêta (TZ).

II. 8. 1 Fonction de polarisation

Les orbitales représentent les orbitales vides de l'atome lorsqu'il est dans son état fondamental. Le type des éléments pour l'atome d'hydrogène est généralement p ou d, tandis que pour les atomes de la deuxième période, ils peuvent être de type d, f ou g. Leur inclusion a pour objectif d'augmenter la souplesse de la base utilisée et de prendre en compte les déformations des orbitales atomiques de valence lors de la formation de la molécule.

II.8. 2 Fonction diffuses

En II est possible d'inclure des orbitales diffuses, qui ont généralement un exposant faible, et qui peuvent s'étendre dans la région diffuse éloignée du noyau. Ces fonctions sont conçues pour optimiser cette capacité de recouvrement. Les nombres quantiques ℓ qu'elles partagent sont identiques à ceux des orbitales de valence des atomes considérés.

II.9. la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se différencie des méthodes ab initio précédentes en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme base d'analyse plutôt que les fonctions d'onde multiélectroniques. La DFT repose sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn[13]. Le premier théorème énonce que l'énergie totale d'un système dans son état fondamental ne dépend que de sa densité électronique $\rho(r)$, ce qui en fait une fonctionnelle de cette densité. Ainsi, la densité électronique, qui est déterminée par le nombre d'électrons et le potentiel $v(r)$ induit par les noyaux sur les électrons, peut décrire la fonction d'onde ainsi que les propriétés moléculaires, telles que l'énergie. Le deuxième théorème est l'équivalent du principe variationnel appliqué à la densité.

Une méthode a été proposée par Kohn et Sham et [14] pour obtenir la densité et l'énergie d'un système. Pour un système donné, l'énergie électronique de l'état fondamental d'un potentiel externe $v(r)$ est composée de plusieurs termes :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r)V(r)dr + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (25)$$

- Le terme $T[\rho(r)]$ désigne l'énergie cinétique d'un système.
- Les deux termes suivants caractérisent l'énergie d'attraction entre les noyaux et les électrons, ainsi que l'énergie de répulsion entre les paires d'électrons.

- Le dernier terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation, incluant les contributions d'échange et de corrélation.

En appliquant le principe variationnel et en considérant que $E[\rho(\mathbf{r})]$ doit être stationnaire sous une légère variation de la densité électronique, tout en respectant la condition de normalisation, on aboutit à des équations auto-cohérentes similaires aux équations de Hartree-Fock. Ces équations sont appelées les équations de Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v(\mathbf{r}) + v_{es}[\rho(\mathbf{r})] + v[\rho(\mathbf{r})] \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (26)$$

Les équations de Kohn-Sham seraient exactes si nous connaissions le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} . Par conséquent, l'exactitude de la méthode dépend largement du choix des fonctionnelles $E_{xc}[P(\mathbf{r})]$.

II.9.1. Approximation de la densité locale LDA

Hohenberg et Kohn ont démontré que lorsque la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ varie de manière extrêmement lente dans l'espace, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} peut être exprimée de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (27)$$

L'énergie d'échange-corrélation par électron ε_{xc} peut être décomposée en la somme de deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (28)$$

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (29)$$

La fonction de corrélation $\varepsilon_c(\mathbf{r})$ est définie selon l'approche de Vosko, Wilk et Nusair (VWN), comme stipulé dans la référence [15].

II.9.1.a. Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA)

Elles sont formulées comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[(\rho)] = \int (\rho, \nabla \rho) \overrightarrow{dr} \quad (30)$$

Divers types de fonctionnelles non locales sont disponibles : la fonctionnelle (B88) [16], la fonctionnelle [17], et la fonctionnelle de corrélation LYP [18].

II.9.1.b. Fonctionnelle hybride B3LYP

Elles sont formulées comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + a E_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + C\Delta E_c^{GGA} \quad (31)$$

Les trois paramètres d'ajustement de la fonctionnelle B3LYP sont les suivants [19]:

$$a_0 = 0.20 ; a_x = 0.72 ; a_c = 0.81$$

II.10. Analyses de population

Plusieurs méthodes d'analyse des populations électroniques sont disponibles, se différenciant par leur manière de répartir les électrons entre les sites d'une molécule. Parmi ces méthodes, l'analyse de Mulliken est largement répandue en chimie quantique

A. Analyse de Mulliken

Dans le contexte de l'analyse de population de Mulliken[20], la charge atomique nette q_k de l'atome K avec un numéro atomique Z_k est définie comme suit :

$$q_K = Z_K - N_K \quad (32)$$

N_k : La population totale de l'atome K.

$$N_K = \sum r_k N_r \quad (33)$$

N_r : représente la charge totale sur l'orbital atomique χ_r de l'atome K.

$$N_r = n_r + \frac{1}{2} \sum n_{r-s} \quad (34)$$

B. Analyse NPA

Une amélioration significative des méthodes d'analyse basées sur la projection de la densité sur une base d'orbitales a été réalisée par Reed, Weinstock et Weinhold[21]. Leur analyse vise à sommer les degrés d'occupation des NAO, éliminant ainsi les recouvrements entre les orbitales atomiques de différents atomes et, par conséquent, les populations attribuées à ces recouvrements [22].

C- Analyse de population des charges dérivantes du potentiel électrostatique

La méthode d'analyse de population des charges dérivantes du potentiel électrostatique (MK) détermine les charges à partir du potentiel électrostatique, qui représente l'énergie électrostatique entre la distribution des charges statiques ρ d'un système atomique ou moléculaire et une charge positive unitaire localisée au point r . Le potentiel électrostatique $V(r)$ produit au point r par les électrons et les noyaux du système est exprimé par une équation spécifique. [23].

$$V(r) = \sum_A Z_A / |R_A - r_A| - \int \rho(r) \hat{d}r / |r - r| \quad (35)$$

Partie II : Modèles et indices de réactivité chimique

II.1. Modèles de la réactivité chimique

II.1.1. Principe HSAB

En 1963, Pearson a avancé une classification des acides et des bases en quatre groupes distincts [24,25].

- Les acides durs, caractérisés par leur petite taille, leur forte charge positive et leur faible polarisabilité.
- Les acides mous, caractérisés par leur grande taille, leur faible charge positive et leur forte polarisabilité.
- Les bases dures, représentant les nucléophiles peu polarisables.
- Les bases molles, représentant les nucléophiles très polarisables.

II .1.2. Modèle théorique basé sur la théorie des orbitales moléculaires frontières

A- Théorie des orbitales frontières

La théorie des orbitales frontières a été un outil précieux pour comprendre la réactivité chimique, mais elle a également rencontré des limites dans de nombreux cas [27]. Élaborée dans les années 1950 par K. Fukui pour rendre compte de la régiosélectivité observée dans les réactions impliquant des composés aromatiques, cette théorie a été étendue par la suite à tous les systèmes π , puis aux systèmes σ .

B- Les coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales frontières

deux densités électroniques frontières ont été définies [28,29] :

$$f_r^{(N)} = 2(C_r^{(LUMO)})^2 \quad (37)$$

$$f_r^{(g)} = 2(C_r^{(HOMO)})^2 \quad (36)$$

Les coefficients $c_r^{(LUMO)}$ et $c_r^{(HOMO)}$ représentent respectivement la contribution de la reme orbitale atomique dans la LUMO et dans la HOMO

II. 1.3. Modèle théorique basé sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité

Parallèlement à la **DFT** fondamentale, une seconde branche a émergé à partir des années 1980, visant à fournir un cadre théorique précis pour des concepts souvent mal définis en matière de réactivité chimique. Ce domaine, appelé le modèle de "DFT conceptuelle" selon R. G. Parr [30], a été considéré comme le plus fructueux et reste le plus prometteur [31]. Il a généré de nombreux concepts chimiques tels que le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilicité, et d'autres encore.

II.1-3-1- Descripteurs globaux

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

Cette contrainte est introduite dans la méthode de variations via la méthode des multiplicateurs de Lagrange, conduisant à la condition variation elle suivante :

$$\delta[E - \mu\rho] = 0 \quad (38)$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange

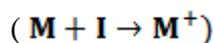
$$V(r) + \frac{\partial F}{\partial \rho} = \mu \quad (39)$$

$V(r)$ désigne le potentiel externe engendré par les noyaux atomiques, tandis que FHK représente la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, qui intègre les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et les répulsions électron-électron [32].

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_r = -\chi \quad (40)$$

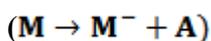
Ou χ est l'électronégativité.

- **Potentiel d'ionisation I** : représente l'énergie requise pour enlever un électron d'un système, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre au cation



$$I = E(N - 1) - E(N) \quad (41)$$

- **Affinité électronique A** : représente l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capture un électron, c'est-à-dire l'énergie associée au passage d'un système neutre à un anion



$$A = E(N) - E(N + 1) \quad (42)$$

B- La dureté chimique(η) et la mollesse globale(S)

La première dérivée partielle du potentiel chimique μ par rapport au nombre d'électrons N , qui représente le nombre total d'électrons, est définie comme la dureté globale η du système [33].

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (43)$$

En utilisant l'approximation des différences finies sur l'équation (43), on obtient une expression approchée de la dureté :

$$\eta = I - A \quad (44)$$

L'expression approximative de la dureté est donnée par [34,35] :

$$\mu = (\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO})/2 \quad (45)$$

$$\eta = \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} \quad (46)$$

La mollesse globale S d'une molécule est définie comme l'inverse de sa dureté et représente une mesure de sa polarisabilité :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (47)$$

η et S peuvent être écrits comme suit [35]:

$$\eta = I - A \quad (48)$$

$$S = \frac{1}{I-A} \quad (49)$$

C- Indice d'électrophilie globale (ω)

L'indice d'électrophilicité ω est relié au potentiel chimique μ par la relation suivante [36] :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (50)$$

Cet indice mesure la capacité d'un électrophile à acquérir une charge électronique supplémentaire.

II.1.3.2. Descripteurs locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle

A- Indices de Fukui

La fonction de Fukui f_k , associée au site k d'une molécule, est définie comme suit :

$$f_k(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (51)$$

Yang et Mortier ont proposé une forme condensée pour les fonctions de Fukui dans une molécule contenant N électrons [37].

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad \text{attaque nucléophile} \quad (53a)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad \text{attaque électrophile} \quad (53b)$$

$$f_k^0 = (q_k(N+1) - q_k(N-1))/2 \quad \text{attaque radicalaire} \quad (53c)$$

- $q_k(N)$: population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.
- $q_k(N + 1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.
- $q_k(N - 1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

B- Molleses locales

mollesse locale S_K est définie par [38] :

$$S_K = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = S f_k \quad (54)$$

Les molleses locales condensées S_{k-}^+ peuvent être calculées facilement à partir des fonctions de Fukui condensées f_{k-}^+ e ainsi que de la mollesse globale S:

$$S_{k-}^- = S[q_k(N) - q_k(N - 1)] = S f_{k-}^- \quad (55)$$

$$S_{k-}^+ = S[q_k(N + 1) - q_k(N)] = S f_{k-}^+ \quad (56)$$

Où S est la mollesse globale, f_k est l'indice de Fukui.

B- Electrophile locale

L'indice du pouvoir électrophile local d'un site spécifique, déterminé par une équation, synthétise à la fois le pouvoir électrophile global du système et les variations de réactivité entre les différents sites.

$$\omega(\vec{r}) = \omega f(\vec{r}) \quad (57)$$

Ainsi, on peut définir les indices locaux de nucléophilie / électrophilie.

$$\omega^+(\vec{r}) = \omega f^+(\vec{r}) \quad (57a)$$

$$\omega^-(\vec{r}) = \omega f^-(\vec{r}) \quad (57b)$$

$$\omega^0(\vec{r}) = \omega f^0(\vec{r}) \quad (57c)$$

D- Nucléophile locale

Le site le plus nucléophile peut être facilement identifié par l'indice de la nucléophilie locale N_k [53]; défini comme le produit de l'indice de nucléophilie globale N et l'indice de Fukui nucléophilique f_k^- .

L'indice de la nucléophilie locale N_k [53] est un outil permettant d'identifier aisément le site le plus nucléophile. Il est défini comme suit :

$$N_k = N f_k^- \quad (58)$$

Avec $N = \sum N_k$

II. 1.3.3.Descripteurs duals

Le DD $\Delta f(r)$, introduit par Morell [54,55] mesure comment la dureté absolue change avec un changement de potentiel externe. En règle générale, cela se produit lorsque les réactifs se rapprochent lors d'une réaction biomoléculaire. Le DD peut également être défini comme la dérivée seconde de la densité électronique par rapport le nombre d'électrons, et il peut être calculé comme la différence entre l'électrophile et le nucléophile de les fonctions de Fukui.

$$\Delta f(r) = (f^+(r) - f^-(r)) \quad (59)$$

Ainsi, là où $\Delta f(r) > 0$, l'attaque nucléophile est favorisée plutôt qu'une attaque électrophile, alors que si $\Delta f(r) < 0$, le point r favorise l'attaque électrophile. Par conséquent, les valeurs positives de $\Delta f(r)$ indiquent les régions électrophiles au sein d'une molécule topologie, alors que les valeurs négatives de $\Delta f(r)$ mettent en évidence régions nucléophiles.

Partie III : Les logiciels utilisés

II .1.Le programme ADF

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) a été développé à partir des années 1970 sous la supervision du Professeur E. J. Baerends [41-42]. Il trouve son origine dans le programme HFS, fondé sur la méthode Hartree-Fock-Slater.

ADF est un logiciel en Fortran utilisé pour des calculs sur les atomes et les molécules, que ce soit en phase gazeuse ou en solution. Ses applications couvrent un large éventail de domaines, notamment la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la cristallographie et la pharmacochimie. Il est particulièrement prisé pour l'étude des complexes de métaux de transition et des molécules comportant des atomes lourds, grâce à sa capacité à modéliser avec précision tous les éléments du tableau périodique.

ADF offre également des fonctionnalités uniques pour prédire les propriétés moléculaires des nanoparticules et des matériaux électroniques organiques [43].

Conclusion

Les méthodes quantiques mentionnées fournissent aux chimistes théoriciens une compréhension approfondie des propriétés électroniques des systèmes et de leur évolution au cours des processus chimiques.

Elles permettent une détermination précise des structures électroniques des molécules ainsi que des produits résultant de réactions chimiques. Par ailleurs, la théorie de la fonctionnelle de la densité, dans son cadre conceptuel, permet d'explorer la réactivité chimique et d'adresser les problèmes de sélectivité dans les réactions.

Les descripteurs locaux et globaux associés ont été mathématiquement définis de manière précise, offrant souvent une interprétation physique claire de leur signification.

Références

- [1] J. F. in: Introduction to Computational Chemistry, Wiley-VCH, New York, **2001**.
- [2] B. Vidal, Histoire de la Chimie, Collection, "Que sais-je", presses Universitaire de France.
- [3] D. Born Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev. **1927**, 84, 457.
- [4] W. Pauli, Phys. Rev. **1940**, 58, 719.,
- [5] (a) Slater J.C. Phys. Rev. **48**, 35, (193) (b) Slater J.C. Adv. Quantum Chem. **1972**, 6, 1.
- [6] a) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. **1928**, 24, 89.
b) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. **1928**, 24, 426.
- [7] (a) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **1928**, 32, 186.
(b) R.S. Mulliken, Phys. Rev. **1928**, 32, 761.
(c) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **1929**, 33, 730.
- [8] C.C.J. Roothaan. Rev. Mod. Phys. **1951**, 23, 69.
- [9] S.F. Boys, Proc. Roy. Soc. Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **1950**, A201, 125
- [10] J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, Int. J. Quant. Chem. Symp. Theoretical models incorporating electron correlation. **1976**, 10, 1.
- [11] C. Moller and M.S. Plesset, Physical Review, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **1934**, 46, 618.
- [12] G. Boucekine, *méthodes de la chimie quantique, Edition TI, AF6050* 2007.
- [13] Hohenberg, P.; Kohn, W.; Phys. Rev ; **1964** ; 136 ; 864.
- [14] W. Kohn et L.J. Chem, Phys. Rev. **1965**, A 140, 1133.
- [15] S.J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **1980**, 58, 1200.
- [16] A. D. Becke, Phys. Rev. A **1988**, 38, 3098.

- [17] J.P. Perdew, Electronic Structure of Solids, 91, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [18] Lee, C; Yang, W. ; R .G. Phys. Rev. B **1988**, 37, 785.
- [19] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **1993**, 98, 5648.
- [20] R.S.Mulliken. J. Chem. Phys. **1955**, 23, 1833.
- [21] A. E. Read, L. A. Curtiss and F. Weinhold, Chem. Rev. **1988**, 88, 899.
- [22] A. E. Read,P. v. R. Schleyer. J. Am .Chem. Soc. **1990**, 112, 1434.
- [23] U. C. Singh, P. A. Kollman, J. Comp. C hem. **1987**, 8, 894.
- [24] E.Hukel, « Quantentheoretische Beiritage zum Benzolproblem.I.Die Elektronen Konfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen », Zeits. F.Physik **1931**, 70 ,204-286.
- [25] K.Furkui,T.Yonsezawa et shigu, « AMolecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons », J.Chem Phys.**1952**,20,722-725.
- [26] R.G.Pearson, « Chemical Hardness », Wiley-VCH, Weinhein **1997**.
- [27] M.J.S Dewar, « Acritique of Frontier Orbital Theory », J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **1989**, 59,301-323.
- [28] K. Fukui, T. Yonezawa et C. Nagata « MO-Theory local Approach to the Mechanism of Charge Transfer in the process of Aromatic Substitutions, J, Chem .Phys . **1957**, 27, 1247-1259.
- [29] K. Fukui, in « Théory of Orientation and Steréoselection », Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **1975**.
- [30] R.G.Parr et W .Yang, « Density-functional theory of the électronique structure of molécules », Annu. Rev. Phys .Chem. **1995**,46, 701-728.
- [31] P. Geerlings, profft, F. ; Langenaeker, W. Chem. Rev.**2003**, 103,1793.
- [32] R. G. Parr, R. A. Donelly, M. Levy, W. E. Palk. J. Chem. Phys. **1978**,68,3801.

- [33] Parr, R.G ; Pearson, R. J. Am. Chem. Soc.**1983**, 105,7512.
- [34] R.G .Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University press : Oxford, **1989**.
- [35] T.M. Lowry, Chem. Ind.**1923**, 42, 43.
- [36] Parr, R.G. ; Szentpaly, L. Liu, S, J. Am .Chem. Soc.**1999**, 121,1922
- [37] C .Lee, W Yang, RG Parr, J Mol Stuct (Theochem), **1988**, 163, 305.
- [38] W Yang R G Parr Proc Natl Acad Sci USA, **1985**,82,6723.
- [39] C. Morell, Grand, A. Toro-Labbé, A. J. Phys. Chem. A. **2005**, 109, 205.
- [40] C. Morell, Grand, A. Toro-Labbé, A. Chem. Phys. Lett. **2006** in Press.
- [41] R. W. G, Wyckoff.Crystal Structures, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York **1960**, 19.
- [42] V, D, Srikant.Clarke. R., J. App. Phys. **1998**, 83, 5447.

CHAPITRE III :

***STRUCTURE ET PRÉDICTION
THÉORIQUE DE LA
RÉACTIVITÉ***

III.1. Introduction

Au fil des décennies passées, la contamination par les métaux lourds a été un problème majeur. Pour remédier à cela, les acides aminopolycarboxylates (APC) ont été largement utilisés comme ligands pour piéger les métaux lourds. Les structures des APC sont reconnues pour leur capacité à récupérer efficacement les atomes lourds, ce qui en fait une approche prometteuse pour la détoxification environnementale. La chélation et la déchélation des complexes formés par les APC ont été proposées comme une nouvelle approche écologique pour capturer les métaux lourds. Cependant, la réactivité des métaux lourds avec les complexes d'APC reste un sujet d'étude actif, comme en témoignent plusieurs travaux de recherche [1-5].

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) conceptuelle est couramment employée dans différents domaines pour analyser les réactions chimiques en se basant sur les propriétés individuelles des réactifs [6-16]. Elle offre une approche efficace pour comprendre la réactivité chimique et la sélectivité des sites, même en l'absence d'une connaissance détaillée du mécanisme réactionnel. La DFT conceptuelle utilise des descripteurs chimiques globaux et locaux [17-19], qui fournissent des informations sur la réactivité de l'ensemble du système.

Parmi les descripteurs chimiques couramment utilisés pour évaluer la réactivité globale, on trouve μ , η et S [20,21]. Une autre classe importante de descripteurs locaux comprend les fonctions de Fukui $f(r)$ [10], les descripteurs duals (DD) [22,23], et la mollesse locale $s(r)$ [24]. Ces indices de réactivité chimique, ainsi que d'autres, La littérature a exploré ces sujets en détail. [18,25-28].

Dans le cadre de la réaction d'association $X + Y \rightarrow XY$, il a été démontré que le changement d'énergie impliqué peut être facilement exprimé en termes d'électronégativités et de duretés des espèces réactives, en utilisant le modèle de Parr et Pearson (PP) [6,29]. Afin de déterminer le mécanisme de transfert de charge prédominant dans une réaction chimique d'association (électrophile ou nucléophile), Orozco-Valencia et al. ont récemment proposé un schéma de partitionnement pour le nombre d'électrons échangés, en tenant compte de la capacité des deux espèces à accepter et à donner des charges [30,31].

Cette étude vise principalement à examiner la réactivité des acides APC envers la complexation de certains métaux de transition, tels que Mn^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} et Fe^{+2} , comme représenté dans la Figure **III.1**.

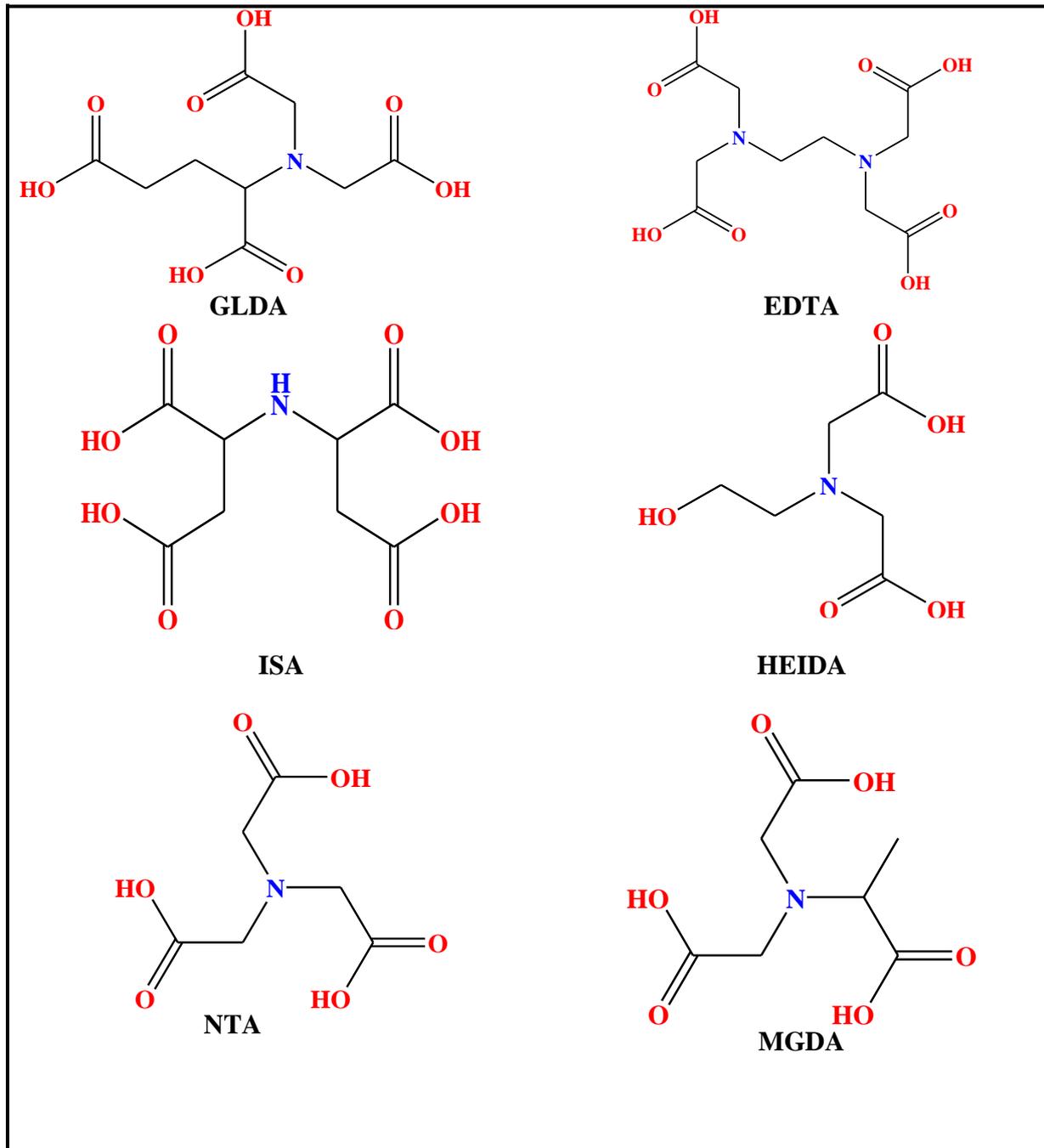


Figure III. 1: Différents acides aminopolycarboxyliques avec différents fonctions Carboxylique

III.2. Détails de nos calculs

Tous les calculs DFT exposés dans ce chapitre ont été effectués à l'aide du programme Amsterdam Density Functional (ADF) développé par Baerends et al [32-34]. La corrélation électronique a été traitée dans une approximation de gradient généralisée (GGA) en utilisant la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [35]. Les orbitales atomiques ont été décrites dans la base de Slater (STO) [36.37], La triple polarisation (TZP) a été utilisée. Les corrections relativistes ont été incorporées en utilisant la méthode d'approximation régulière d'ordre zéro scalaire relativiste (ZORA) [38]. Les charges calculées correspondent aux charges de Mulliken [37].

III.3. Analyse structurale

III.3. 1.L'effet de solvant sur la structure

Les géométries de six acides aminopolycarboxyliques biodégradables (APCA) : EDTA, GLDA, MGDA, NTA, ISA et HEIDA ont été optimisées par la fonctionnelle PBE avec la base TZP en utilisant le programme ADF 2007.

L'optimisation a été effectuée à l'état gaz et au solvant (H₂O), l'ensemble des longueurs des liaisons formant ces ligands ainsi que leurs structures sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous. Afin de connaître l'influence du solvant sur les structures des acides on a effectué une comparaison entre les longueurs des liaisons dans les deux cas : gaz et solvant.

Les distances interatomiques calculées sont très proche des structures de départ.

L'analyse des liaisons montre une surestimation des liaisons doubles carbone oxygène de 0.01 Å. Tandis que la liaison simple carbone oxygéné est diminuée de 0.01 et 0.02 Å à l'état gaz par rapport au solvant. Ces longueurs de liaison sont en bon accord avec les liaisons expérimentales connus [39]. Avec les longueurs de liaison trouvées dans le solvant reste les proches aux valeurs expérimentales. Malgré ça on peut dire que le solvant n'a pas vraiment d'influence significative sur la structure des acides étudiés.

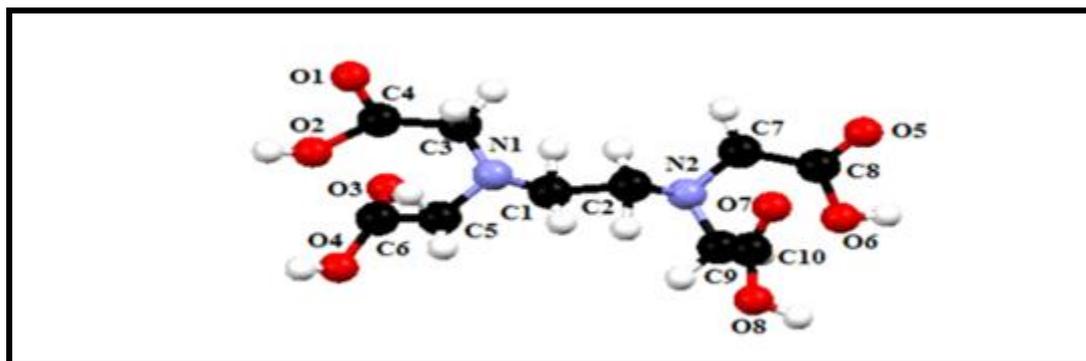


Figure III. 2: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique EDTA

Tableau III. 1 : Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide EDTA.

Les longueurs de liaisons	Gaz	solvant
N(1)-C(1)	1.471	1.475
N(1)-C(3)	1.454	1.459
N(1)-C(5)	1.452	1.457
N(2)-C(2)	1.475	1.478
N(2)-C(7)	1.473	1.461
N(2)-C(9)	1.471	1.471
C(1)-C(2)	1.540	1.536
C(3)-C(4)	1.524	1.517
C(5)-C(6)	1.514	1.517
C(7)-C(8)	1.527	1.518
C(9)-C(10)	1.539	1.529
C(4)-O(2)	1.360	1.349
C(4)-O(1)	1.217	1.226
C(6)-O(4)	1.369	1.358
C(6)-O(3)	1.214	1.222
C(8)-O(6)	1.367	1.353
C(8)-O(5)	1.214	1.222
C(10)-O(8)	1.351	1.338
C(10)-O(7)	1.213	1.227

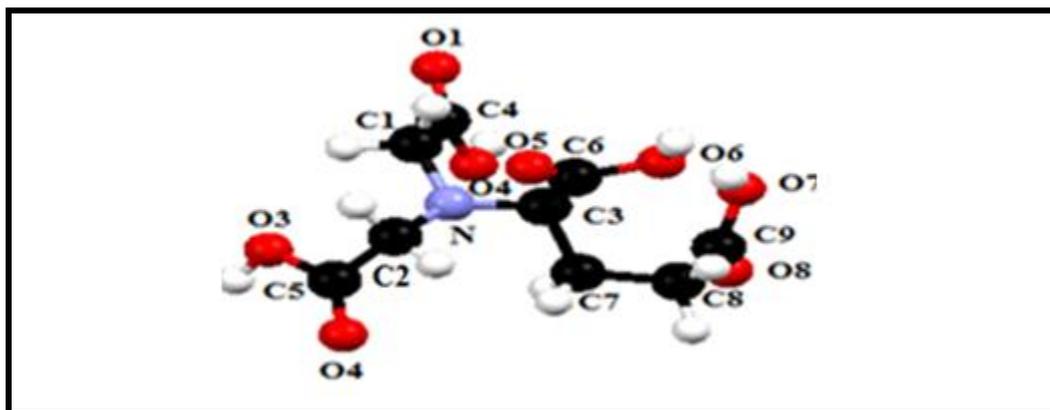


Figure III. 3: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique GLDA

Tableau III. 2: Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide GLDA.

Les longueurs de liaisons	Gaz	solvant
N-C(1)	1.462	1.467
N-C(2)	1.461	1.467
N-C(3)	1.479	1.482
C(1)-C(4)	1.522	1.517
C(2)-C(5)	1.524	1.520
C(3)-C(6)	1.548	1.538
C(3)-C(7)	1.537	1.539
C(7)-C(8)	1.554	1.553
C(8)-C(9)	1.529	1.517
C(4)-O(1)	1.214	1.223
C(4)-O(2)	1.363	1.349
C(5)-O(3)	1.362	1.350
C(5)-O(4)	1.213	1.221
C(6)-O(5)	1.224	1.234
C(6)-O(6)	1.336	1.327
C(9)-O(7)	1.355	1.344
C(9)-O(8)	1.215	1.230

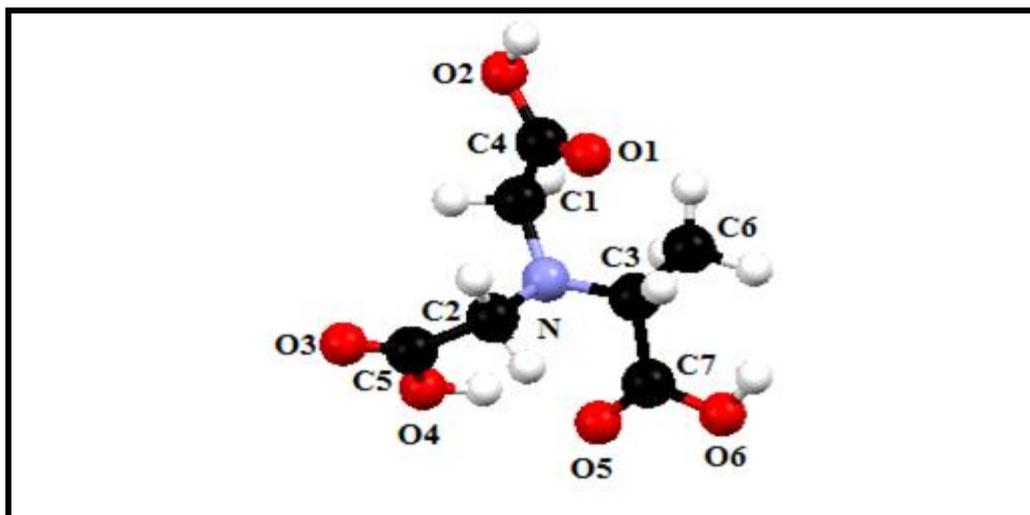


Figure III. 4. Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique MGDA

Tableau III. 3: Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide MGDA.

Les longueurs de liaisons	Gaz	solvant
N-C(1)	1.452	1.452
N-C(2)	1.449	1.450
N-C(3)	1.471	1.474
C(1)-C(4)	1.532	1.531
C(2)-C(5)	1.520	1.520
C(3)-C(6)	1.524	1.523
C(3)-C(7)	1.540	1.539
C(4)-O(1)	1.215	1.226
C(4)-O(2)	1.369	1.350
C(5)-O(3)	1.215	1.222
C(5)-O(4)	1.370	1.356
C(7)-O(5)	1.216	1.225
C(7)-O(6)	1.372	1.356

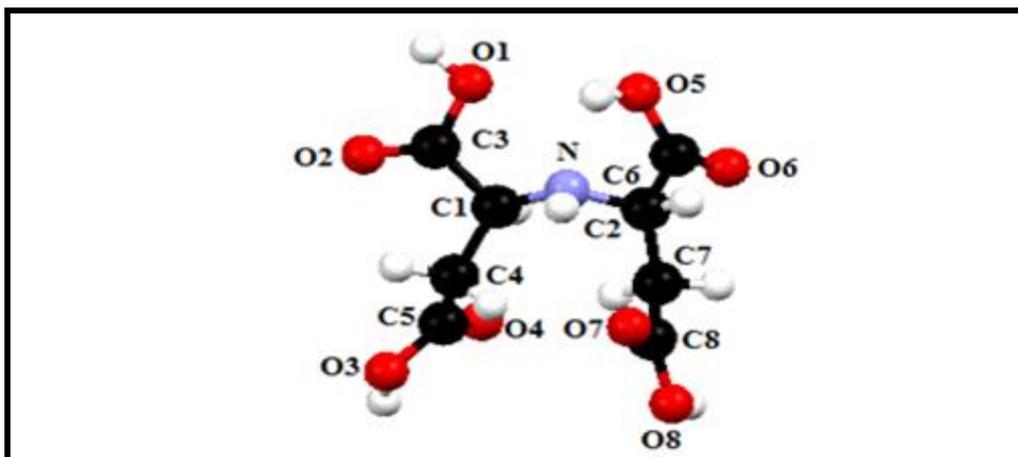


Figure III. 5: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique ISA

Tableau III. 4: Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide ISA.

Les longueurs de liaisons	Gaz	solvant
N-C(1)	1.473	1.473
N-C(2)	1.476	1.476
C(1)-C(3)	1.533	1.533
C(1)-C(4)	1.527	1.526
C(4)-C(5)	1.508	1.506
C(2)-C(6)	1.537	1.506
C(2)-C(7)	1.524	1.526
C(7)-C(8)	1.510	1.506
C(3)-O(1)	1.360	1.352
C(3)-O(2)	1.219	1.225
C(5)-O(3)	1.367	1.354
C(5)-O(4)	1.217	1.225
C(6)-O(5)	1.364	1.350
C(6)-O(6)	1.214	1.222
C(8)-O(7)	1.367	1.353
C(8)-O(8)	1.216	1.225

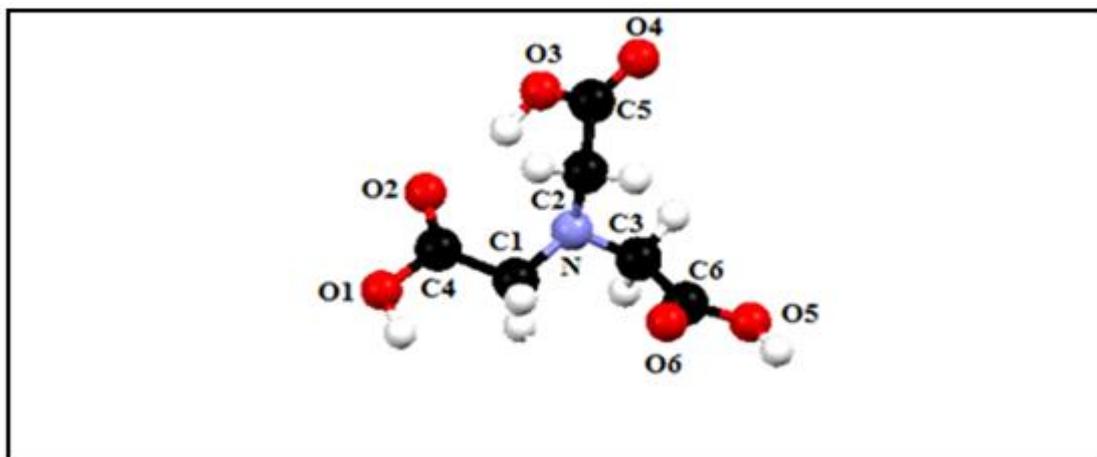


Figure III. 6: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique NTA

Tableau III. 5: Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide NTA.

Les longueurs de liaisons	Gaz	solvant
N-C(1)	1.449	1.450
N-C(2)	1.451	1.451
N-C(3)	1.456	1.458
C(1)-C(4)	1.522	1.520
C(2)-C(5)	1.532	1.529
C(3)-C(6)	1.534	1.532
C(4)-O(1)	1.369	1.355
C(4)-O(2)	1.214	1.222
C(5)-O(3)	1.369	1.349
C(5)-O(4)	1.215	1.22
C(6)-O(5)	1.370	1.354
C(6)-O(6)	1.215	1.225

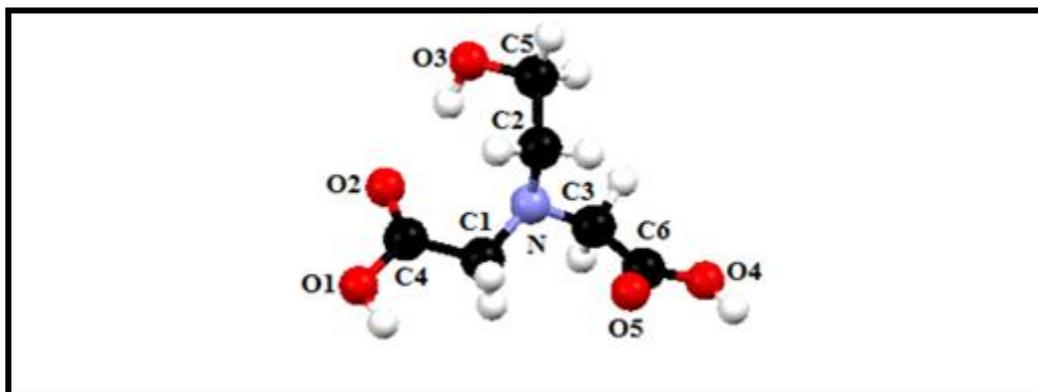


Figure III. 7: Structure optimisée de l'acide aminopolycarboxylique HEIDA

Tableau III. 6: Les longueurs de liaisons au (Å) de l'acide HEIDA.

Les longueurs de liaisons	Gaz	solvant
N-C(1)	1.451	1.456
N-C(2)	1.469	1.475
N-C(3)	1.451	1.458
C(1)-C(4)	1.520	1.516
C(2)-C(5)	1.530	1.527
C(3)-C(6)	1.519	1.516
C(4)-O(1)	1.371	1.357
C(4)-O(2)	1.213	1.222
C(5)-O(3)	1.432	1.441
C(6)-O(5)	1.371	1.356
C(6)-O(6)	1.214	1.222

III.3. 2. L'effet de solvant sur les orbitales moléculaires

Récemment, l'indice de nucléophilie global, proposé par Domingo et al. [40], a été utilisé pour expliquer la réactivité relative des substitutions. Avant cela, les orbitales moléculaires frontières, HOMO et LUMO, sont identifiées. Ces orbitales fournissent des indications sur les interactions entre les entités moléculaires : la HOMO agit comme donneur d'électrons, tandis que la LUMO agit comme accepteur d'électrons. Le calcul de l'écart énergétique entre ces orbitales, appelé GAP (Gap = LUMO- HOMO), permet de caractériser la réactivité chimique de la molécule. Une faible différence d'énergie (GAP) indique une molécule polarisable, souvent associée à une réactivité élevée mais à une faible stabilité cinétique, la qualifiant ainsi de "molécule douce" [41].

D'après les figures (III.8 et III.9), les résultats montrent que tous les acides ont de fortes valeurs d'écart énergétique, ce qui indique une bonne stabilité. à l'état de solvant Le ligand GLDA possède une faible valeur de gap ce qui indique que GLDA est le plus réactif et le moins stable.

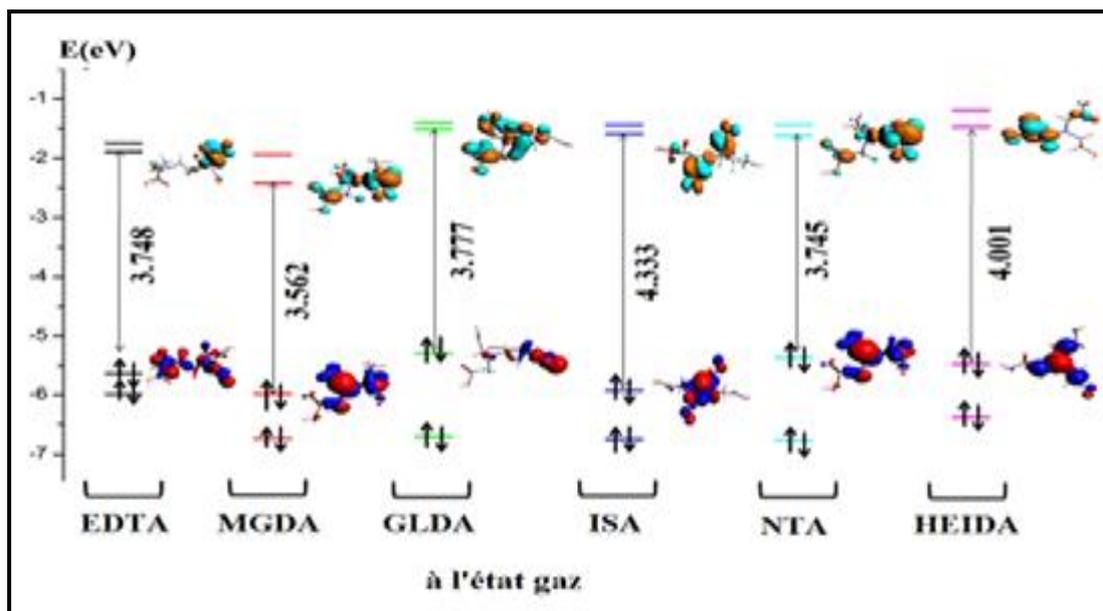


Figure III. 8: Diagramme orbitalaire obtenu en méthode DFT des six acides aminopolycarboxyliques à l'état gaz.

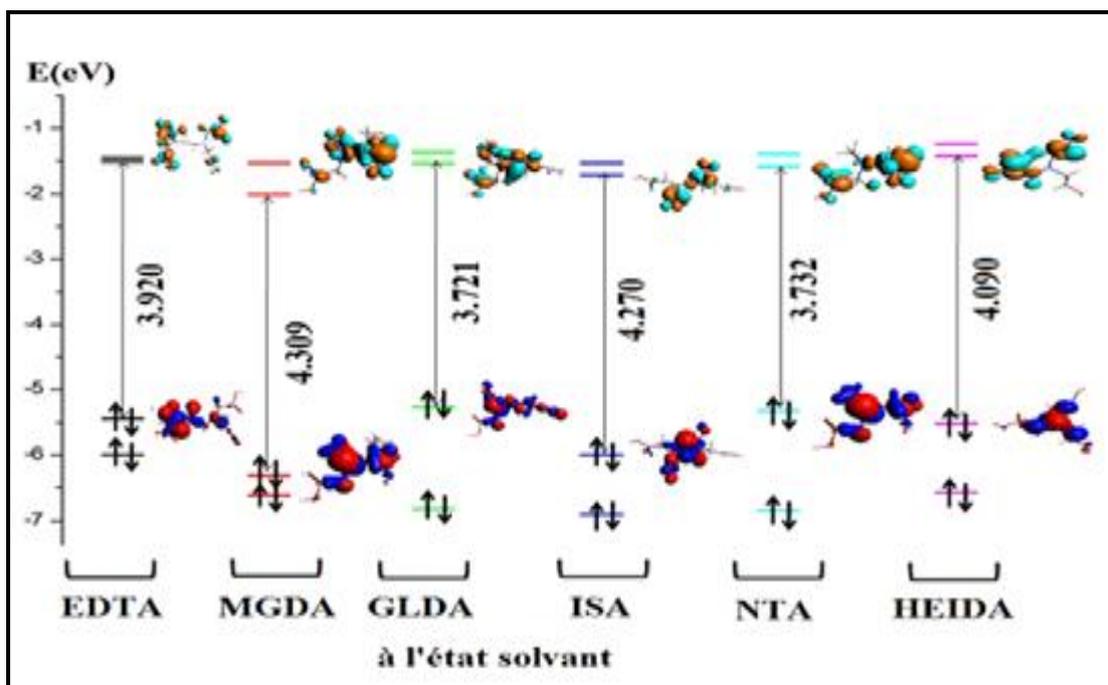


Figure III. 9: Diagramme orbitalaire obtenu en méthode DFT des six acides aminopolycarboxyliques à l'état solvant

III.4 Les indices globaux de la réactivité

La réactivité des substitutions a été rationalisée en utilisant l'indice nucléophile global proposé par Domingo et al [40,42], Défini par l'expression suivante :

$$Nu = \varepsilon_{HOMO}(nuc) - \varepsilon_{HOMO}(TCE)$$

Où $\varepsilon_{HOMO}(TCE) = -8.626$ eV (gaz)

$\varepsilon_{HOMO}(TCE) = -7.902$ eV (solvant)

Cela est bien connu, la HOMO et la LUMO des OMF permettent de comprendre l'efficacité de l'interaction entre les réactifs chimiques : une valeur élevée de ε_{HOMO} favorise la molécule donneuse d'électrons, alors qu'une faible valeur de ε_{LUMO} favorise capture d'électrons par la molécule.

D'après le tableau **III 7**, les résultats révèlent que tous les acides ont des grandes valeurs de la dureté, ce qui indique une bonne stabilité. De l'autre part, en examinant les valeurs de l'indice nucléophilie globale, on note que l'acide GLDA a le plus grand indice nucléophile ($Nu = 3.337$ et 2.639 en phases gaz et solvant, respectivement) par rapport aux autres ligands.

L'analyse de l'énergie HOMO, qui agit comme donneur d'électron [43], indique une tendance de la molécule à donner un électron au métal approprié en tant qu'accepteur d'électrons. Laissons rappeler qu'un bon nucléophile a un potentiel chimique élevé et une valeur élevée d'énergie HOMO et a une faible indice d'électrophile ω . Cette tendance est :



On peut observer à partir du tableau **III.7** que la dureté globale η est légèrement modifiée lorsque le solvant est pris en compte par rapport à la phase gazeuse. L'une des raisons que le solvant polaire, tel que l'eau, pourrait stabiliser les espèces chargées avec par rapport à la phase gazeuse.

Tableau III. 7: Energies HOMO et LUMO, indices de nucléophile global (N), potentiels chimiques électroniques (μ), électronégativités (χ), duretés globales (η), la mollesse(S), indices d'électrophiles globale ω (en eV et eV⁻¹ pour S)

Etat gaz								
ligand	E _{HOMO}	E _{LUMO}	N _u	μ	χ	η	S	ω
EDTA	-5.634	-1.886	2.992	-3.760	3.760	3.748	0.266	1.886
MGDA	-5.974	-2.412	2.652	-4.193	4.193	3.562	0.280	2.467
GLDA	-5.285	-1.508	3.337	-3.396	3.396	3.770	0.264	1.526
ISA	-5.923	-1.590	2.703	-3.756	3.756	4.333	0.230	1.627
NTA	-5.363	-1.618	3.263	-3.490	3.490	3.745	0.267	1.626
HEIDA	-5.473	-1.472	3.189	-3.472	3.472	4.001	0.249	1.506
Etat solvant								
ligand	E _{HOMO}	E _{LUMO}	N _u	μ	χ	η	S	ω
EDTA	-5.437	-1.517	2.465	-3.477	3.477	3.92	0.255	1.542
MGDA	-6.314	-2.005	1.588	-4.159	4.159	4.309	0.232	2.007
GLDA	-5.263	-1.542	2.639	-3.402	3.402	3.721	0.268	1.555
ISA	-5.998	-1.721	1.904	-3.850	3.850	4.270	0.234	1.760
NTA	-5.323	-1.591	2.579	-3.457	3.457	3.732	0.267	1.606
HEIDA	-5.518	-1.427	2.384	-3.450	3.450	4.090	0.244	1.455

III.5. Les indices locaux de réactivités

Les descripteurs locaux de réactivité, tels que les fonctions de Fukui f^- , f^+ ainsi que les descripteurs duals, ont été introduits pour étudier les attaques électrophiles et nucléophiles sur les composés examinés. La fonction de Fukui f^+ évalue la réactivité lorsqu'une molécule est attaquée par un réactif nucléophile, tandis que la fonction de Fukui f^- renseigne sur l'attaque électrophile sur un site spécifique. Une valeur plus élevée de la fonction de Fukui indique un site plus réactif.

Le descripteur dual constitue un outil efficace pour prédire la réactivité et comprendre la régiosélectivité. Un descripteur dual positif signifie qu'un site est réceptif à la densité électronique, le rendant ainsi plus électrophile. En revanche, un descripteur dual négatif indique qu'un site a tendance à céder de la densité électronique, le rendant plus nucléophile.

III.5. 1. Les indices de Fukui

Nous avons effectué des calculs des indices de Fukui pour les sites d'attaque des acides aminopolycarboxyliques (APCA), c'est-à-dire les sites susceptibles de former des liaisons avec le métal. L'objectif principal de notre étude actuelle était d'évaluer la performance globale de la philicité, telle que proposée par Chattarj et al [44], ainsi que l'effet de la solvation sur les quantités locales. Les indices de Fukui ont été calculés pour les APCA en utilisant la méthode de calcul direct avec les charges de Mulliken [45], et les résultats sont présentés dans les tableaux ci-dessous.

Nous avons également effectué une analyse de l'indice de nucléophilie locale afin de prédire le site d'attaque préférentiel. Dans le tableau **III.8**, vous trouverez les valeurs de $q(N)$, $q(N+1)$ et $q(N-1)$, qui représentent les charges sur l'atome k pour les espèces neutres, cationiques et anioniques, respectivement.

Les valeurs de f^- représentent la capacité de l'atome k à réagir avec un électrophile. Une valeur élevée de f^+ indique que l'atome k présente un caractère électrophile, ce qui suggère une probabilité plus élevée d'une attaque nucléophile sur ce site.

Tableau III. 8: Charges des Mulliken pour le ligand neutre, anionique et cationique. les indices de Fukui f_k , nucléophilie locale N_k (gaz, solvant).

EDTA						
	Atome	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-
GAZ	N(1)	-0.419	-0.408	-0.333	-0.011	0.086
	N(2)	-0.551	-0.536	-0.495	-0.015	0.056
	O(8)	-0.499	-0.472	-0.404	0.023	0.045
	O(6)	-0.461	-0.495	-0.446	0.034	0.015
	O(4)	-0.464	-0.501	-0.441	0.037	0.023
	O(2)	-0.493	-0.460	-0.436	0.021	0.003
Solvant	N(1)	-0.455	-0.450	-0.330	-0.005	0.125
	N(2)	-0.549	-0.541	-0.474	-0.008	0.075
	O(8)	-0.490	-0.518	-0.454	0.028	0.036
	O(6)	-0.470	-0.509	-0.459	0.039	0.011
	O(4)	-0.479	-0.510	-0.466	0.031	0.013
	O(2)	-0.458	-0.494	-0.449	0.036	0.009
GLDA						
GAZ	N	-0.432	-0.417	-0.368	-0.015	0.064
	O(3)	-0.536	-0.548	-0.527	0.012	0.009
	O(4)	-0.529	-0.574	-0.507	0.049	0.022
	O(7)	-0.520	-0.541	-0.467	0.021	0.053
	O(6)	-0.603	-0.678	-0.559	0.073	0.044
Solvant	N	-0.458	-0.438	-0.382	-0.02	0.076
	O(3)	-0.538	-0.565	-0.518	0.027	0.020
	O(2)	-0.540	-0.575	-0.523	0.075	0.017
	O(7)	-0.561	-0.576	-0.521	0.015	0.040
	O(6)	-0.653	-0.740	-0.609	0.087	0.044
MGDA						
GAZ	N	-0.302	-0.307	-0.157	0.005	0.127
	O(4)	-0.539	-0.546	-0.507	0.007	0.032
	O(2)	-0.562	-0.530	-0.552	0.032	0.04
	O(6)	-0.549	-0.577	-0.517	0.023	0.073
Solvant	N	-0.323	-0.317	-0.145	0.006	0.178
	O(4)	-0.550	-0.594	-0.529	0.044	0.021
	O(2)	-0.549	-0.572	-0.536	0.023	0.013
	O(6)	-0.549	-0.601	-0.515	0.052	0.034
ISA						
GAZ	N	-0.267	-0.256	-0.159	-0.011	0.108
	O(5)	-0.537	-0.553	-0.511	0.016	0.026
	O(1)	-0.523	-0.530	-0.495	0.007	0.028
	O(8)	-0.537	-0.577	-0.501	0.04	0.036
	O(3)	-0.536	-0.569	-0.498	0.033	0.038

Solvant	N	-0.302	-0.305	-0.106	-0.003	0.196
	O(5)	-0.536	-0.580	-0.506	0.044	0.030
	O(1)	-0.539	-0.578	-0.503	0.039	0.036
	O(8)	-0.545	-0.574	-0.531	0.029	0.014
	O(3)	-0.546	-0.575	-0.526	0.029	0.020
NTA						
GAZ	N	-0.297	-0.277	-0.157	0.02	0.140
	O(5)	-0.538	-0.594	-0.505	0.056	0.033
	O(3)	-0.561	-0.552	-0.551	0.009	0.010
	O(1)	-0.544	-0.540	-0.512	0.004	0.032
Solvant	N	-0.327	-0.321	-0.124	0.006	0.203
	O(5)	-0.549	-0.600	-0.531	0.051	0.018
	O(3)	-0.552	-0.564	-0.540	0.012	0.012
	O(1)	-0.544	-0.589	-0.513	0.045	0.0031
HEIDA						
GAZ	N	-0.398	-0.412	-0.261	0.014	0.137
	O(3)	-0.528	-0.536	-0.418	0.008	0.110
	O(1)	-0.468	-0.488	-0.429	0.02	0.039
	O(4)	-0.467	-0.483	-0.434	0.016	0.033
Solvant	N	-0.447	-0.436	-0.255	-0.011	0.192
	O(3)	-0.612	-0.617	-0.502	0.005	0.110
	O(1)	-0.479	-0.541	-0.459	0.062	0.020
	O(4)	-0.475	-0.541	-0.454	0.066	0.021

Ce tableau semble présenter des données concernant différents ligands, notamment EDTA, GLDA, MGDA, ISA, NTA et HEIDA, ainsi que leurs caractéristiques dans différents environnements (gaz et solvant). Les données comprennent les charges atomiques (q_N , q_{N+1} , q_{N-1}), les fonctions de Fukui (f^+ , f^-), ainsi que le nucléophilie locale (N_k). Ces valeurs fournissent des informations sur la réactivité et la stabilité des différents ligands.

Pour tous les acides on peut remarquer :

- Une amélioration pour les valeurs des indices de Fukui.
- Nucléophilie légèrement augmenté sur les azotes.
- Pour les oxygènes le site le plus nucléophile est O(8) pour EDTA, O(6) pour GLDA et MGDA, O(3) pour ISA et HEIDA et O(5) pour NTA.

III.5.2 .Le descripteur dual

Le DD $\Delta f(r)$, introduit par Morell [46,47] mesure comment la dureté absolue change avec un changement de potentiel externe. En règle générale, cela se produit lorsque les réactifs se rapprochent lors d'une réaction biomoléculaire. Le DD peut également être défini comme la dérivée seconde de la densité électronique par rapport le nombre d'électrons, et il peut être calculé comme la différence entre l'électrophile et le nucléophile de les fonctions de Fukui

$$\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})$$

Ainsi, là où $\Delta f(\mathbf{r}) > 0$, l'attaque nucléophile est favorisée plutôt qu'une attaque électrophile, alors que si $\Delta f(\mathbf{r}) < 0$, le point r favorise l'attaque électrophile. Par conséquent, les valeurs positives de $\Delta f(\mathbf{r})$ indiquent les régions électrophiles au sein d'une molécule topologie, alors que les valeurs négatives de $\Delta f(\mathbf{r})$ mettent en évidence régions nucléophiles.

Les Maps des DD pour chaque acide APC sont illustré à la (Figure **III.10**).

Les régions négatives ($\Delta f(\mathbf{r}) < 0$) sont colorées en rouge, alors que les régions positives ($\Delta f(\mathbf{r}) > 0$) sont bleues. Comme prévu, les régions négatives du DD sont situées sur les atomes d'azote, indiquant que toute attaque électrophile aurait lieu sur les paires isolées d'azote.

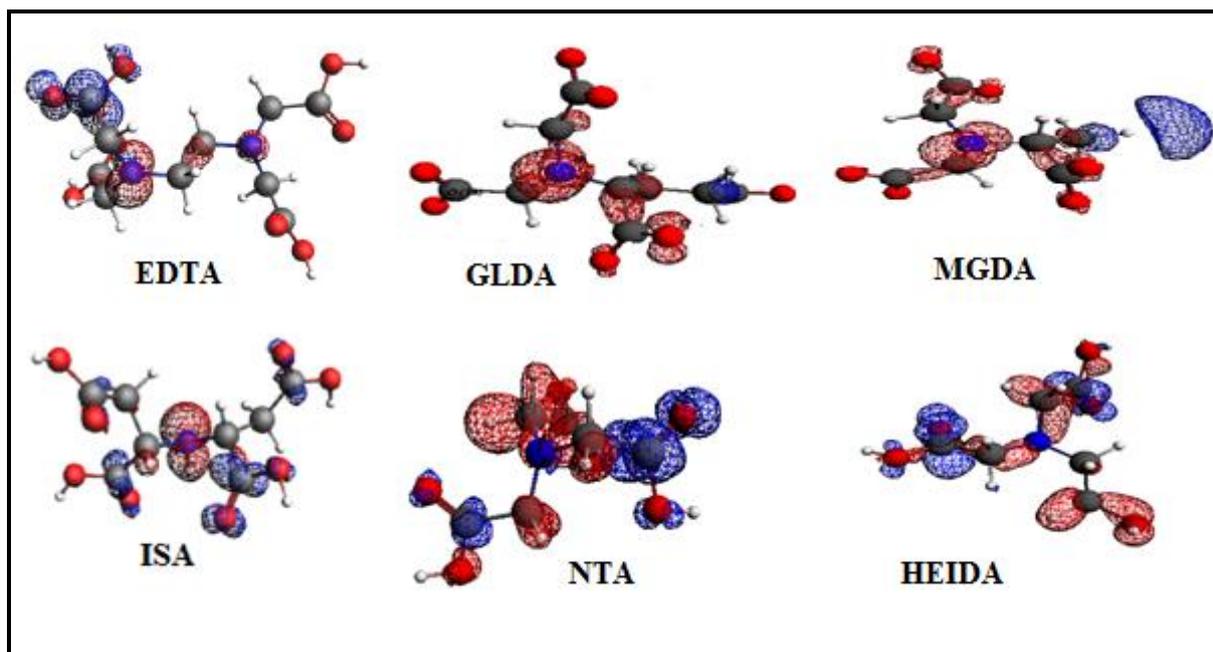


Figure III. 10: Représentation de descripteur dual des six APC

III.6. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Les potentiels électrostatiques moléculaires (MEP) sont couramment utilisés pour étudier la réactivité chimique d'une molécule. Les recherches antérieures sur l'application du MEP aux phénomènes chimiques ont souligné son utilité dans l'interprétation de la réactivité, en particulier pour l'identification des sites réactifs susceptibles d'attaques nucléophiles ou électrophiles [48-51].

La surface MEP montre la distribution de charge dans les différents acides. Le potentiel électrostatique augmente dans l'ordre suivant : rouge < jaune < vert < bleu. Les régions négatives sont en rouges et les régions positives en bleues. Le MEP global résultant des différents APC (Figure III.11) montre que les régions rouges sont situées sur les atomes d'oxygène (C=O), indiquant que ces atomes d'oxygène seront les sites privilégiés pour l'attaque électrophile

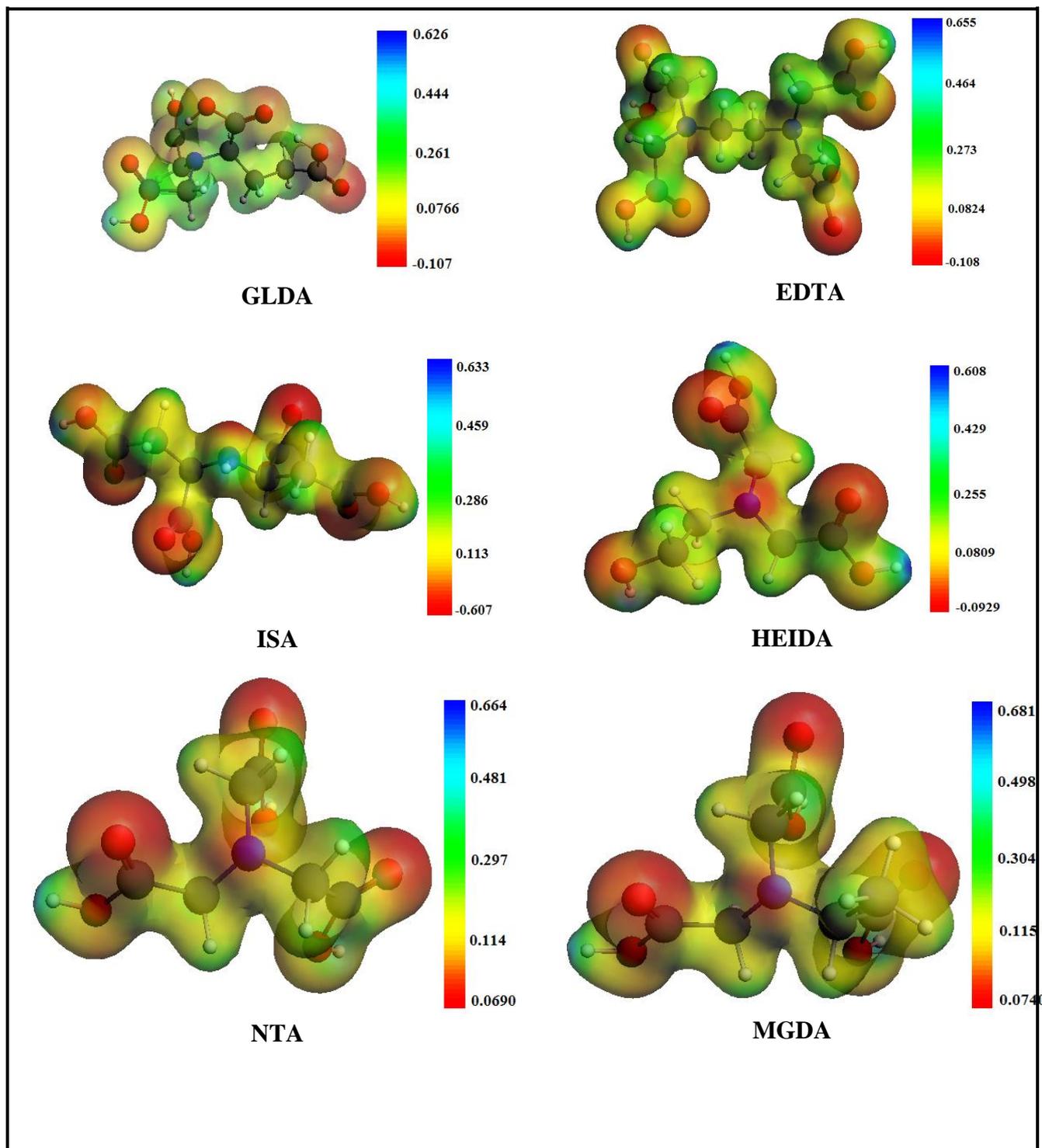


Figure III. 11: Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sur la surface de densité électronique des six APC

III.7. Le transfert de charge métal - ligand

La DFT a contribué à des concepts qualitatifs efficaces pour décrire les acides et les bases de Lewis [52]. Des recherches antérieures ont également souligné que la charge négative d'un hétéroatome augmente sa capacité à être adsorbée sur une surface métallique lors de réactions donneur-accepteur [53].

Les expressions proposées par Parr et Pearson [54] sont :

$$\Delta E = - 1/4 (\chi_A - \chi_B)^2 / (\eta_A + \eta_B) \quad (1)$$

$$\Delta N = (\mu_A - \mu_B) / 2(\eta_A + \eta_B) \quad (2)$$

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau **III.9**.

III.7-1 Comparaison même métal avec différents ligands

III.7.1.1 Le transfert de charge ΔN

Une augmentation du transfert de charge indique une interaction plus forte entre le métal (accepteur) et le ligand (donneur) [55].

D'après les données récapitulées dans le tableau **III-9**, on observe que le transfert de charge pour un même métal est plus important avec le ligand GLDA et moins significatif avec le ligand MGDA. L'ordre décroissant est le suivant :



III.7.1.2 L'écart d'énergie ΔE

Une diminution de l'écart ΔE de l'énergie indique une meilleure stabilité [56].

Par exemple, en comparant $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ avec les six ligands, on observe que la plus grande valeur de ΔE est associée au MGDA et la plus petite au GLDA.

En se basant sur les résultats présentés dans le tableau **III.9**, il est apparent qu'il existe une interaction significative entre l'APCA et les métaux, conduisant à la formation d'un complexe plus stable



III.7.2 Comparaison le même ligand et différents métaux

III.7.2.1 Le transfert de charge ΔN

En évaluant le ligand GLDA avec les différents métaux, on observe un ordre croissant dans le transfert de charge ΔN .



Le même ordre de classement pour les autres ligands conservé. Les résultats sont reportés dans le tableau III.9.

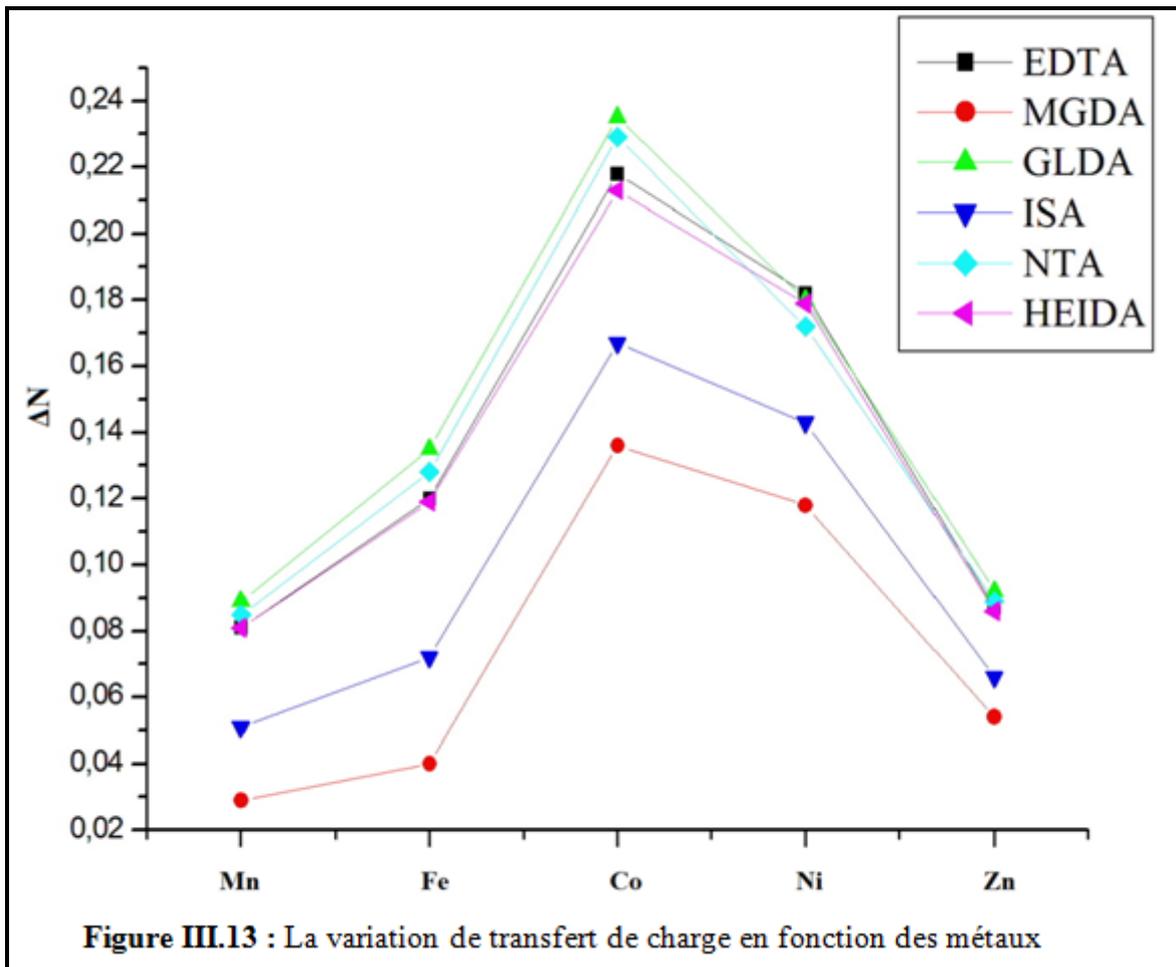


Figure III. 12: La variation de transfert de charge en fonction des métaux

III.7.2.2 L'écart d'énergie ΔE

En comparant toujours GLDA avec les différents métaux, on constate que la plus petite valeur de l'écart d'énergie ΔE est attribuée à $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$, tandis que la plus forte valeur est observée avec $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6$. Ce raisonnement s'applique de manière similaire aux autres ligands. En conséquence, cela nous donne le classement suivant :

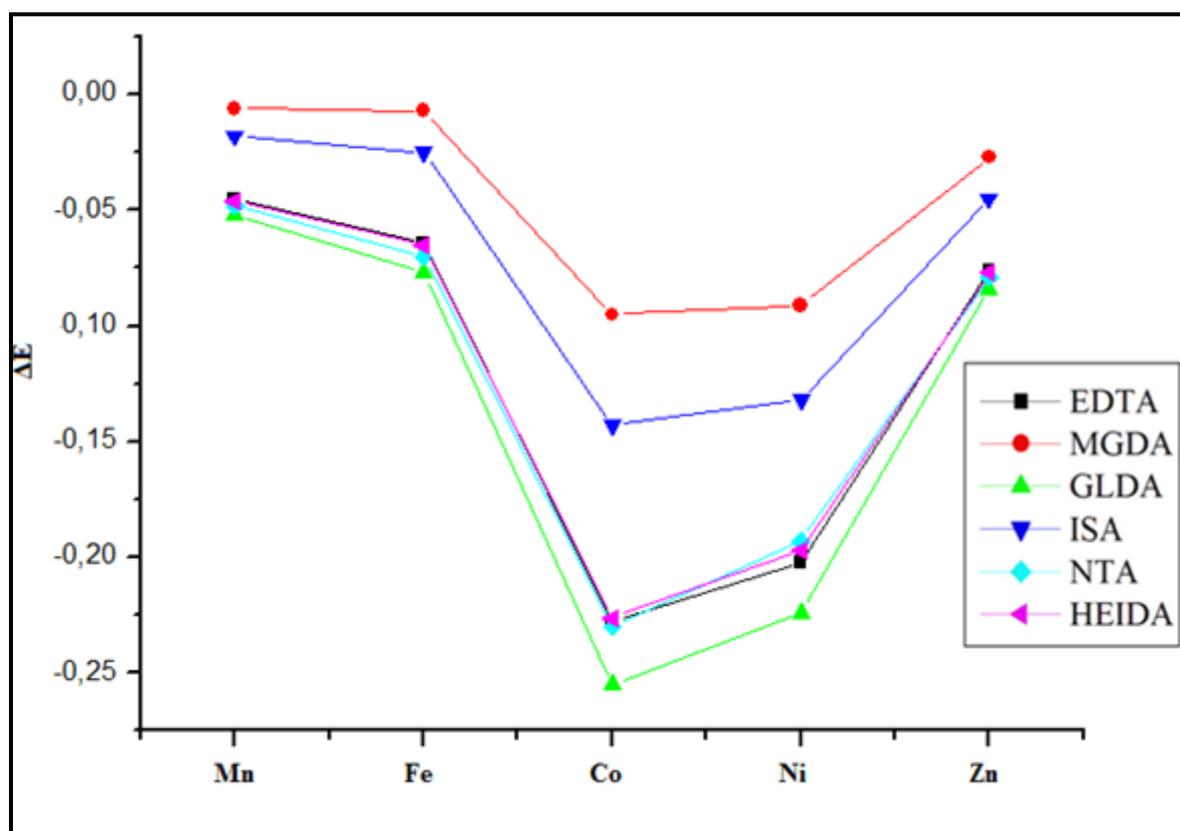


Figure III.13: La variation d'énergie en fonction des métaux

Tableau III. 9: Dureté absolue (η), électronégativité (χ) pour l'acide A et la base B respectivement, Transfert de charge (ΔN) et l'écart d'énergie (ΔE) solvant.

Acid A	Base	η_A	η_B	χ_A	χ_B	ΔN	ΔE
Mn (H ₂ O) ₆	EDTA	2.837	3.92	2.837	3.477	0.004	-0.015
Fe (H ₂ O) ₆		0.511		4.548		0.120	-0.064
Co (H ₂ O) ₆		0.866		5.567		0.218	-0.228
Ni (H ₂ O) ₆		2.176		5.701		0.182	-0.202
Zn (H ₂ O) ₆		6.165		5.234		0.087	-0.076
Mn (H ₂ O) ₆	MGDA	2.837	4.309	2.837	4.159	0.092	-0.061
Fe (H ₂ O) ₆		0.511		4.548		0.040	-0.007
Co (H ₂ O) ₆		0.866		5.567		0.136	-0.095
Ni (H ₂ O) ₆		2.176		5.701		0.118	-0.091
Zn (H ₂ O) ₆		6.165		5.234		0.054	-0.027
Mn (H ₂ O) ₆	GLDA	2.837	3.721	2.837	3.402	0.043	-0.012
Fe (H ₂ O) ₆		0.511		4.548		0.135	-0.077
Co (H ₂ O) ₆		0.866		5.567		0.235	-0.255
Ni (H ₂ O) ₆		2.176		5.701		0.194	-0.224
Zn (H ₂ O) ₆		6.165		5.234		0.092	-0.084
Mn (H ₂ O) ₆	ISA	2.837	4.270	2.837	3.850	0.071	-0.036
Fe (H ₂ O) ₆		0.511		4.548		0.072	-0.025
Co (H ₂ O) ₆		0.866		5.567		0.167	-0.143
Ni (H ₂ O) ₆		2.176		5.701		0.143	-0.132
Zn (H ₂ O) ₆		6.165		5.234		0.066	-0.045
Mn (H ₂ O) ₆	NTA	2.837	3.732	2.837	3.457	0.047	-0.014
Fe (H ₂ O) ₆		0.511		4.548		0.128	-0.070
Co (H ₂ O) ₆		0.866		5.567		0.229	-0.230
Ni (H ₂ O) ₆		2.176		5.701		0.172	-0.193
Zn (H ₂ O) ₆		6.165		5.234		0.089	-0.079
Mn (H ₂ O) ₆	HEIDA	2.837	4.09	2.837	3.450	0.044	-0.013
Fe (H ₂ O) ₆		0.511		4.548		0.119	-0.065
Co (H ₂ O) ₆		0.866		5.567		0.213	-0.226
Ni (H ₂ O) ₆		2.176		5.701		0.179	-0.197
Zn (H ₂ O) ₆		6.165		5.234		0.086	-0.077

III.8. Conclusion

Nous avons mené une analyse théorique de six acides aminopolycarboxyliques biodégradables en utilisant l'étude DFT. Cette approche nous a permis d'examiner l'effet du solvant sur les calculs relatifs à ces acides. Malgré la préservation de la structure des acides, nous avons noté une influence du solvant sur les indices de réactivité.

Nous avons également entrepris une étude théorique de la réactivité de ces acides à l'égard des attaques électrophiles et nucléophiles. En utilisant le principe HSAB, nous avons pu anticiper le pouvoir de complexation des ions métalliques bivalents, en considérant les APCA comme des bases fournissant des électrons et les ions métalliques comme des acides acceptant ces électrons.

Les indices de réactivité globaux nous ont permis classer les APCA étudiés en fonction de leur potentiel nucléophile, mettant en évidence que le GLDA possède le potentiel le plus élevé. En ce qui concerne les indices de réactivité locaux, ils nous ont guidés dans l'identification des divers sites d'attaques électrophiles et nucléophiles.

L'étude sur le transfert de charge, en utilisant le modèle proposé par Parr et Pearson, nous a permis de distinguer un mécanisme de transfert de charge électrophile et nucléophile contrôlant la réaction étudiée. Nous avons constaté que la stabilité des complexes formés par les six APCA et les différents ions suit la même tendance.

En conclusion, le fort pouvoir de complexation du GLDA le positionne comme un concurrent sérieux de l'EDTA.

Références

- [1] C. K.; Schmidt, Fleig, M.; Sacher, F.; Brauch, H.-J. Occurrence of Aminopolycarboxylates in the Aquatic Environment of Germany. *Environ. Pollut.* **2004**, 131, 107–124.
- [2] T.N.Kropacheva; Antonova, A. S.; Kornev, V. I. The Influence of Aminopolycarboxylates on the Sorption of Copper (II) Cations by (Hydro) Oxides of Iron, Aluminum, and Manganese. *Eurasian Soil Sci.* **2016**, 49, 765–772.
- [3] A. Królicka, Zarębski, J.; Bobrowski, A. Application of Aminopolycarboxylic Complexes of V(IV) in Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry of Germanium. *Chemosensors* **2022**, 10, 36.
- [4] M. A. Rahman, Rahman, M. M.; Maki, T.; Hasegawa, H. The Significance of Biodegradable Methylglycinediacetic Acid (MGDA) for Iron and Arsenic Bioavailability and Uptake in Rice Plant. *Soil Sci. Plant Nutr.* **2012**, 58, 627–636.
- [5] K. M. Lewis, Greene, C. L.; Sattler, S. A.; Youn, B.; Xun, L.; Kang, C. The Structural Basis of the Binding of Various Aminopolycarboxylates by the Periplasmic EDTA-Binding Protein Eppa from *Chelativorans* Sp. BNC1. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21, 3940.
- [6] R. G. Pearson, Absolute, Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry. *J. Org. Chem.* 1989, 54, 1423–1430.
- [7] R. G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases—the Evolution of a Chemical Concept. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 403–425.
- [8] R. G. Parr, Szentpály, L. V.; Liu, S. Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1922–1924.
- [9] P. W. Ayers, Levy, M. Perspective on “Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity.” *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 103, 353–360.
- [10] R. G. Parr, Yang, W. Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049–4050.
- [11] P. W. Ayers, Parr, R. G. Variational Principles for Describing Chemical Reactions. Reactivity Indices Based on the External Potential. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2007–2017.

- [12] P. W. Ayers, Anderson, J. S. M.; Bartolotti, L. J. Perturbative Perspectives on the Chemical Reaction Prediction Problem. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 101, 520–534.
- [13] P. K. Chattaraj, *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*; CRC Press, Taylor and Francis: Group, **2009**.
- [14] G. Roos, Geerlings, P.; Messens, J. Enzymatic Catalysis: The Emerging Role of Conceptual Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 13465–13475.
- [15] A. U. Orozco-Valencia,; Vela, A. The Electrodonating and Electroaccepting Powers in Atoms. *J. Mex. Chem. Soc.* **2012**, 56, 294–301.
- [16] P. Geerlings, Chamorro, E.; Chattaraj, P. K.; De Proft, F.; Gázquez, J. L.; Liu, S.; Morell, C.; Toro-Labbé, A.; Vela, A.; Ayers, P. Conceptual Density Functional Theory: Status, Prospects, Issues. *Theor. Chem. Acc.* **2020**, 139, 1–18.
- [17] P. K. Chattaraj, Roy, D. R. Update 1 of: Electrophilicity Index. *Chem. Rev.* **2007**, 107, PR46–PR74.
- [18] P. K. Chattaraj, Sarkar, U.; Roy, D. R. Electrophilicity Index. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2065–2091.
- [19] R. G. Parr, Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University: New York, **1994**.
- [20] R. G. Parr, Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. Electronegativity: The Density Functional Viewpoint. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 3801–3807.
- [21] R. G. Parr, Pearson, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512–7516.
- [22] C. Morell, Grand, A.; Toro-Labbé, A. New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 205–212.
- [23] C. Morell,; Grand, A.; Toro-Labbé, A. Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 342–346.
- [24] W. Yang, Parr, R. G. Hardness, Softness, and the Fukui Function in the Electronic Theory of Metals and Catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1985**, 82, 6723–6726.

- [25] S. Conceptual Density Functional Theory and Some Recent Developments. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2009**, 25, 590–600.
- [26] J. L. Gázquez, Perspectives on the Density Functional Theory of Chemical Reactivity. *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, 52, 3–10.
- [27] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* 2003, 103, 1793–1874.
- [28] H. Chermette, Chemical Reactivity Indexes in Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **1999**, 20, 129–154.
- [29] R. G. Pearson, Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734–740.
- [30] A. U. Orozco-Valencia,; Gázquez, J. L.; Vela, A. Global and Local Partitioning of the Charge Transferred in the Parr-Pearson Model. *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 4019–4029.
- [31] U. Orozco-Valencia; Gázquez, J. L.; Vela, A. Donation and Back-Donation Analyzed through a Charge Transfer Model Based on Density Functional Theory. *J. Mol. Model.* **2017**, 23, 207.
- [32] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. Te Velde and E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391–403.
- [33] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 931–967.
- [34] E. J. Baerends, T. Ziegler, A. J. Atkins, J. Autschbach, D. Bashford, A. Be'rces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, D. V. Chulhai, L. Deng, R. M. Dickson, J. M. Dieterich, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Go'tz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Gru'ning, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J. W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. V. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S. M. Morton, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, C. A. Peeples, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C.

- Pye, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, R. Ru"ger, P. R. T. Schipper, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, M. Sola`, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo and A. L. Yakovlev, ADF2016.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, **2016**, <http://www.scm.com>.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865–3868.
- [36] J. G. Snijders, E. J. Baerends; P. At Vernooijs. *Data Nucl. Data Tables*. **1982**, 26, 483
- [37] E. Van Lenthe, E. J. J. Baerends, *Comput. Chem.* **2003**, 24, 142.
- [38] E. Van Lenthe, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 8943–8953.
- [39] *Handbook of Chemistry & Physics*, CRC Press, **1984**, 65 éd. (ISBN 978-0-8493-0465-1 et 0-8493-0465-2)
- [40] L.R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez., *J Org Chem.* **2008**, 73, 4615- 4624.
- [41] I. Fleming; "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions" (John Wiley & Sons, New York), **1976**.
- [42] L. R. Domingo, Chamorro, E.; Pérez, P. Understanding the Reactivity of Captodative Ethylenes in Polar Cycloaddition Reactions. A Theoretical Study. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4615–4624.
- [43] M. Özcan,; Dehri, İ.; Erbil, M. Organic Sulphur-Containing Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media: Correlation between Inhibition Efficiency and Chemical Structure. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 236, 155–164.
- [44] P.K. Chattarj, B.Maiti,U.Sarkar,*J.Phys.Chem.A* **2003**,107, 4973.
- [45] R.S.Mulliken,*J.Chem.Phys.* **1955**,23, 1833.
- [46] C. Morell, Grand, A.; Toro-Labbé, A. New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 205–212.

- [47] C. Morell, Grand, A.; Toro-Labbé, A. Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 342–346.
- [48] E. Scrocco, Tomasi, J. The Electrostatic Molecular Potential as a Tool for the Interpretation of Molecular Properties. *New Concepts II. Topics in Current Chemistry Fortschritte der Chemischen Forschung*; Springer: Berlin/Heidelberg, **1973**.
- [49] P. Sjöberg.; Politzer, P. Use of the Electrostatic Potential at the Molecular Surface to Interpret and Predict Nucleophilic Processes. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3959–3961.
- [50] J. S. Murray, Politzer, P. The Electrostatic Potential: An Overview. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, 1, 153–163.
- [51] S. R. Gadre, Suresh, C. H.; Mohan, N. Electrostatic Potential Topology for Probing Molecular Structure, Bonding and Reactivity. *Molecules* **2021**, 26, 3289.
- [52] J. L. Gazquez; In *Chemical hardness. Structure and Bonding 80* (ed.) K.D. Sen Berlin: Springer-Verlag. **1993**.
- [53] E. Scrocco, J. Tomasi., *Adv. Quantum Chem.* **1979**, 11, 115
- [54] J. Parr, R.G., Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.
- [55] R. K. Singh, S. K. Vermal; P. D. Sharma. *Int. J. of ChemTech Res.* **2011**, 3, 1571-1579.
- [56] PP.Singh, G.Mishra, V. Tamnay. *Int.J.of chemTech Res.* **2011**, 1, 96-107

CHAPITRE IV :

ETUDE THÉORIQUE DE LA COMPLÉXATION DES MÉTAUX DE TRANSITION AVEC LES AMINOPOLYCARBOXYLATES BIODÉGRADABLE

IV.1. Introduction

Les déchets industriels renferment des quantités substantielles de métaux lourds qui peuvent nuire à la santé humaine et à l'équilibre des écosystèmes. Il est devenu essentiel de promouvoir le développement de technologies novatrices qui préservent l'environnement afin de protéger les écosystèmes. Ainsi, de nouvelles approches visant à minimiser les risques liés aux produits chimiques dangereux, notamment l'ingénierie chimique verte pour l'extraction des métaux lourds des déchets industriels, doivent être largement explorées.

La technologie de chélation [1–4], considérée comme une tendance de recherche innovante depuis longtemps, a démontré son potentiel dans le développement d'une technologie d'extraction durable des métaux à partir de sites contaminés par des métaux [5–15]. Cependant, le mécanisme d'interaction des ligands avec les métaux et les risques écotoxicologiques associés à l'augmentation de la biodisponibilité des métaux lourds résultant de la formation de complexes chélate-métal (voir, par exemple, les références [16-19]) ne sont pas encore entièrement élucidés. En conséquence, les chercheurs se tournent vers des études théoriques pour interpréter et compléter les études expérimentales dans ce domaine.

Les méthodes DFT ont été employées pour calculer divers agents chélateurs afin d'étudier les propriétés de coordination de ces agents avec des ions métalliques [20–24]. Chen et al [25] ont mis en évidence que le processus de complexation des métaux se produit sous la forme d'une réaction de substitution des molécules d'eau coordonnées par des agents chélatants Garima et al[26] ont examiné la stabilité de certains complexes de métaux de transition avec différents ligands aminopolycarboxyliques chélateurs tels que l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique (EDDS), l'acide nitrilotriacétique (NTA), et ont étudié les processus de désolvatation et de complexation pour rationaliser la dynamique des réactions de substitution de ligands.

Cette étude cherchera à explorer comment les ligands de nouvelle génération, tels que l'acide glutamique N,N-bis(carboxyméthyl) tétrasodium (GLDA), l'acide N-(1,2-dicarboxyéthyl)-D, l'aspartique (acide iminodisuccinique) ISA, interagissent avec les ions de métaux de transition tardifs tels que Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} , et à comparer ces interactions avec celles du ligand classique EDTA (voir Figure IV-1), en utilisant des méthodes fonctionnelles de densité.

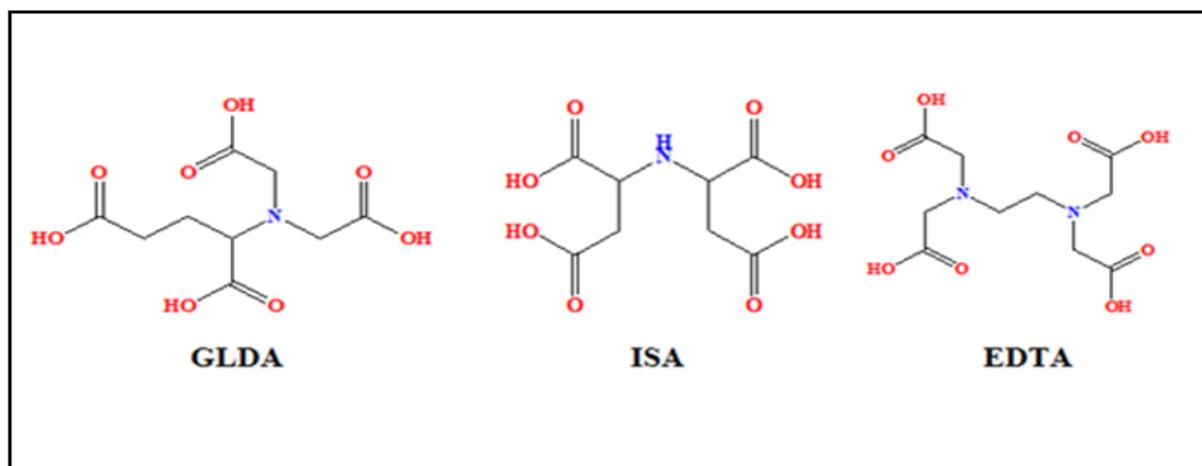


Figure IV. 1: Les acides aminopolycarboxyliques étudiés

IV.2. Méthode de calcul

Dans cette étude, les calculs DFT ont été réalisés à l'aide du programme Amsterdam Density Functional (ADF), développé par Baerends et al [27–29]. L'échange et La corrélation électronique a été traitée dans le cadre d'une approximation de gradient généralisé (GGA) en utilisant la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [30]. Les calculs ont été effectués avec un ensemble de bases orbitales de type Slater (STO) triple ζ pour tous les éléments, complété par deux fonctions de polarisation simple ζ . Les petits noyaux ont été gelés pour les orbitales internes. Les corrections relativistes ont été incorporées en utilisant la méthode d'approximation régulière d'ordre zéro scalaire relativiste (ZORA) [31]. L'analyse topologique a été réalisée à l'aide d'ADF et DGrid [32], en utilisant le fichier tape 21 d'ADF.

IV.3. Systèmes étudiés

IV.3.1. l'acide glutamique N,N-bis(carboxyméthyl) tétrasodium GLDA

Le GLDA, un ligand pentadentate de nouvelle génération, se distingue en tant qu'aminopolycarboxylate biodégradable (APC) particulièrement significatif, possédant un atome d'azote qui le rend plus aisément biodégradable que les APC classiques (voir Figure IV-1) [33]. Ce ligand est réputé sans effet toxique sur la santé humaine et est reconnu comme un chélateur régulant la réactivité et les applications des ions métalliques dans divers domaines tels que l'industrie, le domestique et l'agriculture. Il est couramment utilisé pour la complexation de différents ions métalliques bi- et trivalents [34,35].

À notre connaissance, peu de recherches ont été menées sur la complexation de tout métal avec le chélateur GLDA [36–42], et il n'a pas encore été caractérisé pour une chélation

spécifique avec des ions. Simultanément, il existe actuellement un besoin pressant d'une approche rationnelle dans la conception de ligands pour la complexation sélective des ions métalliques en solution et pour la compréhension des caractéristiques régissant cette sélectivité. Dans cette optique, l'objectif de la présente recherche est de réaliser des calculs de structure électronique et de thermodynamique de chélation, initialement conceptualisés par Martell [43], afin d'obtenir un aperçu des facteurs contrôlant la capacité de chélation du GLDA avec les ions bivalents des métaux de transition de première rangée (voir Figure IV.1).

IV.3.2. acide iminodisuccinique ISA ou IDS

L'iminodisuccinate de tétrasodium (ISA ou IDS) se distingue en tant que chélateur facilement biodégradable et respectueux de l'environnement, trouvant une large utilisation dans des domaines tels que le traitement de l'eau, l'agriculture, le traitement des métaux, l'élimination du tartre et la prévention (Hyvönen et al. 2003, Sillanpää et al. 2003, Wu et al. 2015). L'IDS, comprenant quatre groupes carboxyle (-COOH) et un atome d'azote, est capable d'interagir avec des sites actifs et de former des complexes penta-dentés (Kołodzyńska, 2013). La formule développée de l'IDS est illustrée à la Figure IV-1.

L'IDS présente d'excellentes propriétés chélatrices avec les ions métalliques, en particulier les ions zinc et les ions calcium. Il forme des complexes chélates de stabilité moyenne, empêchant ainsi la formation de sels insolubles. Ces caractéristiques font de l'IDS un choix privilégié dans diverses applications, contribuant à la résolution de problèmes liés à la présence d'ions métalliques dans différents contextes industriels et environnementaux.

IV.3.3. Le complexe éthylène diamine tétraacétique EDTA

L'EDTA est une molécule présentant six sites basiques, dont quatre proviennent des groupes carboxylates et deux des groupes amines. Cette configuration lui confère un caractère hexadenté, bien qu'il puisse être tétradenté si l'on considère uniquement les sites carboxyliques. Cette propriété principale de l'EDTA réside dans son fort pouvoir de complexation, lui permettant de former des complexes métalliques très stables. L'EDTA se lie aux cations métalliques sous forme de ses bases conjuguées. Son utilisation comme chélateur a été découverte en 1935 par Ferdinand Münz [44] (voir Figure IV-1).

IV.4. Etude structurale

Notre travail se concentre sur l'étude des complexes de métaux de transition impliquant GLDA, ISA, et EDTA, désignés respectivement par GLDA-M, ISA-M, et EDTA-M, où (M= manganate (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), fer (Fe), et zinc (Zn)). La structure géométrique de ces composés est illustrée dans les Figures IV-2, 3, et 4.

L'analyse des fréquences sur les géométries optimisées des complexes étudiés montre que toutes les valeurs de fréquence sont positives dans le diagramme d'intensité IR (Km/mole) en fonction de la fréquence (cm-1), ce qui suggère la stabilité de toutes les géométries examinées.

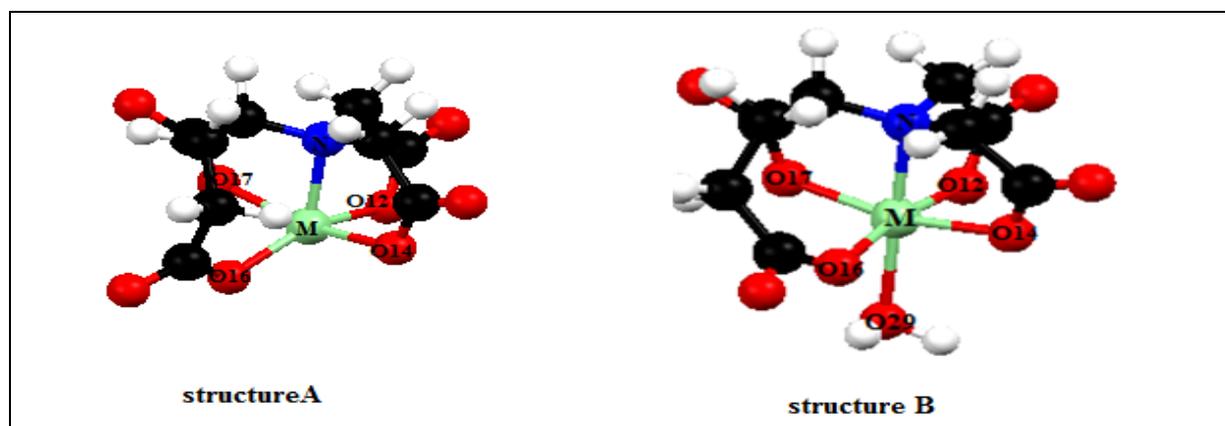


Figure IV. 2: Structures optimisées des complexes GLDA-M ou (M=Mn⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺²)

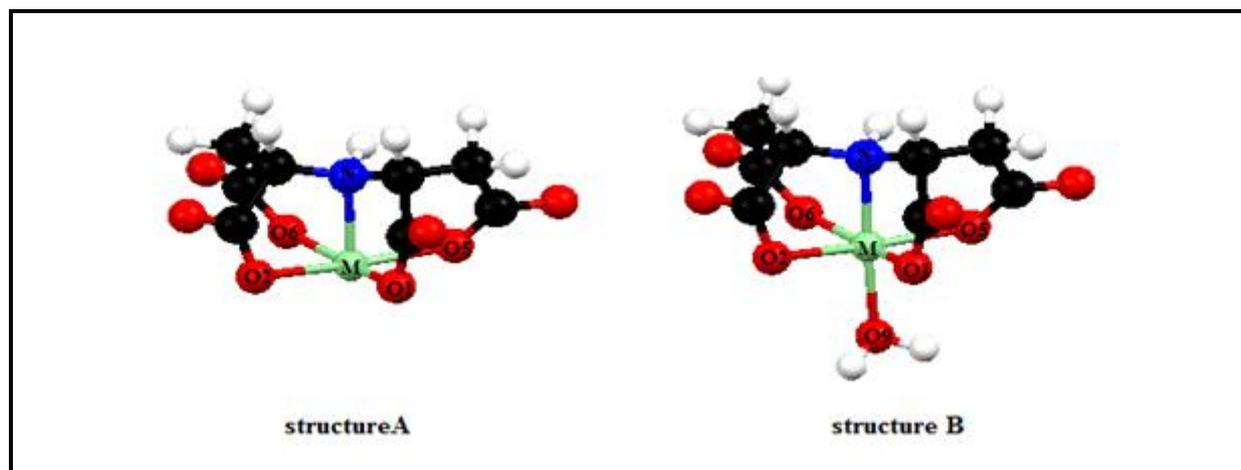


Figure IV. 3: Structures optimisées des complexes ISA-M ou (M=Mn⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺²)

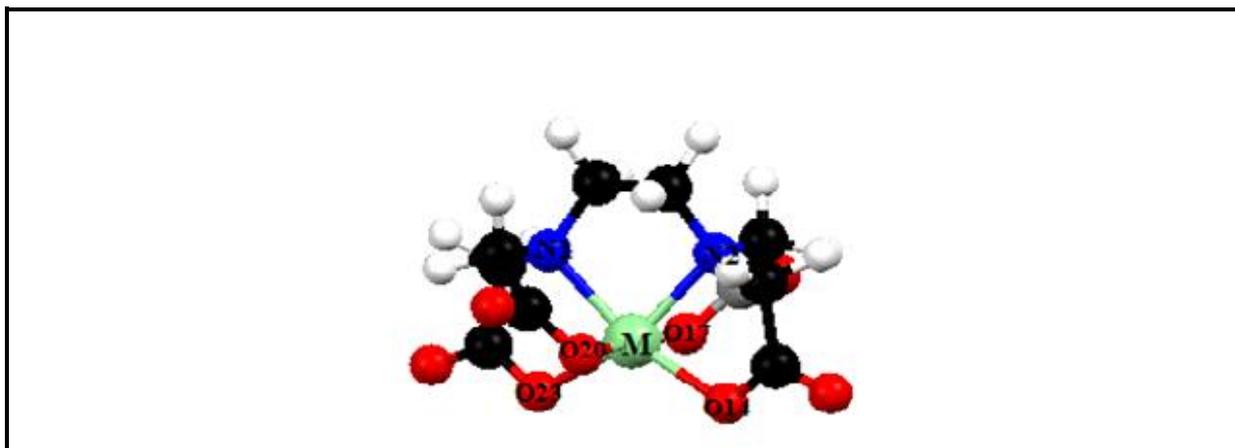


Figure IV. 4: Structures optimisées des complexes EDTA-M ou (M=Mn⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺²)

Jusqu'à présent, aucune structure cristallographique des complexes GLDA et ISA n'a été répertoriée. Par conséquent, deux propositions de géométrie peuvent être avancées : la première implique la sphère de coordination constituée par l'azote et quatre oxygènes des fonctions carboxyliques, formant ainsi un complexe pyramide à base carrée (A : coordination 5). La seconde complète cette sphère de coordination avec une molécule d'eau, conduisant à une structure octaédrique (B : coordination 6). Les complexes formés par l'acide EDTA se complexent sous forme d'octaèdres (voir Figures IV-2, 3, 4, 5).

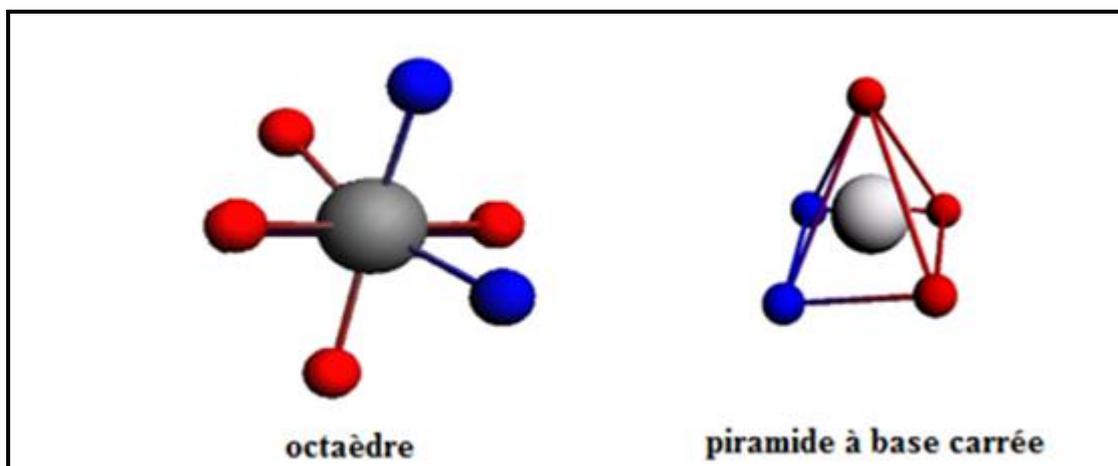


Figure IV. 5: Les géométries formées pour les complexes étudiés.

Chapitre IV : Etude théorique de la complexation de métaux de transition avec les aminopolycarboxylates Biodégradable

Tableau IV. 1: Les paramètres structuraux et les énergies de liaison des complexes L-M, où (L : GLDA, ISA et EDTA) et (M = Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Zn⁺² et Ni⁺²).

GLDA (structure A)								
M ⁺²	Longueurs des liaisons (Å)						Angles dièdres(°)	E(kcal)
	spin	M-O ₁₇	M-O ₁₂	M-O ₁₄	M-O ₁₆	M-N		
Mn ⁺²	HS	2.22	2.07	2.20	2.03	2.22	26.6	-4503.29
Fe ⁺²	HS	2.12	2.08	2.08	1.98	2.17	28.4	-4473.42
	BS	1.97	1.94	1.97	1.92	1.90	13.4	-4460.66
Co ⁺²	HS	2.13	2.01	2.09	1.95	2.07	23.4	-4446.16
	BS	1.39	1.93	1.94	1.91	2.06	13.7	-4447.09
Ni ⁺²	HS	2.08	2.00	2.08	1.96	2.00	20.00	-4333.75
Zn ⁺²	HS	2.21	2.00	2.17	1.95	2.09	31.6	-4316.91

GLDA (structure B)									
M ⁺²	Longueurs des liaisons (Å)						Angles dièdres(°)	E(kcal)	
	spin	M-O ₁₇	M-O ₁₂	M-O ₁₄	M-O ₁₆	M-O ₂₉			M-N
Mn ⁺²	HS	2.21	2.14	2.21	2.08	2.30	2.27	22.5	-4839.84
	BS	2.21	2.15	2.21	2.09	2.29	2.29	12.1	-4303.88
Fe ⁺²	HS	2.11	2.13	2.09	2.12	2.24	2.21	22.9	-4818.83
Co ²⁺	HS	2.12	2.08	2.13	2.02	2.22	2.11	20.1	-4783.13
Ni ²⁺	HS	2.08	2.04	2.09	2.06	2.17	2.03	15.7	-4727.28
Zn ²⁺	HS	2.15	2.10	2.17	2.05	2.19	2.14	20.3	-4654.01

ISA-M (structure A)								
M ⁺²	Longueurs des liaisons (Å)						Angles dièdres(°)	E(kcal)
	spin	M-O ₁	M-O ₂	M-O ₅	M-O ₆	M-N		
Mn ⁺²	HS	2.21	2.20	2.15	2.15	2.17	360.00	-4126.47
	BS	2.03	2.02	2.01	2.01	1.96	359.90	-4094.31
Fe ⁺²	HS	2.15	2.20	2.09	2.06	2.10	358.90	-4094.08
	BS	1.99	1.99	1.98	1.98	1.88	359.96	-4085.90
Co ⁺²	HS	2.12	2.11	2.04	2.05	2.05	359.30	-4069.49

Chapitre IV : Etude théorique de la complexation de métaux de transition avec les aminopolycarboxylates Biodégradable

	BS	1.96	1.95	1.96	1.96	2.06		359.83	-4070.01
Ni²⁺	HS	2.08	2.08	2.05	2.05	1.99		359.40	-4012.59
Zn²⁺	HS	2.15	2.15	2.07	2.08	2.07		359.70	-3935.71

ISA-M (structure B)

M²⁺	spin	Longueurs des liaisons (Å)						Angles dièdres(°)	E (kcal)
		M-O₁	M-O₂	M-O₅	M-O₆	M-O₉	M-N		
Mn²⁺	HS	2.25	2.23	2.19	2.20	2.26	2.20	359.1	-4465.19
	BS	2.02	2.02	2.03	2.02	2.14	1.97	359.20	-4438.24
Fe²⁺	HS	2.16	2.22	2.17	2.10	2.22	2.13	358.6	-4433.87
	BS	1.99	1.99	2.00	2.01	2.11	1.92	359.32	-4430.70
Co²⁺	HS	2.16	2.16	2.09	2.10	2.20	2.07	357.5	-4408.90
Ni²⁺	HS	2.11	2.10	2.10	2.10	2.15	2.01	358.9	-4353.18
Zn²⁺	HS	2.20	2.17	2.14	2.15	2.15	2.09	358.7	-4277.69

EDTA-M

M²⁺	spin	Longueurs des liaisons (Å)						Angles dièdres(°)	E(kcal)
		M-O₁₄	M-O₁₇	M-O₂₀	M-O₂₃	M-N1	M-N2		
Mn²⁺	HS	2.15	2.20	2.20	2.15	2.32	2.32	36.9	-5167.99
Fe²⁺	HS	2.08	2.17	2.16	2.09	2.25	2.25	35.9	-5138.69
	BS	2.02	1.98	1.98	2.02	1.98	1.98	45.24	-5138.11
Co²⁺	HS	2.10	2.11	2.11	2.10	2.18	2.18	35.37	-5114.09
	BS	1.98	1.96	1.93	1.98	1.98	2.15	44.04	-5112.06
Ni²⁺	HS	2.10	2.09	2.09	2.10	2.08	2.08	42.28	-5058.40
Zn²⁺	HS	2.09	2.17	2.17	2.09	2.20	2.20	39.29	-4984.30

Nous notons également que la structure B (coordination 6) est plus stable que la structure A (coordination 5). Les énergies des complexes GLDA-M (HS) sont plus stables que celles des complexes (BS), avec des valeurs de 32.16 kcal/mol pour le Mn²⁺, 12,76 kcal/mol pour le Fe²⁺ et 0.07 kcal/mol pour le Co²⁺. Cette tendance est également observée pour les complexes ISA-M, avec des valeurs de 32,16 kcal/mol pour le Mn²⁺ et 8,18 kcal/mol pour le Fe²⁺.

Dans les complexes GLDA (structure A), toutes les liaisons M-O sont équatoriales, la liaison (M-O₁₇) présentant la plus grande valeur, allant de 2,08 Å pour Ni²⁺ à 2,22 Å pour Mn²⁺. Cette variance de liaison (M-O₁₇) suit la tendance :



Dans les complexes ISA (structure A), toutes les liaisons M-O sont également équatoriales, avec la liaison M-O1 présentant la plus grande valeur de 2,08 Å pour Ni²⁺ à 2,21 Å pour Mn²⁺, suivant la tendance :



La même tendance est observée pour la structure B des complexes, avec un allongement de la liaison axiale M-O₂₉ (voir Figure IV. 2, 3 et 4).

Cette stabilité significative influence considérablement la déformation de l'angle dièdre, variant entre 10 et 20 degrés, en raison de l'occupation électronique de l'HS HOMO et, dans une moindre mesure, de l'HOMO-1, avec un caractère (anti-bonding sigma) dx²-y², tandis que ces orbitales sont vides dans la configuration BS.

La variation des angles dièdres sont illustrées sur les Figures IV. 6. On note que la valeur la plus faible est observée pour les complexes de nickel pour GLDA et de cobalt pour ISA et EDTA.

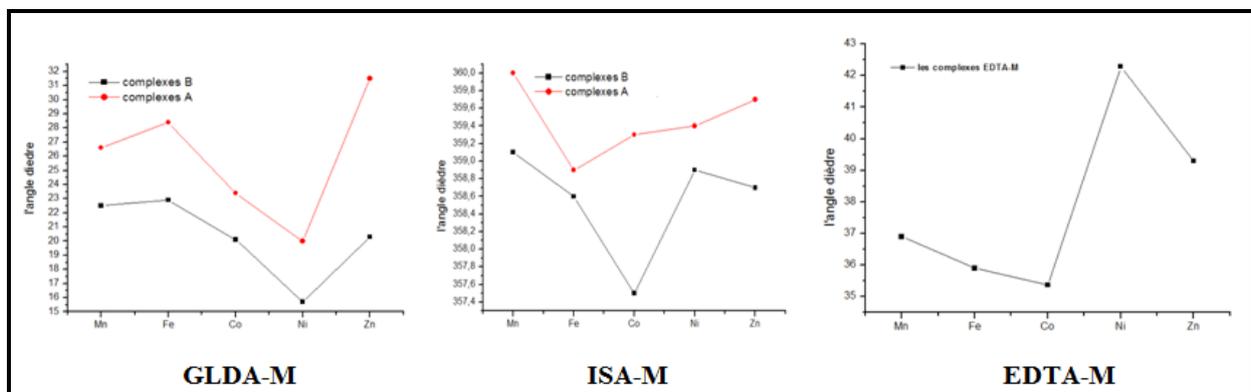


Figure IV. 6: Les angles dièdres du (GLDA-M « O₁₂O₁₄O₁₆O₁₇ », ISA-M « O₅O₁O₂O₆ » et EDTA-M « O₁₇O₁₄O₂₀O₂₃ »

IV.5 .Analyse orbitalaire

Les schémas des orbitales moléculaires obtenus par la méthode DFT pour les complexes optimisés L-M, où L représente GLDA, ISA et EDTA, et M représente Fe⁺², Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Zn⁺² et Ni⁺², sont présentés dans les Figures **IV.7**, **IV.8** et **IV.9**. Les compositions des orbitales frontières sont répertoriées dans les Tableaux **IV.2**, **IV.3** et **IV.4**.

.À première vue, on observe un significatif écart énergétique entre les orbitales occupées et vacantes, ce qui concorde avec la stabilité des composés. L'écart énergétique entre l'orbitale occupée (HOMO) et l'orbitale vacante (LUMO) du zinc (Zn) se révèle être plus prononcé par rapport à l'ensemble des complexes étudiés. En classant les géométries, on constate que le fer (Fe⁺²) présente l'arrangement le moins stable selon l'ordre suivant :



En analysant le gap énergétique des complexes, on observe que le ligand EDTA affiche le gap le plus élevé, indiquant ainsi une excellente stabilité de ce composé par rapport à GLDA et ISA, classés dans l'ordre suivant :



La situation énergétique de l'orbitale HOMO indique que les composés GLDA-M, ISA-M et EDTA-M (où M = Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² et Zn⁺²) présentent une capacité significative à libérer des électrons. En conséquence, l'orbitale LUMO permet à ces composés de jouer le rôle d'accepteur d'électrons.

Tableau IV. 2: Energies (eV) des orbitales moléculaires pour les différents complexes GLDA-M où (M = Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺).

GLDA –M (Structure A/ B)					
<u>GLDA -Mn</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-4.391/-3.887	-3.690/-3.550	-0.828/-0.565	-0.602/-0.490	2.862/2.985
Spin β	-5.785/-5.660	-5.719/-5.646	-1.578/-1.247	-1.446/-1.174	4.141/4.399
<u>GLDA -Fe</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-4.793/-4.410	-4.375/-4.056	-0.684/-0.621	-0.676/-0.443	3.691/3.435
Spin β	-5.717/-5.558	-3.388/-2.967	-2.736/-2.399	-2.573/-2.298	0.652/0.568
<u>GLDA -Co</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-4.769/-4.310	-4.344/-4.184	-0.851/-0.671	-0.636/ -0.514	3.493/3.513
Spin β	-4.139/-3.892	-3.982/-3.761	-3.222/-3.045	-2.203/-1.756	0.760/0.716
<u>GLDA -Ni</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-5.072/-4.459	-4.446/-4.400	-0.856/-0.607	-0.650/-0.520	3.590/3.793
Spin β	-4.028/-4.661	-4.649/-4.484	-3.156/-2.353	-2.447/-2.291	1.493/2.131
<u>GLDA -Zn</u>					
	<u>HOMO-1</u>	<u>HOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
	-5.712/-5.497	-5.537/-5.436	-0.857/-0.754	-0.698/-0.548	4.680/4.682

Tableau IV. 3: Energies (eV) des orbitales moléculaires pour les différents complexes ISA-M où (M = Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² et Zn⁺²).

<u>ISA -M (Structure A/ B)</u>					
<u>ISA -Mn</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-4.275/-3.891	-3.839/-3.782	-0.765/-0.733	-0.680/-0.629	3.074/3.049
Spin β	-5.772/-5.700	-5.760/-5.664	-1.582/-1.403	-1.550/-1.334	4.178/4.261
<u>ISA -Fe</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-4.474/-4.303	-4.262/-3.943	-0.789/-0.701	-0.532/-0.544	3.473/3.242
Spin β	-5.809/-5.717	-3.115/-2.252	-2.658/-2.361	-2.527/-2.304	0.457/0.109
<u>ISA -Co</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-4.551/-4.489	-4.475/-4.196	-0.842/-0.711	-0.517/-0.479	3.633/3.485
Spin β	-4.100/-3.937	-4.058/-3.892	-3.364/-3.138	-2.171/-1.995	0.694/0.754
<u>ISA -Ni</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-4.949/-4.542	-4.502/-4.450	-0.849/-0.734	-0.518/-0.416	3.653/3.716
Spin β	-5.066/-4.766	-4.735/-4.599	-3.079/-2.499	-2.524/-2.394	1.656/2.100
<u>ISA -Zn</u>					
	<u>HOMO-1</u>	<u>HOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
	-5.699/-5.439	-5.518/-5.414	-0.964/-0.701	-0.819/-0.672	4.554/4.713

Tableau IV. 4: Energies (eV) des orbitales moléculaires pour les différents complexes EDTA-M où (M= Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺).

<u>EDTA -Mn</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-3.686	-3.395	-0.478	-0.428	2.917
Spin β	-5.679	-5.613	-1.167	-1.005	4.446
<u>EDTA -Fe</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-4.093	-3.818	-0.467	-0.450	3.351
Spin β	-5.688	-2.641	-2.147	-1.847	0.494
<u>EDTA -Co</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-4.195	-4.108	-0.441	-0.408	3.667
Spin β	-3.751	-3.627	-2.812	-1.618	0.815
<u>EDTA -Ni</u>					
	<u>SOMO-1</u>	<u>SOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
Spin α	-4.267	-4.169	-0.466	-0.398	3.703
Spin β	-4.423	-4.366	-2.157	-2.145	2.209
<u>EDTA -Zn</u>					
	<u>HOMO-1</u>	<u>HOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>LUMO+1</u>	<u>E_{gap}</u>
	-5.347	-5.189	-0.475	-0.461	4.714

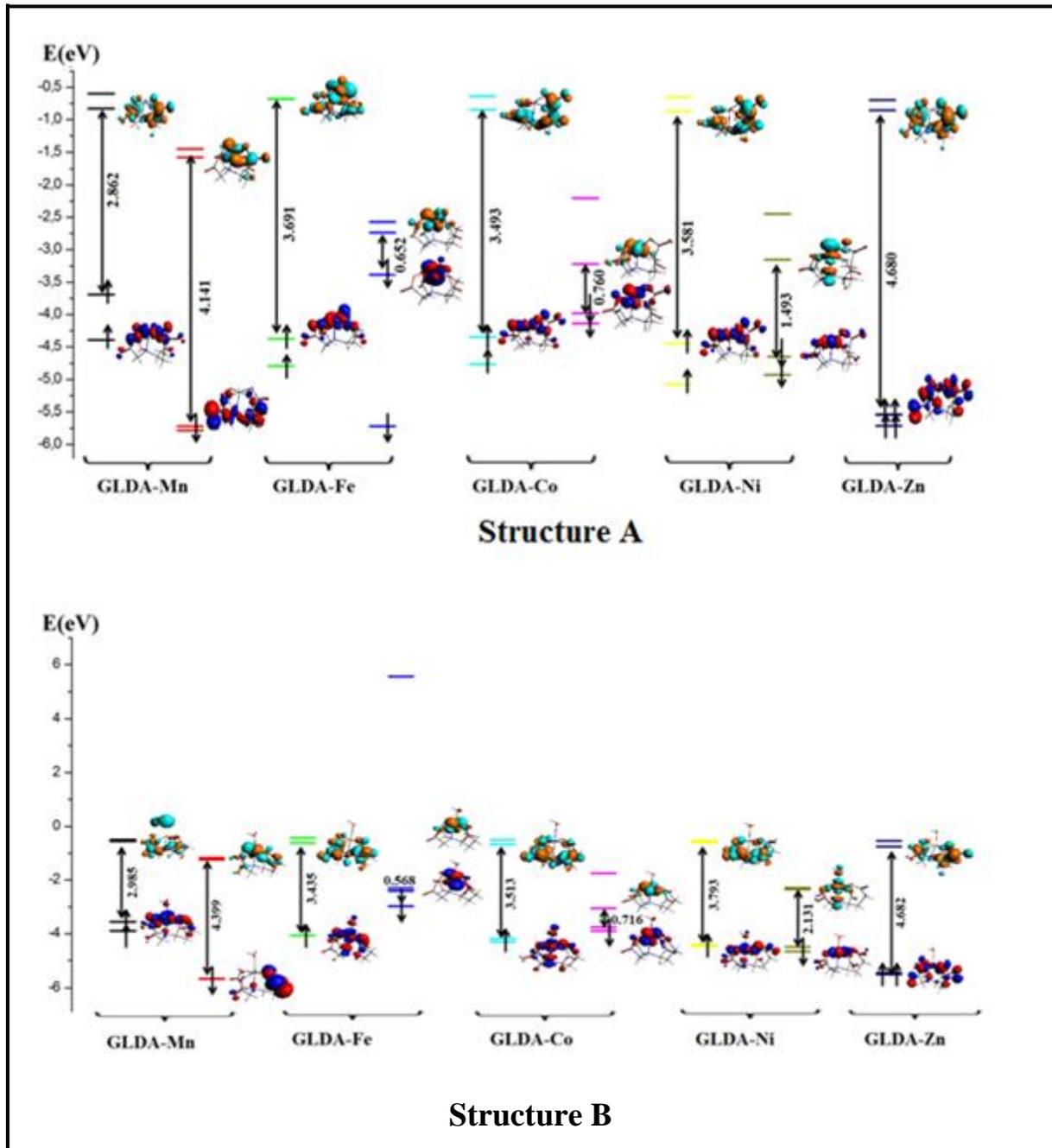


Figure IV. 7: Diagrammes orbitaux moléculaires obtenus en méthode DFT pour les différents complexes **GLDA-M** où (M= Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} et Zn^{+2}) (Structure A et B).

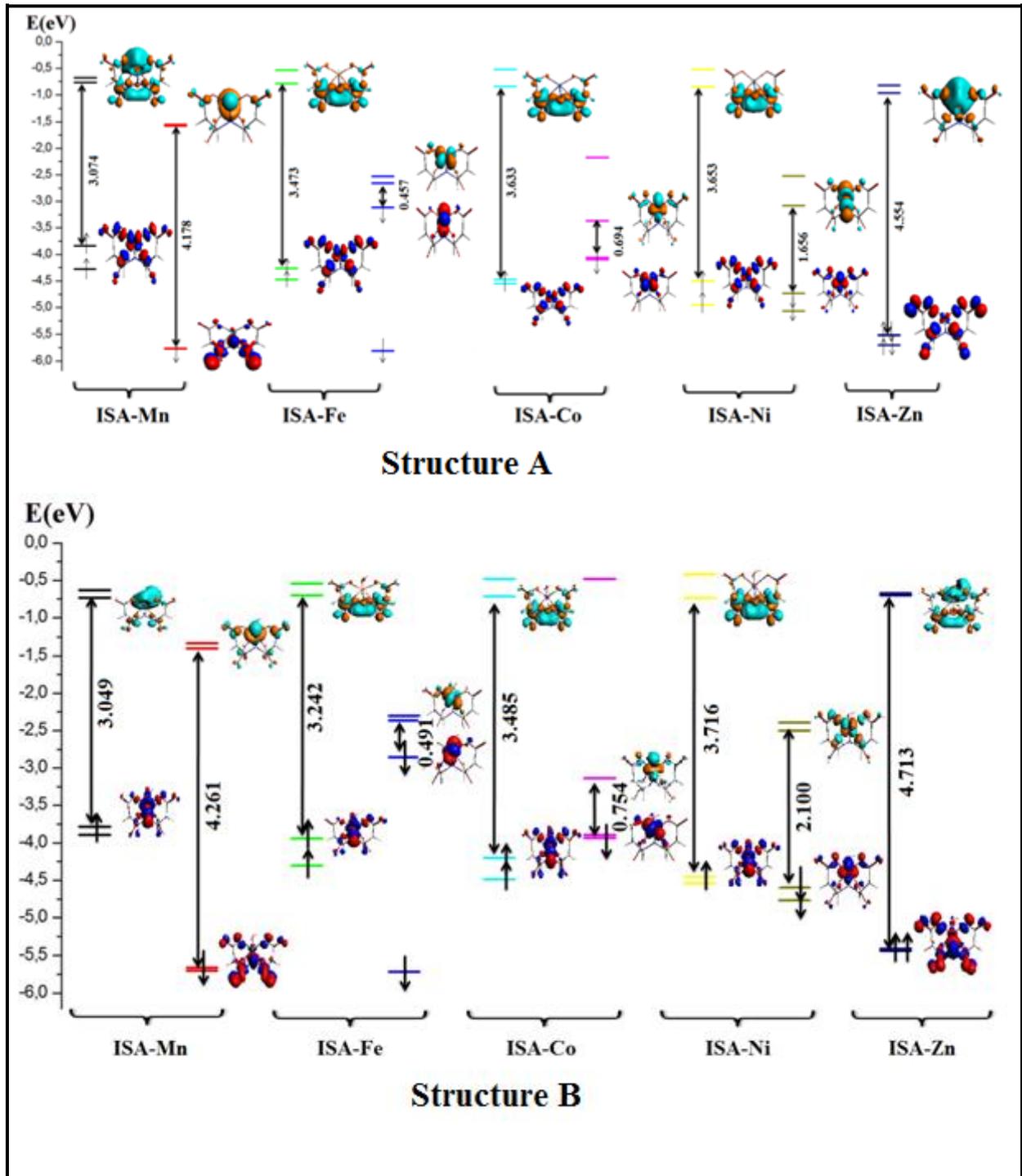


Figure IV. 8: Diagrammes orbitaux moléculaires obtenus en méthode DFT pour pour les différents complexes **ISA-M** où (M= Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺) (Structure A et B).

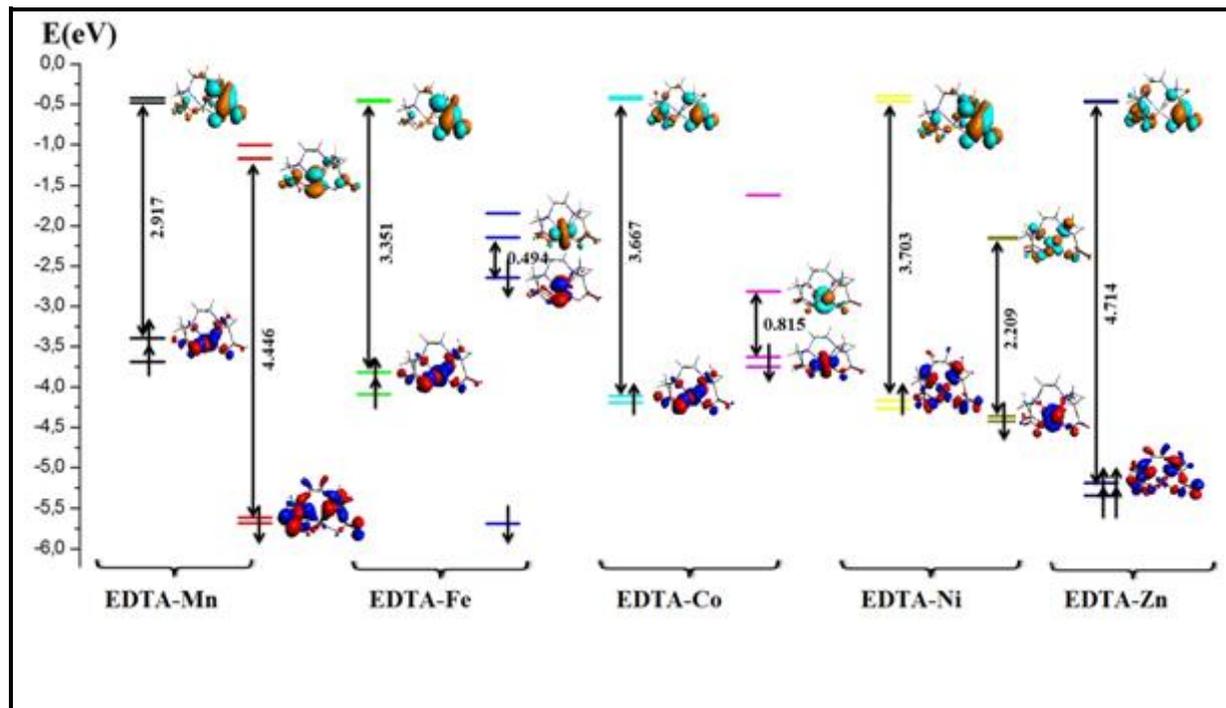


Figure IV. 9: Diagrammes orbitaux moléculaires obtenus en méthode DFT pour les différents complexes **EDTA-M** où (M= Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺) (Structure A et B).

IV.6 .Analyse des charges

Les données des charges de Hirshfeld pour chaque atome, obtenues à partir du calcul quantique DFT, sont présentées dans le Tableau IV.5.

En se basant sur les valeurs du tableau **IV.5**, on constate que les charges des métaux des complexes sont toutes positives. Notamment, les complexes de cobalt (Co) présentent une charge moins élevée par rapport aux autres complexes. La présence d'une charge négative sur les atomes d'oxygène (O) des ligands liés au métal, ainsi que la charge positive du métal, indique l'existence d'une attraction électrostatique dans tous les composés de la série étudiée.

Les valeurs des charges sont significativement positives pour le nickel (Ni²⁺), le zinc (Zn²⁺), et la charge très négative sur chaque oxygène lié aux Ni²⁺ et Zn²⁺ démontre une attraction électrostatique intense dans ces deux complexes.

Tableau IV. 5: Les charges de Hirshfeld des complexes L-M où (L : GLDA, ISA et EDTA) et (M= Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² et Zn⁺²).

GLDA –M (structure B)							
Métal	M	O ₂₉	O ₁₂	O ₁₇	O ₁₆	O ₁₄	N
Mn ⁺²	0.273	-0.204	-0.305	-0.312	-0.315	-0.324	-0.051
Fe ⁺²	0.252	-0.209	-0.317	-0.302	-0.316	-0.307	-0.048
Co ⁺²	0.190	-0.229	-0.301	-0.294	-0.262	-0.303	-0.0381
Ni ⁺²	0.408	-0.247	-0.334	-0.330	-0.290	-0.334	-0.055
Zn ⁺²	0.392	-0.230	-0.297	-0.333	-0.328	-0.320	-0.051

GLDA –M (structure A)						
Métal	M	N	O ₁₂	O ₁₇	O ₁₆	O ₁₄
Mn ⁺²	0.345	-0.049	-0.302	-0.310	-0.318	-0.307
Fe ⁺²	0.315	-0.044	-0.313	-0.298	-0.321	-0.302
Co ⁺²	0.234	-0.036	-0.290	-0.302	-0.301	-0.426
Ni ⁺²	0.431	-0.0463	-0.330	-0.332	-0.334	-0.431
Zn ⁺²	0.418	-0.048	-0.419	-0.339	-0.319	-0.439

ISA –M (structure B)							
Métal	M	O ₉	O ₅	O ₁	O ₂	O ₆	N
Mn ⁺²	0.313	-0.194	-0.317	-0.331	-0.329	-0.322	-0.097
Fe ⁺²	0.251	-0.199	-0.314	-0.317	-0.330	-0.306	-0.091
Co ⁺²	0.215	-0.199	-0.300	-0.313	-0.314	-0.304	-0.083
Ni ⁺²	0.456	-0.227	-0.333	-0.336	-0.434	-0.333	-0.100
Zn ⁺²	0.425	-0.202	-0.335	-0.344	-0.342	-0.335	-0.098

ISA –M (structure A)						
Métal	M	N	O ₁	O ₂	O ₅	O ₆
Mn ⁺²	0.420	-0.094	-0.324	-0.323	-0.313	-0.312
Fe ⁺²	0.333	-0.087	-0.318	-0.325	-0.305	-0.298
Co ⁺²	0.266	-0.080	-0.312	-0.313	-0.297	-0.297
Ni ⁺²	0.456	-0.091	-0.339	-0.339	-0.336	-0.336
Zn ⁺²	0.484	-0.099	-0.341	-0.341	-0.332	-0.332

EDTA-M							
Métal	M	O ₁₄	O ₂₀	O ₂₃	O ₁₇	N ₁	N ₂
Mn ⁺²	0.280	-0.313	-0.304	-0.313	-0.303	-0.048	-0.048

Fe⁺²	0.226	-0.303	-0.303	-0.302	-0.304	-0.042	-0.042
Co⁺²	0.183	-0.306	-0.296	-0.308	-0.294	-0.034	-0.034
Ni⁺²	0.388	-0.347	-0.314	-0.348	-0.315	-0.033	-0.054
Zn⁺²	0.378	-0.329	-0.322	-0.329	-0.321	-0.050	-0.051

IV.7 .Analyse topologique AIM

Afin d'explorer les diverses interactions au sein des systèmes étudiés, la théorie QTAIM est employée. Ces interactions sont identifiées entre les atomes par des points critiques de liaison (BCP, en rouge sur les figures) et la formation de cycles caractérisés par des points critiques d'anneaux RCP (indiqués en vert) [45–48]. Comme anticipé, la présence de BCP visible sur les figures indique des interactions liées par coordination ainsi que certaines interactions intermoléculaires supplémentaires dans les deux complexes A (coordination 5) et B (coordination 6).

En plus des quatre anneaux formés par le métal et les atomes donneurs dans le ligand et caractérisés par des RCP, on observe l'existence d'autres RCP en raison de la formation d'interactions intermoléculaires supplémentaires. Les résultats de l'analyse topologique des complexes, notamment les valeurs de la densité électronique, $\rho(r)$, et de son laplacien, $\nabla^2 \rho(r)$, sont regroupées dans les tableaux **IV.6.7.8.9 et 10**, respectivement.

Les points critiques BCP des composés M-L, où (L : GLDA, ISA et EDTA) et (M : Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² et Zn⁺²) sont caractérisés par des valeurs positives de la densité électronique $\rho(r)$, des valeurs positives du laplacien $\nabla^2 \rho(r)$, des valeurs négatives de H(r) et des valeurs de $|V/G| > 1$, ces paramètres; selon le classement de Espinosa et al [49-50] correspondent à la liaison de type intermédiaires (entre covalent et ionique).

Les valeurs les plus élevées de ρ_{BCP} pour les interactions M-N et M-O sont observées pour les complexes A, suivant la tendance :

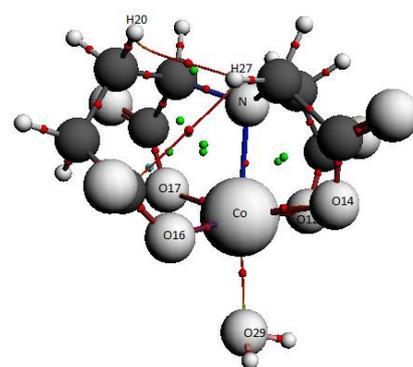
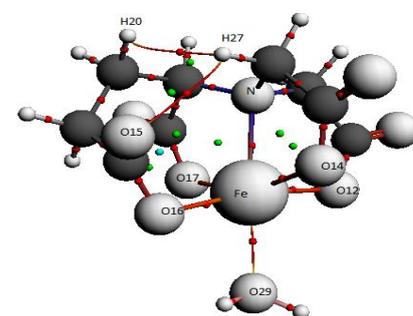
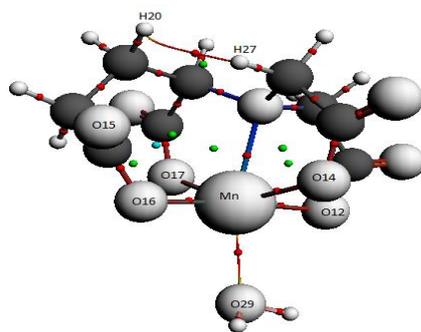


Une corrélation linéaire notable entre ρ_{BCP} et les longueurs de liaison M-O et M-N est observée (voir figure **IV.10**).

Tous les complexes de GLDA présentent des interactions H-H supplémentaires, tandis que les complexes Fe^{2+} exhibent une autre interaction interatomique O15-H, apparemment absente dans les autres complexes. Ces contacts étroits H-H dans les complexes sont associés à une sorte d'enroulement du ligand autour du cation, la courbure du ligand facilitant l'interaction des paires d'atomes H-H voisins.

Tableau IV. 6: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes **GLDA-M** où (M= Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} et Zn^{+2}) (structure B).

Complexes	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$
GLDA-Mn	Mn-O(16)	0.065	0.3137	1.0983	-0.0085
	Mn-O(14)	0.051	0.2210	1.0849	-0.0051
	Mn-O(12)	0.060	0.2705	1.0977	-0.0073
	Mn-O(17)	0.051	0.2214	1.0852	-0.0052
	Mn-O(29)	0.041	0.1781	1.0502	-0.0024
	Mn-N	0.054	0.1911	1.1628	-0.0093
	H(27)-H(20)	0.016	0.0560	0.8737	0.0016
GLDA-Fe	Fe-O(16)	0.059	0.4255	1.0486	-0.0054
	Fe -O(14)	0.065	0.4161	1.0799	-0.0090
	Fe -O(12)	0.059	0.5226	1.0483	-0.0066
	Fe -O(17)	0.063	0.4180	1.0827	-0.0094
	Fe -O(29)	0.043	0.3444	1.0171	-0.0015
	Fe -N	0.059	0.5310	1.1299	-0.0198
	H(27)-H(20)	0.017	0.0385	0.7863	0.0017
H(27) -O(15)	0.0117	0.0441	0.8023	0.0018	
GLDA-Co	Co-O(16)	0.070	0.3100	1.0746	-0.0062
	Co -O(14)	0.059	0.2911	1.1073	-0.0087
	Co -O(12)	0.064	0.3521	1.1062	-0.0105
	Co -O(17)	0.060	0.2940	1.1048	-0.0086
	Co -O(29)	0.044	0.2147	1.0518	-0.0029
	Co -N	0.071	0.3114	1.1667	-0.0156
	C-H(27)	0.006	0.1051	0.9064	0.0022
	H(27)-H(20)	0.015	0.0576	0.8945	0.0014



Chapitre IV : Etude théorique de la complexation de métaux de transition avec les aminopolycarboxylates Biodégradable

GLDA-Ni	Ni-O(16)	0.061	0.3287	1.0765	-0.0068	
	Ni -O(14)	0.062	0.3037	1.0989	-0.0083	
	Ni -O(12)	0.068	0.3532	1.1021	-0.0100	
	Ni -O(17)	0.062	0.3079	1.0998	-0.0085	
	Ni -O(29)	0.048	0.2455	1.0606	-0.0040	
	Ni -N	0.084	0.3494	1.1889	-0.0203	
	H(27)-H(20)	0.017	0.0559	0.8772	0.0015	
H(19)-O(16)	0.023	0.0977	0.8874	0.0025		
GLDA-Zn	Zn-O(16)	0.064	0.3132	1.1081	-0.0095	
	Zn-O(14)	0.052	0.2568	1.1011	-0.0072	
	Zn -O(12)	0.061	0.2515	1.1010	-0.0071	
	Zn -O(17)	0.064	0.2073	1.0928	-0.0053	
	Zn -O(29)	0.047	0.1759	1.0605	-0.0028	
	Zn -N	0.065	0.2308	1.1775	-0.125	
	H(27)-H(20)	0.016	0.0385	0.7863	0.0017	

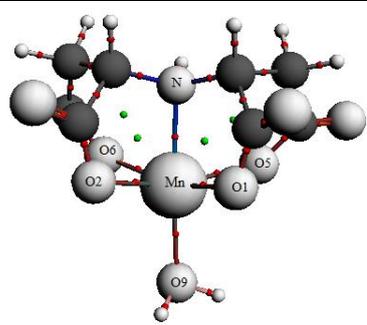
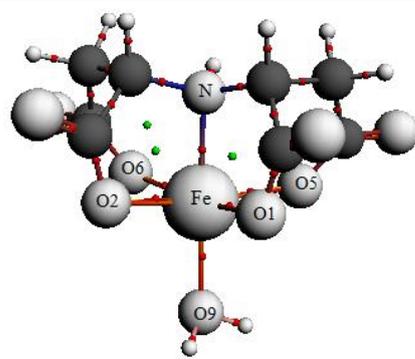
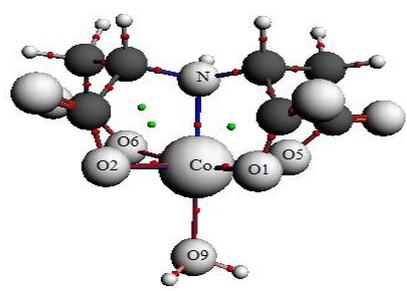
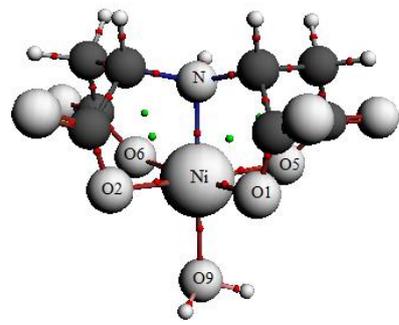
Tableau IV. 7: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes **GLDA-M** où (M= Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² et Zn⁺²) (structure A).

Complexes	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$	
GLDA-Mn	Mn-O(16)	0.075	0.3750	1.1202	-0.0128	
	Mn-O(14)	0.052	0.2115	1.0866	-0.0050	
	Mn-O(12)	0.070	0.3446	1.1205	-0.0118	
	Mn-O(17)	0.050	0.1938	1.0905	-0.0048	
	Mn-N	0.060	0.2002	1.1642	-0.0098	
	H(27)-H(20)	0.016	0.0378	0.8043	0.0015	
GLDA-Fe	Fe-O(16)	0.085	0.4831	1.0740	-0.0097	
	Fe -O(14)	0.067	0.4330	1.0778	-0.0091	
	Fe -O(12)	0.066	0.5376	1.0463	-0.0065	
	Fe -O(17)	0.061	0.4358	1.0803	-0.0095	
	Fe -N	0.065	0.5518	1.1512	-0.0246	
	H(27)-H(20)	0.017	0.0573	0.8834	0.0015	
	H(27) -O(15)	0.0255	0.1051	0.9064	0.0022	

Chapitre IV : Etude théorique de la complexation de métaux de transition avec les aminopolycarboxylates Biodégradable

GLDA-Co	Co-O(16)	0.087	0.4977	1.1175	-0.0166	
	Co -O(14)	0.064	0.4523	1.1075	-0.0136	
	Co -O(12)	0.075	0.4702	1.0934	-0.0121	
	Co -O(17)	0.058	0.4439	1.1119	-0.0140	
	Co -N	0.077	0.3127	1.1619	-0.0151	
	H(27)-H(20)	0.016	0.0434	0.8213	0.0016	
GLDA-Ni	Ni-O(16)	0.081	0.5216	1.1293	-0.0194	
	Ni -O(14)	0.064	0.4817	1.1370	-0.0191	
	Ni -O(12)	0.075	0.4918	1.1279	-0.0183	
	Ni -O(17)	0.063	0.4729	1.1441	-0.0199	
	Ni -N	0.089	0.1413	1.1394	-0.0057	
	H(27)-H(20)	0.018	0.5216	1.1293	0.0194	
GLDA-Zn	Zn-O(16)	0.084	0.4190	1.1417	-0.0173	
	Zn-O(14)	0.052	0.2015	1.0879	-0.0049	
	Zn -O(12)	0.077	0.3718	1.1361	-0.0146	
	Zn -O(17)	0.048	0.1638	1.0832	-0.0037	
	Zn -N	0.074	0.2552	1.1798	-0.0140	
	H(27)-H(20)	0.017	0.0549	0.8652	0.0016	

Tableau IV. 8: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes **ISA-M** où (M= Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² et Zn⁺²) (structure B).

Complexes	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$	
ISA-Mn	Mn-O(1)	0.0482	0.2028	1.0912	-0.005	
	Mn-O(2)	0.0504	0.2156	1.0946	-0.005	
	Mn-O(6)	0.0518	0.2359	1.0801	-0.0051	
	Mn-O(5)	0.0523	0.2383	1.0813	-0.0053	
	Mn-O(26)	0.0444	0.2006	1.0598	-0.003	
	Mn-N	0.062	0.2270	1.1717	-0.0118	
ISA-Fe	Fe-O(1)	0.0561	0.2459	1.0993	-0.0068	
	Fe -O(2)	0.0500	0.2235	1.0883	-0.0054	
	Fe -O(6)	0.0627	0.2965	1.0946	-0.0077	
	Fe -O(5)	0.0536	0.2577	1.0773	-0.0054	
	Fe -O(9)	0.0459	0.2356	0.2356	-0.0029	
	Fe -N	0.0695	0.2863	1.1616	-0.0138	
ISA-Co	Co-O(1)	0.0555	0.2474	1.1040	-0.0072	
	Co -O(2)	0.0556	0.2484	1.1051	1.1051	
	Co -O(6)	0.0602	0.3014	1.0879	-0.0073	
	Co -O(5)	0.0613	0.3127	1.0889	-0.0076	
	Co -O(9)	0.0468	0.2436	1.0556	-0.0036	
	Co -N	0.0765	0.3272	1.1723	-0.0170	
ISA-Ni	Ni-O(1)	0.0596	0.2894	1.0992	-0.0080	
	Ni -O(2)	0.0609	0.2991	1.1007	-0.0084	
	Ni -O(6)	0.0586	0.2965	1.0849	-0.0069	
	Ni -O(5)	0.0599	0.3053	1.0869	-0.0073	
	Ni -O(9)	0.0505	0.2721	1.0581	-0.0042	
	Ni -N	0.0870	0.3755	1.1878	-0.0217	

Chapitre IV : Etude théorique de la complexation de métaux de transition avec les aminopolycarboxylates Biodégradable

ISA-Zn	Zn-O(1)	0.0506	0.2122	1.0927	-0.0054
	Zn-O(2)	0.0534	0.2289	1.0975	-0.0062
	Zn -O(6)	0.0541	0.2444	1.0838	-0.0056
	Zn -O(5)	0.0551	0.2500	1.0860	-0.0059
	Zn -O(9)	0.0528	0.2453	1.0716	-0.0047
	Zn -N	0.0735	0.2905	1.1770	-0.0156

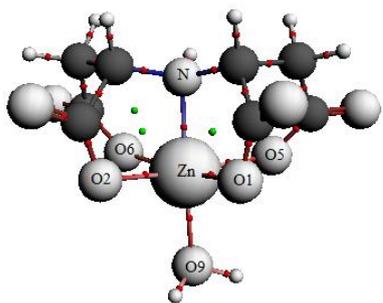
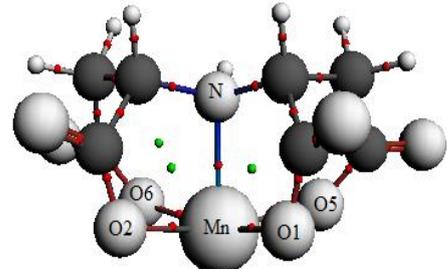
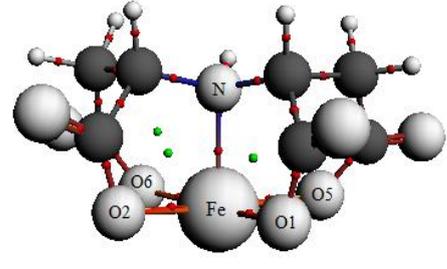
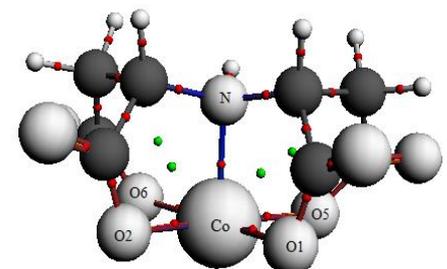


Tableau IV. 9: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes **ISA-M** où (M= Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² et Zn⁺²) (structure A).

Complexes	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$
ISA-Mn	Mn-O(1)	0.0523	0.2246	1.0974	-0.0061
	Mn-O(2)	0.0530	0.2292	1.0982	-0.0062
	Mn-O(6)	0.0580	0.2359	1.0885	-0.0066
	Mn-O(5)	0.0582	0.2734	1.0886	-0.0066
	Mn-N	0.0666	0.2390	1.1812	-0.0132
ISA-Fe	Fe-O(1)	0.0577	0.2614	1.1006	-0.0073
	Fe -O(2)	0.0523	0.2235	1.0927	-0.0059
	Fe -O(6)	0.0690	0.3381	1.1026	-0.0097
	Fe -O(5)	0.0637	0.3110	1.0941	-0.0081
	Fe -N	0.0742	0.3027	1.1736	-0.0159
ISA-Co	Co-O(1)	0.0608	0.2790	1.1116	-0.0088
	Co -O(2)	0.0612	0.2818	1.1120	-0.0089
	Co -O(6)	0.0686	0.3500	1.1017	-0.0099
	Co -O(5)	0.0694	0.3561	1.1025	-0.0102
	Co -N	0.0808	0.3576	1.1757	-0.0191

Chapitre IV : Etude théorique de la complexation de métaux de transition avec les aminopolycarboxylates Biodégradable

ISA-Ni	Ni-O(1)	0.0637	0.3159	1.1055	-0.0093	
	Ni -O(2)	0.0647	0.3231	1.1063	-0.0096	
	Ni -O(6)	0.0668	0.3493	1.0969	-0.0094	
	Ni -O(5)	0.0676	0.3551	1.0978	-0.0096	
	Ni -N	0.0913	0.3786	1.2033	-0.0242	
ISA-Zn	Zn-O(1)	0.0558	0.2387	1.1041	-0.0069	
	Zn-O(2)	0.0562	0.2414	1.1047	-0.0071	
	Zn -O(6)	0.0646	0.3052	1.1029	-0.0087	
	Zn -O(5)	0.0648	0.3067	1.1033	-0.0088	
	Zn -N	0.0772	0.3130	1.1825	-0.0175	

Tableau IV. 10: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes **EDTA-M** où (M= Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² et Zn⁺²).

Complexes	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$	
EDTA-Mn	Mn-O(14)	0.0586	0.2639	1.0929	-0.0068	
	Mn-O(17)	0.0531	0.2296	1.0864	-0.0054	
	Mn-O(20)	0.0589	0.2653	1.0937	-0.0069	
	Mn-O(23)	0.0534	0.2316	1.0868	-0.0055	
	Mn-N(1)	0.0492	0.1595	1.1494	-0.0070	
	Mn-N(2)	0.0495	0.1607	1.1503	-0.0071	
EDTA-Fe	Fe-O(14)	0.0561	0.3079	1.1054	-0.0091	
	Fe -O(17)	0.0544	0.2576	1.0764	-0.0053	
	Fe -O(20)	0.0667	0.1939	1.1046	-0.0085	
	Fe -O(23)	0.0549	0.3060	1.0765	-0.0089	
	Fe - N(1)	0.0554	0.1939	1.1488	-0.0085	
	Fe - N(2)	0.0554	0.1940	1.1487	-0.0085	

Chapitre IV : Etude théorique de la complexation de métaux de transition avec les aminopolycarboxylates Biodégradable

EDTA-Co	Co-O(14)	0.0634	0.2930	1.1043	-0.0085	
	Co -O(17)	0.0599	0.2941	1.0863	-0.0069	
	Co -O(20)	0.0629	0.2904	1.1034	-0.0084	
	Co -O(23)	0.060	0.2940	1.0859	-0.0069	
	Fe - N(1)	0.0596	0.2924	1.1581	-0.0111	
	Fe - N(2)	0.0625	0.2353	1.1568	-0.0109	
EDTA-Ni	Ni-O(14)	0.0615	0.2900	1.1011	-0.0081	
	Ni -O(17)	0.0619	0.3055	1.0918	-0.0077	
	Ni -O(20)	0.0614	0.2904	1.1005	-0.0081	
	Ni -O(23)	0.0624	0.3085	1.0925	-0.0079	
	Fe - N(1)	0.0754	0.2991	1.1761	-0.0160	
	Fe - N(2)	0.0753	0.2981	1.1760	-0.0159	
EDTA-Zn	Zn-O(14)	0.0637	0.2802	1.1097	-0.0086	
	Zn-O(17)	0.0530	0.2214	1.0885	-0.0054	
	Zn -O(20)	0.0635	0.2794	1.1094	-0.0086	
	Zn -O(23)	0.0530	0.2210	1.0884	-0.0054	
	Zn- N(1)	0.0601	0.2029	1.1682	-0.0103	
	Zn - N(2)	0.0595	0.2001	1.1676	-0.0101	

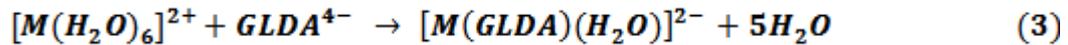
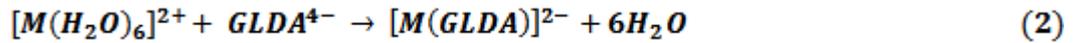
IV.8 .Etude thermodynamiques des complexes a base GLDA

Deux configurations différentes du complexe GLDA-ion ont été optimisées. La première configuration est hexacoordonnée (quatre atomes d'oxygène, un atome d'azote de GLDA et une molécule d'eau) à proximité immédiate des cations, tandis que la seconde configuration est penta-coordonnée (pas de molécule d'eau) (Figure IV.2).

Les énergies d'interaction (E_{int}) entre le GLDA et les différents ions métalliques sont calculées à l'aide de l'équation suivante [51]:

$$E_{int-complex} = E_{complex} - E_{GLDA} - E_M \quad (1)$$

Il est à noter qu'en solution aqueuse, la réaction du GLDA avec l'ion est considérée comme une réaction de substitution des molécules d'eau de l'ion hydraté par le GLDA. La réaction de chélation en solution peut donc être définie par les équations (2) et (3) :



Où l'eq (2) est pour la géométrie pyramide carrée et l'eq (3) pour l'octaédrique, puisque cinq des six molécules d'eau coordonnées à l'ion en conformation octaédrique sont remplacées par le ligand GLDA pentadenté

$$E_{int-H_2O} = E_{water-M} - E_M - 6E_{H_2O} \quad (4)$$

En raison des interactions compétitives dans les complexes GLDA-ion et H₂O-ion, l'énergie d'interaction de chélation peut être définie comme :

$$E_{complex-water} = E_{int-complex} - E_{int-H_2O} \quad (5)$$

IV.8.1. Énergies et stabilité métal-ligand

L'énergie de stabilisation d'un complexe métal-ligand GLDA en phase gazeuse est calculée suivant l'équation (1). Elle peut être divisée en une énergie de préorganisation et la contribution provenant des effets électroniques. Le premier concerne les changements géométriques du ligand liés aux principes de préorganisation et de complémentarité Epre-org [51], alors que le second est l'énergie totale d'interaction entre le ligand dans sa géométrie

dans le complexe, et l'ion métallique, et il correspond à tout électrostatique, polarisation et contributions de transfert de charge E_{int} [44,68]. L'énergie de stabilisation peut s'écrire :

$$E_{stabilization} = E_{pre-org} + E_{int} \quad (8)$$

Selon Hayet al. [69,70], l'énergie de préorganisation est déterminée par l'expression suivante :

$$E_{pre-org} = E_{ligand-complex} - E_{ligand} \quad (9)$$

Où $E_{ligand-complex}$ représente l'énergie du ligand en l'absence de l'ion métallique mais dans la géométrie complexe, et est évalué par un calcul d'énergie en un seul point. E_{ligand} est l'énergie de la structure d'énergie la plus basse du ligand libre.

Tableau IV. 11: Composantes énergétiques calculées (kcal/mol) des complexes GLDA⁴⁻ en phase gazeuse

	$E_{stabilization}$	$E_{pre-org}$	$E_{int-complex}$	E_{int-H_2O}	$E_{complex\ water}$	ΔQ_A	ΔQ_B
Mn²⁺	-822.80	89.35	-912.15	-306.69	-605.46	0.522	0.510
Fe²⁺	-851.36	92.90	-944.26	-330.90	-613.36	0.623	0.600
Co²⁺	-868.01	97.88	-965.89	-349.21	-616.68	0.739	0.704
Ni²⁺	-899.21	99.32	-998.53	-380.33	-618.20	0.833	0.804
Cu²⁺	-897.16	102.81	-999.97	-378.48	-621.49	0.866	/
Zn²⁺	-872.65	95.51	-968.16	-354.78	-613.38	0.722	0.700

Pour comprendre les facteurs influençant l'énergie de chélation ($E_{complexe-eau}$), c'est-à-dire l'énergie de formation du complexe dans l'eau, il faut analyser les différents termes énergétiques calculés et regroupés dans le tableau **IV.11**. Ces valeurs donnent un aperçu de la liaison du GLDA avec les différents ions. Notez que les valeurs du complexe E_{int} en l'absence de molécules d'eau (équation 1) sont plus négatives que les valeurs de l'énergie de chélation $E_{complexe-eau}$. Ces derniers sont encore plus négatifs que E_{int-H_2O} , ce qui rend l'attraction de l'eau par les cations plus faible que l'attraction de GLDA⁴⁻ par les ions. Cette condition évidente est requise pour avoir une complexation par le ligand sur un cation hydraté. Globalement, la tendance observée sur toutes les valeurs d'énergie rassemblées dans le tableau **IV.11** suit la série Irving-Williams : $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ [54,55]. Le transfert de charge (ΔQ) est fortement lié à l'énergie de pré organisation et aux énergies d'interaction des

différents complexes (structure A), comme on peut le voir sur les figures IV.10 et IV.11 respectivement.

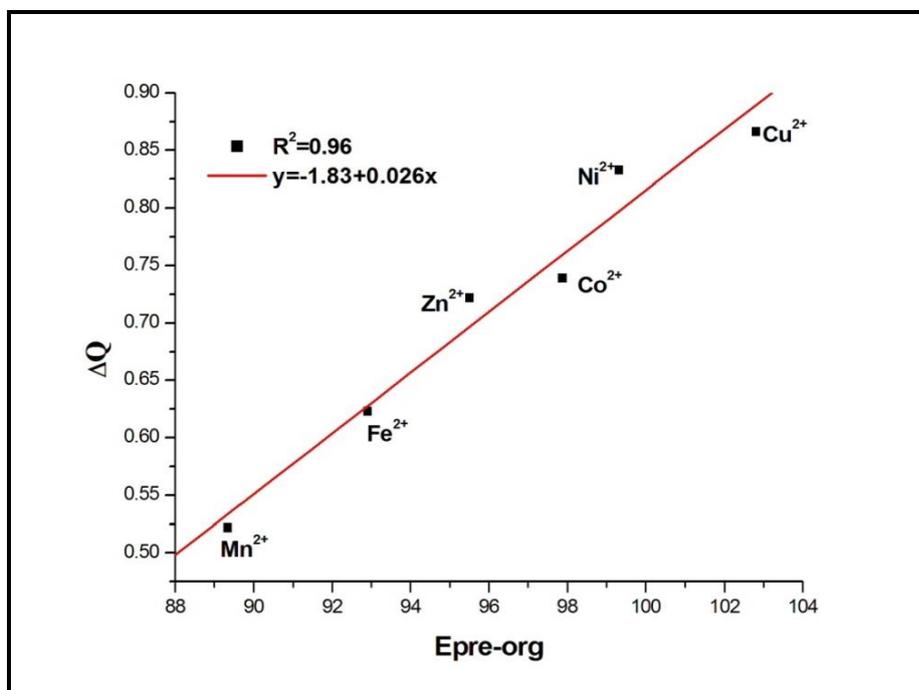


Figure IV. 10: Corrélation entre les valeurs ΔQ des structures A calculées par DFT pour la complexation du métal GLDA⁴⁻ et l'énergie de préorganisation du ligand

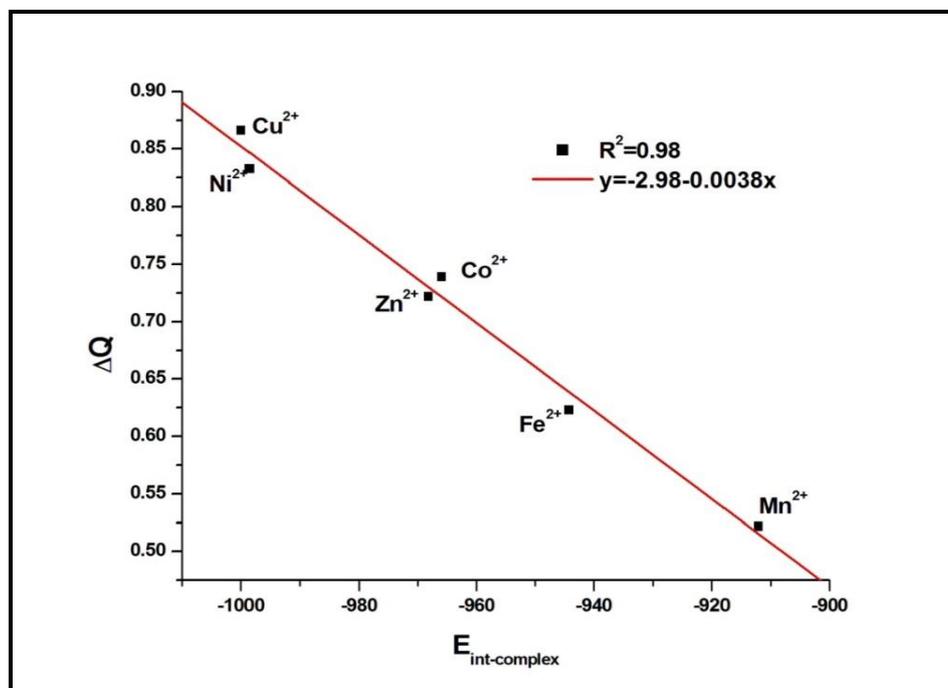


Figure IV. 11: Corrélation de ΔQ avec le complexe E_{int} dans le vide

IV.8.2. Formation de $[m\text{-glda}]^{2-}$, énergies de ligand métallique et stabilité

Pour déterminer l'énergie libre de la réaction, la méthodologie suggérée dans des études similaires par Chen et al. [56] et Franklin et al. [57] est suivie. Comme déjà indiqué, nous avons utilisé six fois l'énergie d'une molécule d'eau au lieu de l'énergie d'un groupe de six molécules d'eau. En effet, c'est juste pour négliger les interactions faibles entre les molécules d'eau de la première couche, qui sont un peu plus éloignées qu'en milieu eau, du fait de leur localisation fixe contrainte par la forme octaédrique. En effet Chen et al. [56] ont montré, dans leur étude de la complexation des métaux de transition par l'EDTA, que la différence entre un cluster de 6 et de 18 molécules d'eau (à l'intérieur du continuum électrostatique) est plutôt faible (0,2-3,2 %), de sorte qu'on peut raisonnablement la considérer comme constante pour tous nos complexes étudiés qui possèdent une taille dans la même gamme (tous appartenant à la première rangée 3d de la classification périodique).

La réaction de substitution selon les réactions 1 et 2 en phase gazeuse et en solution est étudiée dans cette section. Les énergies libres en phase gazeuse pour la structure A et les énergies libres de complexation en solution pour les deux structures A et B sont résumées dans le Tableau IV.11. Les évolutions des énergies libres de complexation de l'équation (2) sont calculées par analogie à l'analyse de la réaction d'hydratation avec le cycle thermodynamique donné à la Figure IV.12 Les énergies libres de l'équation (3) sont calculées directement sans passer par le cycle thermodynamique. Comme on peut le voir dans le Tableau IV.12, le processus de formation du complexe est thermodynamiquement favorable puisque les changements d'énergie libre sont négatifs pour tous les complexes à la fois en solution et en phase gazeuse. Cette énergie libre décroît de gauche à droite dans une ligne du tableau périodique. En revanche, une bonne corrélation linéaire, à l'exception de l'ion cuivre, entre l'énergie libre et le rayon ionique est observée (voir Figure IV.13). Plus le rayon ionique est petit, plus l'énergie libre du complexe correspondant est grande.

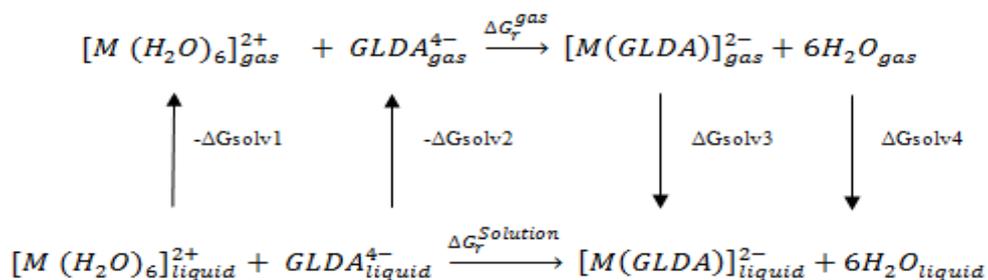


Figure IV. 12: Le cycle thermodynamique de la complexation metal- ion

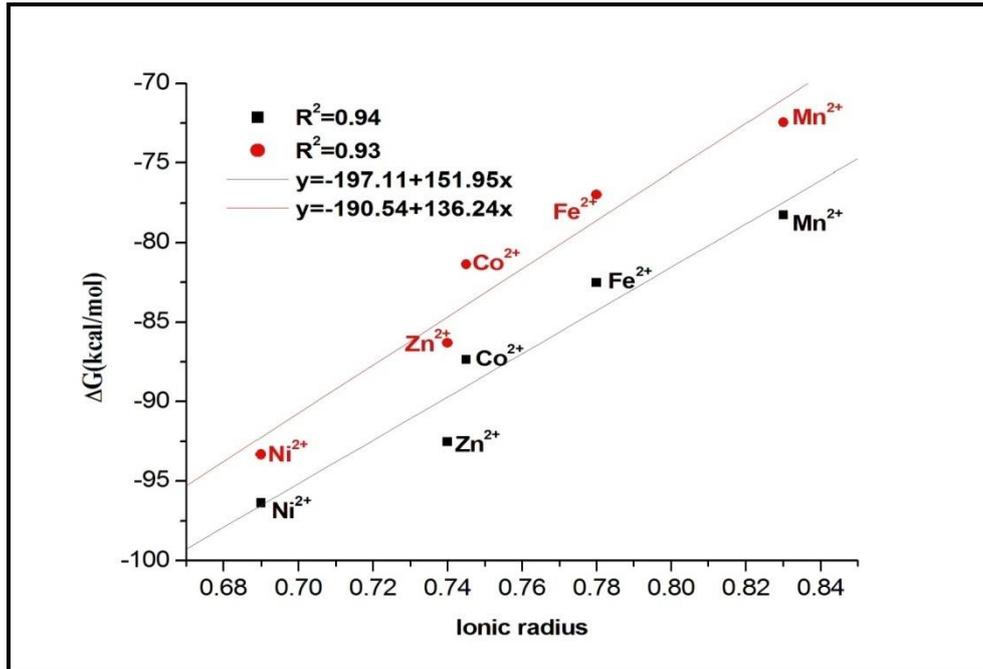


Figure IV. 13: Corrélations de l'énergie libre de complexation en solution aqueuse avec le rayon ionique de Shannon [58]. Points rouges pour la structure B et noirs pour la structure A.

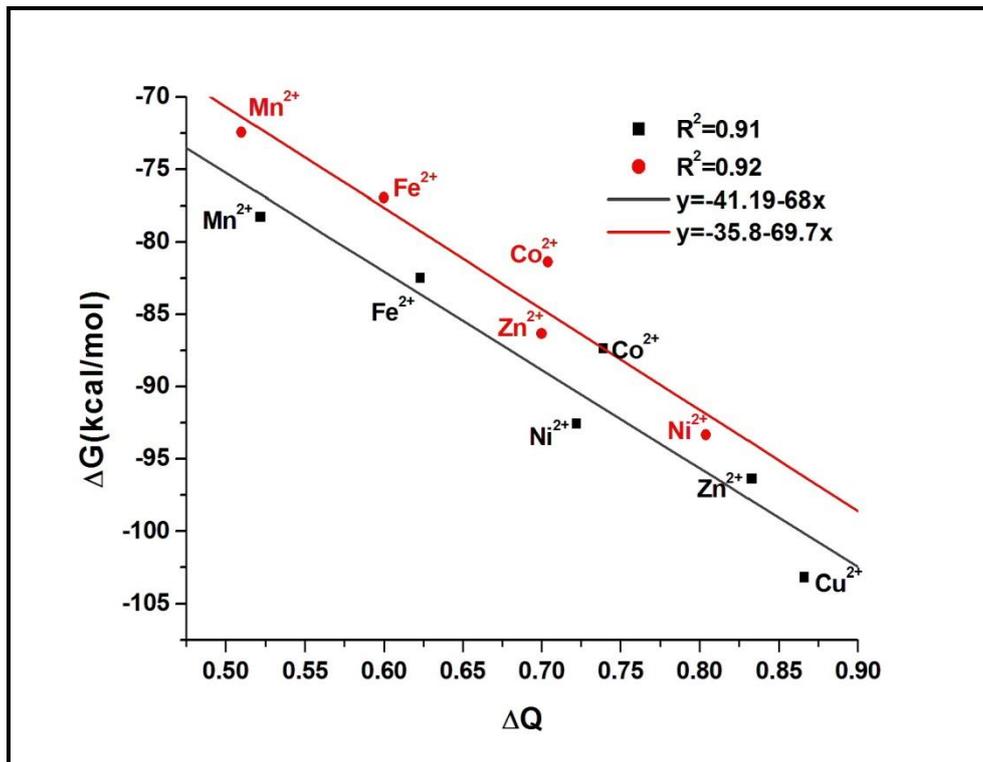


Figure IV. 14: Corrélations de ΔG avec ΔQ en solution aqueuse. Points rouges pour la structure B et noirs pour la structure A.

La corrélation entre l'énergie libre et le transfert de charge de la réaction de complexation est bien établie, comme on peut l'observer sur la Figure **IV.14**. Plus le transfert de charge entre GLDA⁴⁻ et les ions métalliques est important, plus la valeur de ΔG de la réaction de complexation est négative. Ceci indique que la formation de [Cu-GLDA]²⁻ et de [Ni-GLDA]²⁻ en solution aqueuse est plus favorable que les autres.

Tableau IV. 12: Énergies libres de complexation calculées ΔG_{gas} et énergies libres de complexation en solution $\Delta G_{\text{r(A)}}^{\text{solution}}$, $\Delta G_{\text{r(B)}}^{\text{solution}}$ (kcal/mol) pour les deux structures A et B. (selon les équations (2) et (3)) :

	$\Delta G_{\text{r}}^{\text{gas}}$	$\Delta G_{\text{r(A)}}^{\text{solution}}$	$\Delta G_{\text{r(B)}}^{\text{solution}}$	$\Delta G_{\text{exp}}^{(a)}$	$\log K^{[18]}$
Mn	-649.93	-78.25	-72.46	-10.33	7.6
Fe	-657.87	-82.50	-76.96	-11.83	8.7
Co	-661.75	-87.37	-81.37	-13.60	10.0
Ni	-665.70	-96.37	-93.34	-14.82	10.9
Cu	-666.70	-103.16	/	-17.81	13.1
Zn	-657.80	-92.54	-86.32	-13.60	10.0

(a) ΔG_{exp} est dérivé des valeurs $\log K$ en utilisant l'équation $\Delta G = -2,302 RT \log K$.

Comme on peut le voir dans le Tableau **IV.12**, l'estimation de la constante de stabilité est dépassée de plusieurs ordres de grandeur. (des dizaines d'unités de grumes). L'échec a déjà été souligné par Bryantsev et al. Dans une étude de la complexation du cation uranyle par plusieurs ligands [59]. La raison de cet échec peut sans doute être attribuée à la mauvaise description de la solvation des ions, en particulier des anions, par les modèles de continuum électrostatique. Par exemple, la corrélation de l'erreur résiduelle sur l'énergie des amas d'eau par rapport au nombre de liaisons hydrogène impliquées [60] pourrait atteindre 30 kcal/mol avec le modèle COSMO [61], et 60 kcal/mol avec le modèle SM6 [62] (pour 30 obligations).

La caractéristique est rendue plus petite si des compensations d'erreur peuvent se produire. Dans ce cas, de bonnes corrélations peuvent être obtenues si différents ligands sont comparés pour la complexation d'un cation donné - cas de la complexation du cation uranyle par Bryantsev et al. [59], ou de la complexation de plusieurs cations par un anion donné - notre cas de la complexation des cations par [GLDA]⁴⁻. Dans le premier cas Bryantsev et al. ont obtenu un facteur de 0,3 entre leurs constantes calculées et celles expérimentales [59]. Dans notre cas, la corrélation pour la complexation des cations par [GLDA]⁴⁻, comme

représenté sur **Figure IV.15**;, montre un facteur similaire de 2,7 conduisant à une fourchette de près de 7 unités logarithmiques.

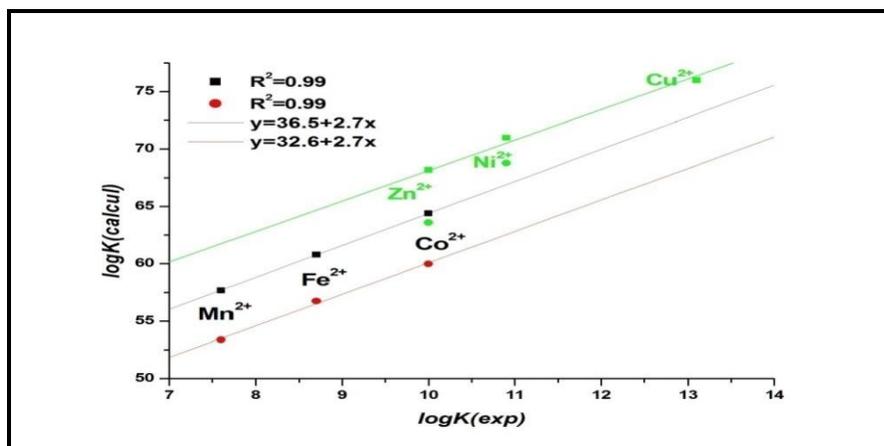


Figure IV. 15: Courbe du log K calculé par rapport au log K expérimental, ● points rouges pour la structure B et ■ points noirs carrés pour la structure A. La corrélation pour Ni, Zn et Cu ■, ● les points verts ont été obtenus indépendamment de ceux pour Mn, Fe, Co. log K calculé à partir de ΔG des équations (2) et (3).

Comme on peut le voir sur la Figure **IV.15**, et déjà souligné, la corrélation de la constante de complexation calculée avec les constantes de complexation expérimentales est plutôt bonne. Cependant, une énorme erreur systématique est apparue et elle est trop importante pour être liée uniquement soit au choix de la fonctionnelle de corrélation d'échange, soit/et à l'ensemble de base. En effet le modèle de solvation utilisé, mais c'est vrai pour d'autres modèles, ne parvient pas à délivrer des énergies d'interaction correctes des ions moléculaires et du milieu eau. Cela a déjà été souligné par Bryantsev et al.[59]. Plus précisément, on obtient une corrélation $R^2= 0,99$ si l'on ne considère que les éléments de transition Mn-Co, et Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} sont un peu en dehors de la droite de corrélation (même pente certes, mais décalage différent). Ceci n'est pas surprenant, du fait de la configuration électronique de ces éléments au sein des complexes (et dans leur structure solvatée) : pour eux, la règle dite des 18 électrons est dépassée en cas d'environnement octaédrique, du fait de l'occupation des anti- collage de MO impliquant des orbitales métalliques 4s et 4p. La position de ces cations au-dessus de la ligne de corrélation correspond à une énergie d'interaction plus faible de l'eau axiale dans le $[M(H_2O)_6]^{2+}$ solvaté. Néanmoins, une sixième coordination de l'eau peut être obtenue, mais soit les molécules d'eau axiales impliquées peuvent être à des distances plus grandes que les molécules équatoriales,

soit toutes les liaisons M-O doivent être plus longues. L'effet est cependant compensé par la plus petite taille du cation lorsque l'on passe de Mn à Zn.

Dans le cas du complexe de zinc, un modèle VSEPR [63] simple laisse déjà s'attendre à une préférence pour les espèces tétracoordonnées. En effet, comme cela a été montré dans plusieurs travaux, le zinc peut facilement accepter la coordination pentadentate [64,65] et l'environnement hexadentate dans l'eau liquide [66], en raison d'un faible LUMO constitué de Zn 4s orbital.

IV.9 .Conclusion

La sélectivité des ligands GLDA, ISA et EDTA envers les ions Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} et Zn^{+2} a été explorée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les géométries, les énergies de liaison des complexes GLDA-M, ISA-M et EDTA-M ($M = Mn^{+2}$, Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} et Zn^{+2}), ainsi que les paramètres structuraux, ont été calculées.

Pour les complexes EDTA, la complexation des ions se produit en octaèdre. En l'absence de données cristallographiques pour les complexes GLDA et ISA, les deux structures peuvent coexister en présence de solvant. La structure B (coordination 6) s'est avérée plus stable que celle de coordination 5 (structure A).

Des calculs quantiques avec différents spins ont été réalisés pour les composés à couche ouverte. La géométrie la plus stable pour ces complexes est celle de haut spin, respectant ainsi la règle de Hund.

La comparaison des énergies de liaison des complexes L-M (L : GLDA, ISA et EDTA; $M = Mn^{+2}$, Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} et Zn^{+2}) montre que le ligand EDTA possède la géométrie la plus stable, bien que sa stabilité le rende moins biodégradable par rapport aux complexes de nouvelle génération (GLDA et ISA).

L'analyse orbitale révèle un large écart énergétique entre les orbitales occupées et vacantes, en accord avec la stabilité de ces composés.

L'AIM confirme le mode de coordination entre le métal et les ligands, mettant en évidence des points critiques. Tous les complexes GLDA présentent des interactions H-H supplémentaires, tandis que les complexes Fe^{2+} montrent une autre interaction interatomique $O_{15}-H$, apparemment absente dans les autres complexes.

L'analyse AIM de ces complexes a révélé une liaison ionique entre le métal et les ligands aminopolycarboxyliques.

Le transfert de charge des ligands aux ions métalliques mesuré par les charges de Bader est contrôlé par l'énergie de préorganisation du ligand et diminue de l'ordre de $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ en accord raisonnable avec la série Irving-Williams. Une bonne corrélation linéaire est trouvée entre ces deux grandeurs.

Le processus de formation du complexe est thermodynamiquement favorable puisque les changements d'énergie libre sont négatifs pour tous les complexes à la fois en solution et en phase gazeuse.

References:

- [1] L. Wang, L. Yang, Y. Li, Y. Zhang and Z. Ma, X., Ye, *Chem. Eng.J.*, **2010**, 163, 364–372.
- [2] E. Repo, J. K. Warchoł, A. Bhatnagar and M. Sillanpää, *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 358, 261–267.
- [3] D. C. W. Tsang and N. R. Hartley, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, 21, 3987–3995.
- [4] D. Voglar and D. Lestan, *Environ. Technol. (United Kingdom)*, **2014**, 35, 1389–1400.
- [5] D. D. Sun, J. H. Tay, H. K. Cheong, D. L. K. Leung and G. R. Qian, *J. Hazard. Mater.*, **2001**, 87, 213–223.
- [6] D. J. Kim, D. Mishra, J. G. Ahn, G. R. Chaudhury and D. E. Ralph, *J. Environ. Sci. Health. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, **2009**, 44, 1585–1591.
- [7] D. Mishra, G. R. Chaudhury, D. J. Kim and J. G. Ahn, *Hydrometallurgy*, **2010**, 101, 35–40.
- [8] A. Stark, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 19–32.
- [9] G. Z. Kyzas and M. Kostoglou, *Materials (Basel)*, **2014**, 7, 333–364.
- [10] P. d’Abzac, F. Bordas, E. Joussein, E. D. van Hullebusch, P. N. L. Lens and G. Guibaud, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2013**, 20, 4509–4519.
- [11] Y. Shen, W. Li, J. Wu, S. Li, H. Luo, S. Dai and W. Wu, *Dalt. Trans.*, **2014**, 43, 10023–10032.
- [12] A. Dubey, A. Mishra and S. Singhal, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 11, 1043–1050.
- [13] J. M. Lee, *Fluid Phase Equilib.*, **2012**, 319, 30–36.
- [14] B. B. Kar, B. V. R. Murthy and V. N. Misra, *Int. J. Miner. Process.*, **2005**, 76, 143–147.
- [15] L. Luo, B. Wang, J. Jiang, M. Fitzgerald, Q. Huang, Z. Yu, H. Li, J. Zhang, J. Wei, C. Yang, H. Zhang, L. Dong and S. Chen, *Front. Pharmacol.*, **2021**, 11, 1–14.
- [16] H. S. S. Gazwi, E. E. Yassien and H. M. Hassan, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2020**, 192, 110297.
- [17] M. Costa, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2019**, 375, 1–4.
- [18] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla and D. J. Sutton, *Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology*, **2012**, vol. 101.
- [19] M. Vahter, A. Åkesson, C. Lidén, S. Ceccatelli and M. Berglund, *Environ. Res.*, **2007**, 104, 85–95.
- [20] D. Kołodyńska and Z. Hubicki, *Ann. UMCS, Chem.*, , DOI:10.2478/v10063-008-0017-4.
- [21] M. Bühl, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6277–6283.

- [22] H. Pesonen, R. Aksela and K. Laasonen, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2007**, 804, 101–110.
- [23] I. Georgieva and N. Trendafilova, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 13075–13087.
- [24] H. F. T. I. Mn, T. Marino, M. Toscano and N. Russo, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 24666–24673.
- [25] L. Chen, T. Liu and C. Ma, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 443–454.
- [26] G. Chauhan, M. Stein, A. Seidel-Morgenstern, K. K. Pant and K. D. P. Nigam, *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, 137, 768–785.
- [27] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. Te Velde and E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, 99, 391–403.
- [28] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, 2001, 22, 931–967.
- [29] E. J. Baerends, T. Ziegler, A. J. Atkins, J. Autschbach, D. Bashford, A. Be'rces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, D. V. Chulhai, L. Deng, R. M. Dickson, J. M. Dieterich, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Go'tz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Gru'ning, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J. W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. V. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S. M. Morton, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, C. A. Peeples, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodri'guez, P. Ros, R. Ru'ger, P. R. T. Schipper, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, M. Sola`, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo and A. L. Yakovlev, ADF2016.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [30] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865–3868.
- [31] E. Van Lenthe, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 8943–8953.
- [32] M. Kohout, DGrid, version 4.3, Radebeul.
- [33] I. S. S. Pinto, I. F. F. Neto and H. M. V. M. Soares, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, 21, 11893–11906.
- [34] Z. A. Begum, I. M. M. Rahman and H. Hasegawa, *J. Mol. Liq.*, **2017**, 242, 1123–1130.

- [35] Z. A. Begum, I. M. M. Rahman, Y. Tate, Y. Egawa, T. Maki and H. Hasegawa, *J. Solution Chem.*, **2012**, 41, 1713–1728.
- [36] Z. A. Begum, I. M. M. Rahman, T. Takase and H. Hasegawa, *J. Inorg. Biochem.*, **2019**, 195, 141–148.
- [37] K. Majlesi, C. Bretti, C. De Stefano, K. Majlesi, S. Sammartano and S. Zeighaminezhad, *J. Solution Chem.*, **2018**, 47, 1965–1979.
- [38] S. Miah, I. M. M. Rahman, M. Takemura, S. Fukiage, A. S. Mashio, T. Maki and H. Hasegawa, *Talanta*, **2019**, 194, 980–990.
- [39] J. Tang, J. He, T. Liu, X. Xin and H. Hu, *Chemosphere*, **2017**, 189, 599–608.
- [40] Q. Wu, Y. Cui, Q. Li and J. Sun, *J. Hazard. Mater.*, **2015**, 283, 748–754.
- [41] C. Bretti, K. Majlesi, C. De Stefano and S. Sammartano, *J. Chem. Eng. Data*, **2016**, 61, 1895–1903.
- [42] Z. A. Begum, I. M. M. Rahman, H. Sawai, Y. Tate, T. Maki and H. Hasegawa, *J.chem.Eng.Data*, **2012**, 57, 2723–2732.
- [43] R. D. Hancock and A. E. Martell, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1875–1914.
- [44] P. Matteo. "Ferdinand Münz: EDTA and 40 years of inventions" . Bulletin for the History of Chemistry. **2017**,42, 133–140.
- [45] C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. H. Tang and R. F. W. Bader, *Chem. - A Eur. J.*, **2003**, 9, 1940–1951.
- [46] C. F. Matta, N. Castillo and R. J. Boyd, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 3669–3681.
- [47] S. J. Grabowski, A. Pfitzner, M. Zabel and A. T. Dubis, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 1831–1837.
- [48] A. Martín Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco and C. Gatti, *Chem. - A Eur. J.*, 2007, 13, 9362–9371.
- [49] R. F. W. Bader and H. Essén, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 80, 1943–1960.
- [50] R. G. A. Bone and R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 10892–10911.
- [51] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, S. B. Brown, C. B. Knobler, E. Maverick and K. N. Trueblood, *J. Chem. Inf. Model.*, **2013**, 53, 1689–1699.
- [52] J. Z. Ramírez-Ramírez, R. Vargas, J. Garza and J. L. Gàzquez, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 7945–7951.
- [53] Q. Wu, P. W. Ayers and Y. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 131, 164112.
- [54] H. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 637, 3192–3210.

- [55] H. Irving and R. J. P. Williams, *Nature*, **1948**, 162, 746–747.
- [56] G. Chauhan, M. Stein, A. Seidel-Morgenstern, K. K. Pant and K. D. P. Nigam, *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, 137, 768–785.
- [57] L. M. Franklin, S. M. Walker and G. Hill, *J. Mol. Model.*, **2020**, 26, 116, DOI: 10.1007/s00894-020-04389-2.
- [58] T. van der Wijst, C. F. Guerra, M. Swart and F. M. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 426, 415–421.
- [59] S. Vukovic, B. P. Hay and V. S. Bryantsev, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 3995–4001.
- [60] V. S. Bryantsev, M. S. Diallo and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 9709–9719.
- [61] A. Klamt and G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 2, 799–805.
- [62] A. V. Marenich, C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 6378–6396.
- [63] G. Keifer and F. Effenberger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1967**, 6, 951–952.
- [64] W. Lamine, S. Boughdiri, L. Christ, C. Morell and H. Chermette, *J. Comput. Chem.*, **2019**, 40, 717–725.
- [65] W. Lamine, S. Boughdiri, E. Jeanneau, C. Sanglar, C. Morell, L. Christ and H. Chermette, *ChemPhysChem*, **2018**, 19, 2938–2946.
- [66] Y. Marcus, *Ions in solution and their solvation*, Wiley, **2015**, p. 1377.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail de recherche de cette thèse découle de la nécessité croissante de développer des ligands écologiques et biodégradables, en remplacement des aminopolycarboxylates classiques, pour des applications telles que l'élimination des métaux lourds et la chélation. Elle vise à comprendre le mécanisme d'interaction de ces nouveaux ligands avec les métaux, ainsi que les implications écologiques de leur utilisation, en mettant un accent particulier sur leur sélectivité vis-à-vis des cations bivalents, par rapport à l'EDTA.

Les résultats montrent que le GLDA présente un pouvoir de complexation élevé, ce qui en fait un concurrent prometteur de l'EDTA. Les études théoriques de réactivité révèlent les sites d'attaques électrophiles et nucléophiles, avec une prédominance des atomes d'azote comme sites nucléophiles.

Le transfert de charge montre que la stabilité des complexes suit une tendance spécifique, avec le GLDA présentant le transfert de charge le plus élevé.

Pour les complexes EDTA, la complexation des ions se produit en octaèdre. En l'absence de données cristallographiques pour les complexes GLDA et ISA, les deux structures peuvent coexister en présence de solvant. La structure B (coordination 6) s'est avérée plus stable que celle de coordination 5 (structure A).

L'étude révèle que l'EDTA forme des complexes plus stables que le GLDA et l'ISA, indiquant une plus grande biodégradabilité des complexes de nouvelle génération.

L'analyse AIM et l'évaluation énergétique par QTAIM confirment le mode de coordination dans la liaison des acides avec le fragment métallique.

Le transfert de charge des ligands aux ions métalliques mesuré par les charges de Bader est contrôlé par l'énergie de préorganisation du ligand et en accord raisonnable avec la série Irving-Williams. Une bonne corrélation linéaire est trouvée entre ces deux grandeurs.

Le processus de formation du complexe est thermodynamiquement favorable puisque les changements d'énergie libre sont négatifs pour tous les complexes à la fois en solution et en phase gazeuse.

En conclusion, bien que les APC biodégradables offrent des possibilités prometteuses pour la chélation et la récupération des métaux lourds, des recherches approfondies sur leur réactivité avec ces métaux sont nécessaires. L'étude souligne l'importance continue de développer des approches efficaces pour la capture et la dépollution des métaux lourds dans l'environnement.

Résumé :

L'objectif du présent travail est adopté une approche théorique pour étudier les ligands aminopolycarboxyliques et leurs complexes avec les métaux de transition, en utilisant le logiciel ADF. L'objectif était de mettre en évidence la qualité des résultats obtenus grâce aux calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) et à l'analyse AIM, afin de décrire et comprendre le mode de coordination entre le ligand et le métal. Les ligands étudiés étaient le GLDA, l'ISA et l'EDTA, en interaction avec les métaux Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} et Zn^{+2} . Cette approche visait à explorer les propriétés des complexes aminopolycarboxyliques biodégradables.

Mots clés : aminopolycarboxylate, DFT, AIM.

Abstract:

The objective of the present work is adopted a theoretical approach to study aminopolycarboxylic ligands and their complexes with transition metals, using the ADF software. The objective was to highlight the quality of the results obtained thanks to DFT (Density Functional Theory) calculations and AIM analysis, in order to describe and understand the mode of coordination between the ligand and the metal. The ligands studied were GLDA, ISA and EDTA, interacting with the metals Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} and Zn^{+2} . This approach aimed to explore the properties of biodegradable aminopolycarboxylic complexes..

Key words: aminopolycarboxylate, DFT, AIM.

ملخص

أثبتت حسابات الكم التي تعتمد بشكل أساسي على النظرية الوظيفية و تحليل AIM أنها أدوات أساسية في فهم الترتيبات الهيكلية وفي تفسير الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات المدروسة في هذه المذكرة و التي تشمل ثلاث مركبات هما ISA- M و GLDA-M و EDTA-M، الهدف من هذا العمل هو الدراسة الحسابية لسلسلة من الأحماض الامينية متعددة الوظائف الكربوكسيلية قابلة للتحلل باستخدام النمذجة الجزيئية بالكثافة النظرية الوظيفية . سمحت لنا هذه الدراسة من جهة بتحديد تفاعلية هذه الأحماض وكذلك استقرار هذه المجمعات التي يمكن تشكيلها مع المعادن الثقيلة.