

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Année 2018

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

## THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Option : Catalyse

THEME

# **PHOTODEGRADATION DE COMPOSES ORGANIQUES A IMPACT ENVIRONNEMENTAL**

Présenté par : DJOUAMBI Nadia

Devant le jury composé de :

Mr. REHAMNIA	Rabah	Président	Professeur	U.B.M. Annaba
Mr. MESSALHI	Abdelrani	Directeur de thèse	Professeur	U.B.M. Annaba
Mr. EI HATTAB	Mohamed	Examineur	Professeur	Université de Blida 3
Mr. NEMAMCHA	Abdelrafik	Examineur	Professeur	Université de Guelma
Mr. KADRI	Mekki	Examineur	Professeur	Université de Guelma
Mr. ABBACI	Azzedine	Examineur	Professeur	U.B.M. Annaba

## **Dédicace**

*A ma chère mère et mon grand frère*

*A mon mari et mes enfants*

*A mes frères et ma sœur*

*A tous ceux qui me sont chers*

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat dans le Laboratoire de Matériaux Avancés, à l'Université Badji Mokhtar Annaba avec la collaboration de partenaires scientifiques de l'Université « UPSALLA, Suède ».

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes plus sincères remerciements à monsieur le Professeur **Abdelrani MESSALHI** mon responsable de thèse au sein du laboratoire " de matériaux avancés de l'université d'Annaba " Je lui suis reconnaissante de m'avoir appris, encadrée, orientée, et conseillée pour la réalisation de ce travail très enrichissant sur le plan scientifique.

Monsieur le professeur **Rabah REHAMNIA** m'a fait un grand honneur de présider ce jury de thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Un grand remerciement s'adresse à monsieur le professeur **Mekki KADRI** et monsieur le professeur **Abdelrafik NEMAMCHA** de l'Université de Guelma, d'avoir bien voulu juger cette thèse. Et m'honorer de leur présence autant que membre de jury. Et je remercie en particulier monsieur le professeur **Mohamed EL HATTAB**, de l'Université de Blida, d'avoir accepté de juger ce travail et d'avoir fait le déplacement et m'honorer de sa présence autant que membre de jury.

Un grand merci à monsieur le professeur **Azzedine ABBACI** d'avoir accepté de juger ce travail malgré ses obligations, et m'honorer de sa présence autant que membre de jury.

Je remercie particulièrement **Mme Chafika BOUGHELOUM** du laboratoire des matériaux avancés à l'université d'Annaba pour ses conseils.

Enfin je remercie vivement ma famille, mes amis, mes collègues et les membres du laboratoire des matériaux avancée qui m'ont aidé durant mon parcours.

## الملخص

في هذه الدراسة ، تدهور التحفيز الضوئي من سبعة مركبات الكبريت 2-ميثيل ثيوفين ، 3-ميثيل ثيوفين ، 2-فينيل ثيوفين ، 3-فينيل ثيوفين ، 2 ، 5-ثنائي فينيل ثيوفين ، 2- (2 ثينيل) بيريدين ، 2- (3-ثنيل) يقارن بيريدين في وسط شبه دسم إلى ثيوفين.

تم العثور على ثابت معدل التفاعل الظاهر ( $k$ ) لتتناقص بالترتيب التالي: 2 ، 5-ثنائي فينيل ثيوفين (2-thienyl) -2 > بيريدين-2 > بنثيوفين-3 > بنثيوفين 2- > (3-ثنيل) بيريدين 3 > ميثيل ثيوفين-2 > ميثيل ثيوفين > ثيوفين. من البيانات التي تم الحصول عليها بواسطة قياسات امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ( $\lambda_{max}$ ) وحسابات البنية الإلكترونية طاقة المدارات الحدودية ، الصلابة الشاملة ، والنعومة الشاملة) ، تم تحديد المعلمات الحركية للتفاعل.

ومن بين مركبات ثيوفين التي تمت دراستها ، أظهر وجود فجوة  $\lambda_{max}$  عالية وقلّة منخفضة محسوبة في طاقة LUMO-HOMO نشاطاً أعلى تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية. ومن المثير للاهتمام ، لوحظ نشاط أقل مع طاقة فجوة  $\lambda_{max}$  و LUMO-HOMO منخفضة. يوضح هذا ، لأول مرة ، أن التفاعل يعتمد بشكل أساسي على الثبات الديناميكي الحراري لمركب الكبريت وليس على طبيعة أو مكان المستبدل في الحلقة.

**الكلمات المفتاحية:** التحلل الضوئي ، مشتقات الثيوفين ، امتصاص الضوء للأشعة فوق البنفسجية ( $\lambda_{max}$ ). الثبات

## Résumé

Dans cette étude, la dégradation photocatalytique de sept composés soufrés (2-méthylthiophène, 3-méthylthiophène, 2-phénylthiophène, 3-phénylthiophène, 2,5-diphénylthiophène, 2- (2-thiényl) pyridine et 2-(3-thiényl) pyridine en milieu semi-aquatique en prenant le thiophène comme molécule modèle.

La constante de vitesse de réaction apparente ( $k$ ) diminue dans l'ordre suivant:

2,5-diphénylthiophène > 2-(2-thiényl)pyridine > 2-phénylthiophène > 3-phénylthiophène > 2-(3-thiényl) pyridine > 3-méthylthiophène > 2-méthylthiophène > thiophène.

À partir des données obtenues par des mesures d'absorption de lumière UV ( $\lambda_{\max}$ ) et des calculs de structure électronique (énergie des orbitales frontières), les paramètres cinétiques de la réaction ont été déterminés. Parmi les composés thiophène étudiés, celui qui possède une absorbance maximale ( $\lambda_{\max}$ ) la plus élevée et une faible énergie LUMO-HOMO a montré une activité plus élevée sous irradiation UV. L'intéressant est d'avoir observé une activité plus faible avec une faible absorbance maximale  $\lambda_{\max}$  et énergie LUMO-HOMO plus élevée.

Cela démontre, pour la première fois, que la réactivité dépend essentiellement de la stabilité thermodynamique du composé soufré plutôt que de la nature ou la position du substituant sur l'anneau.

**Mots clé :** dégradation photocatalytique, dérivés thiophène, absorbance maximale ( $\lambda_{\max}$ ), stabilité.

## Abstract

In this study, the photocatalytic degradation of seven sulfur compounds (2-methylthiophene, 3-methylthiophene, 2-phenylthiophene, 3-phenylthiophene, 2,5-diphenylthiophene, 2-(2-thienyl) pyridine, and 2-(3-thienyl) pyridine in semiaqueous medium are compared to thiophene.

The apparent-reaction-rate constant ( $k$ ) is found to decrease in the following order: 2,5-diphenylthiophene > 2-(2-thienyl) pyridine > 2-phenylthiophene > 3-phenylthiophene > 2-(3-thienyl) pyridine > 3-methylthiophene > 2-methylthiophene > thiophene. From the data obtained by UV light absorption ( $\lambda_{\max}$ ) measurements and electronic structure calculations (frontier orbitals energy, global hardness, and global softness), the kinetic parameters of the reaction have been determined.

Among the studied compounds, thiophene with a high  $\lambda_{\max}$  and low calculated LUMO-HOMO gap energy has showed higher activity under UV irradiation. Interestingly, a lower activity is observed with low  $\lambda_{\max}$  and high LUMO-HOMO gap energy. This demonstrates, for the first time, that the reactivity depends essentially on the thermodynamic stability of the sulfur compound rather than on the nature or the position of the substituent on the ring.

**Key words:** photocatalysis, thiophene derivatives, maximum absorbance wavelength ( $\lambda_{\max}$ ), stability.

## Liste des Abréviations

- K : Constante de vitesse de dégradation relative
- $K_{Th}$  : Constante de vitesse de dégradation du thiophène
- $K_{2-MT}$  : Constante de vitesse de dégradation du 2-méthylthiophène
- $K_{3-MT}$  : Constante de vitesse de dégradation du 3-méthylthiophène
- $K_{3-thp}$  : Constante de vitesse de dégradation du 2-(3-thiényl)pyridine
- $K_{2-thp}$  : Constante de vitesse de dégradation du 2-(2-thiényl)pyridine
- $K_{3-PT}$  : Constante de vitesse de dégradation du 3-phénylthiophène
- $K_{2-PT}$  : Constante de vitesse de dégradation du 2-phénylthiophène
- $K_{2,5-DPT}$  : Constante de vitesse de dégradation du 2,5-diphénylthiophène
- $\lambda_{max}$  : Longueur d'onde d'absorption maximale
- $\epsilon_{max}$  : Coefficients d'extinction molaire
- E<sub>abs</sub> : Energie Photonique Absorbée
- HOMO : Plus haute orbitale occupée
- LUMO : Plus basse orbitale vacante
- h : Dureté Globale
- S : Mollesse Globale

## Sommaire

Liste des figures .....	6
Liste des tableaux .....	9
<b>Introduction générale .....</b>	<b>11</b>

### CHAPITRE I – PARTIE THEORIQUE

<b>I.1 Généralités .....</b>	<b>14</b>
<b>I.2 Réaction photochimique .....</b>	<b>14</b>
<b>I.3 Principes de la photochimie .....</b>	<b>14</b>
I.3.1 Absorption de la lumière .....	15
I.3.2 Excitation de la molécule .....	15
<b>I.4 Source lumineuse .....</b>	<b>16</b>
<b>I.5 Procédés photochimiques d'oxydation avancée .....</b>	<b>16</b>
I.5.1 Photolyse de l'eau (UV/H <sub>2</sub> O) et des substances chimiques.....	17
I.5.2 Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	18
I.5.3 Photolyse de l'ozone (UV/O <sub>3</sub> ) .....	19
I.5.4 Procédé UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> .....	19
I.5.5 Procédé de photo-Fenton (UV/Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	20
<b>I.6 Photocatalyse hétérogène .....</b>	<b>20</b>
I.6.1 Principe de la photocatalyse .....	21
I.6.2 Photocatalyseurs .....	22
I.6.2.1 Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	22
I.6.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène .....	25
I.6.3.1 Influence de la concentration en catalyseur .....	25
I.6.3.2 Influence de la concentration du polluant .....	25
I.6.3.3 Influence du pH du milieu réactionnel .....	27

---

I.6.3.4	Influence du flux lumineux .....	27
I.6.3.5	Influence de la structure cristalline .....	28
I.6.3.6	Influence de la surface spécifique et de la taille des particules .....	28
I.6.3.7	Influence de la composition de la solution aqueuse .....	29
I.6.3.8	Influence de la concentration de l'oxygène dissous .....	29
I.6.3.9	Influence de la température .....	29
<b>I.7</b>	<b>Avantages de la photocatalyse .....</b>	<b>30</b>
<b>I.8</b>	<b>Composés soufrés .....</b>	<b>30</b>
I.8.1	Composés acides R-SH .....	30
I.8.2	Composés non acides .....	30
<b>I.9</b>	<b>Désulfuration des composés soufrés .....</b>	<b>31</b>
I.9.1	Oxydation du thiophène .....	32
I.9.2	Oxydation des thiophènes en thiophène 1,1-dioxyde .....	33
I.9.3	Oxydation des alkylthiophènes .....	36
I.9.3.1	Dégradation photocatalytique du 2-méthylthiophène .....	37
I.9.3.2	Oxydation du 3-méthylthiophène (3-MC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S) .....	37
 <b>CHAPITRE II - PARTIE EXPERIMENTALE</b>		
<b>Introduction</b>	.....	<b>40</b>
<b>II.1 Mode opératoire</b>	.....	<b>41</b>
<b>II.2 Photodégradation du Thiophène</b>	.....	<b>43</b>
<b>II.3 Photodégradation des méthylthiophènes</b>	.....	<b>45</b>
II.3.1	Photodégradation du 2-méthylthiophène .....	46
II.3.2	Photodégradation du 3-méthylthiophène .....	48

---

<b>II.4 Photodégradation des thiénylpyridines</b> .....	51
II.4.1 Photodégradation du 2-(3-thiényl)pyridine .....	51
II.4.2 Photodégradation du 2-(2-thiényl)pyridine .....	53
<b>II.5 Photodégradation des phénylthiophènes</b> .....	55
II.5.1 Photodégradation du 3-phénylthiophène .....	55
II.5.2 Photodégradation du 2-phénylthiophène .....	57
II.5.3 Photodégradation du 2,5-diphénylthiophène .....	58
<b>Résumé</b> .....	60
<b>II.6 Discussion</b> .....	62
<b>II.7 Conclusion</b> .....	69
<b>Conclusion générale</b> .....	71
<b>Références bibliographiques</b> .....	74
<b>Annexe</b> .....	82

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> Principe de la photocatalyse sur oxyde de titane .....	21
<b>Figure I.2</b> Structure cristallographique du rutile .....	23
<b>Figure I.3</b> Structure cristallographique de l'anatase .....	24
<b>Figure I.4</b> Énergie de la particule de $\text{TiO}_2$ .....	24
<b>Figure I.5</b> Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre .....	26
<b>Figure I.6</b> Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation Photocatalytique .....	27
<b>Figure II.1</b> Variation graphique de la concentration du thiophène en fonction du temps .....	44
<b>Figure II.2</b> Transformée linéaire de la vitesse de disparition du thiophène.....	44
<b>Figure II.3</b> Variation graphique de la concentration du 2-méthylthiophène en fonction du temps.....	47
<b>Figure II.4</b> Transformée linéaire de la vitesse de disparition du 2-méthylthiophène .....	47
<b>Figure II.5</b> Variation graphique des concentrations de 3-méthylthiophène en fonction du temps .....	49
<b>Figure II.6</b> Transformée linéaire de la vitesse de disparition du 3-méthylthiophène .....	49
<b>Figure II.7</b> Variation graphique de la concentration de 2-(3-thiényl)pyridine en fonction du temps .....	52
<b>Figure II.8</b> Transformée linéaire de la vitesse de disparition de 2-(3-thiényl)pyridine .....	52
<b>Figure II.9</b> Variation graphique de la concentration de 2-(2-thiényl)pyridine en fonction du temps .....	53

<b>Figure II.10</b> Transformée linéaire de la vitesse de disparition de la 2-(2-thiényle) pyridine .....	54
<b>Figure II.11</b> Variation de la concentration du 3-phénylthiophène en fonction du temps.....	56
<b>Figure II.12</b> Transformée linéaire de la vitesse de disparition de 3-phénylthiophène .....	56
<b>Figure II.13</b> Variation de la concentration du 2-phénylthiophène en fonction du temps .....	57
<b>Figure II.14</b> Transformée linéaire de la vitesse de disparition du 2-phénylthiophène .....	58
<b>Figure II.15</b> Variation graphique de la concentration du 2,5-diphénylthiophène en fonction du temps .....	59
<b>Figure II.16</b> Transformée linéaire de la vitesse de disparition du 2,5-diphénylthiophène .....	60
<b>Figure II.17</b> Variation des concentrations des composés soufrés en fonction du temps .....	61
<b>Figure II.18</b> Transformée linéaire des composés soufrés en fonction du temps .....	61
<b>Figure II.19</b> Variation graphique des constantes de vitesse en fonction de $\lambda_{\max}$ .....	64
<b>Figure II.20</b> Constante de vitesse de dégradation des thiophènes en fonction des énergies photoniques absorbées .....	65
<b>Figure II.21</b> Variation des vitesses de photodégradation des composés soufrés en fonction du gap HOMO-LUMO .....	67

**Figure II.22** Variation des vitesses de photodégradation des composés  
soufrés en fonction de la dureté ..... 68

**Figure II.23** Variation des vitesses de photodégradation des composés  
soufrés en fonction de la mollesse ..... 68

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1</b> Domaine des rayonnements UV .....	14
<b>Tableau I.2</b> Procédés photochimiques générateurs du radical hydroxyle .....	17
<b>Tableau II.1</b> Variation de la concentration du thiophène en fonction du temps .....	43
<b>Tableau II.2</b> Propriétés électroniques des radicaux méthyle , phényle et pyridyle .....	45
<b>Tableau II.3</b> Variation de la concentration du 2-méthylthiophène en fonction du temps .....	46
<b>Tableau II.4.</b> Variation de la concentration du 3- méthylthiophène en fonction du temps .....	48
<b>Tableau II.5.</b> Variation de la concentration du 2-(3-thiényl)pyridine en fonction du temps .....	51
<b>Tableau II.6.</b> Variation de la concentration du 2-(2-thiényl)pyridine en fonction du temps .....	53
<b>Tableau II.7</b> Variation de la concentration du 3-phénylthiophène en fonction du temps .....	55
<b>Tableau II.8</b> Variation de la concentration du 2-phénylthiophène en fonction du temps .....	57
<b>Tableau II.9</b> Variation de la concentration du 2,5-diphénylthiophène en fonction du temps .....	59
<b>Tableau II.10</b> Longueurs d'onde d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) et coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon_{\max}$ ) des thiophènes étudiés .....	63
<b>Tableau II.11</b> Valeurs des énergies des orbitales frontières: LUMO ,HOMO , gap LUMO–HOMO de la dureté (h) et la mollesse (S) des thiophènes étudiés .....	66

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction

Le travail développé dans cette Thèse a été motivé par la présence de composés soufrés dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba (Algérie) qui sont à l'origine de la pollution des eaux des nappes et des surfaces ainsi que des problèmes rencontrés au cours de leur traitement de potabilisation. Au regard des normes antipollution qui limitent les teneurs des différents polluants dans les eaux de rejet à des taux de plus en plus faibles, il est devenu nécessaire de mettre en œuvre un procédé efficace, simple et peu coûteux pour répondre à ces exigences.

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés préconisés actuellement pour maintenir la concentration des polluants à des niveaux acceptables. Elle fait partie des procédés d'oxydation avancée et peut être appliquée à la désinfection de l'eau et de l'air ainsi qu'aux opérations d'auto nettoyage des surfaces solides et d'auto décontaminations de solutions polluées. Elle convient essentiellement pour le traitement des eaux aux teneurs faibles en polluants organiques permettant ainsi leur minéralisation complète en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et ions minéraux. Actuellement, la photocatalyse est présentée comme une technologie prometteuse avec un large spectre d'applications potentielles ou déjà existantes. Dans ce travail, notre visée est très applicative et est consacrée à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la réaction. La photocatalyse bénéficie notamment d'une mise en œuvre simple et peu coûteuse. Elle nécessite des conditions réactionnelles douces (température ambiante et pression atmosphérique) et une source d'énergie peu ou pas polluante (lumière UV), ce qui permet de la classer dans la catégorie des procédés propres.

L'objectif principal de cette thèse est la participation à la compréhension des mécanismes impliqués lors de la photodégradation sur  $\text{TiO}_2$  de composés soufrés aromatiques ou linéaires et d'étudier les facteurs pouvant influencer leurs cinétiques réactionnelles. Afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents au processus de photocatalyse, deux axes de recherches majeurs ont été développés dans cette étude multiparamétrique :

- Une étude expérimentale de la réaction de photodégradation catalytique de quelques alkylthiophènes, phénylthiophènes et thiénylpyridines en présence de  $\text{TiO}_2$  et de lumière UV.
- Une approche fondamentale pour la compréhension des mécanismes d'oxydation photocatalytique basée sur le calcul des énergies des orbitales frontières : la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO), de l'énergie du gap LUMO-HOMO ainsi que de la dureté et de la mollesse des molécules étudiées.

Ce manuscrit est divisé en deux grands chapitres :

- Une revue bibliographique constituera le premier chapitre de ce travail.

Ainsi, le principe de la photocatalyse sera exposé dans la partie bibliographique.

S'en suivra une présentation des principaux photocatalyseur, notamment le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, ses caractéristiques principales ainsi que les dispositifs réactionnels expérimentaux. Les phénomènes d'adsorption sur support acide, les isothermes d'adsorption, feront également partie du chapitre 1. Les différents paramètres réactionnels, des études relatives à l'utilisation de la photocatalyse pour la photodégradation ainsi que les mécanismes proposés à ce jour pour la dégradation des thiophènes par voie photocatalytique seront finalement exposés.

- Dans le chapitre II seront présentés les résultats expérimentaux mettant en évidence la relation qui existe entre la longueur d'onde d'absorption maximum en UV ( $\lambda_{\text{max}}$ ) et la réactivité en photodégradation de quelques alkylthiophènes, phénylthiophènes et thiénylpyridines avec le thiophène pris comme référence, suivis de la présentation des résultats de calcul théorique des énergies des orbitales frontières (plus basse vacante (LUMO) et plus haute occupée HOMO)), du gap LUMO-HOMO, de la dureté et de la mollesse des thiophènes étudiés et leur effet sur la réactivité. Une comparaison des résultats théoriques et expérimentaux sera présentée à la fin du chapitre.

Enfin nous concluons en reprenant les points majeurs de ce travail. Un certain nombre de perspectives que ce travail ouvrent seront présentées.

**CHAPITRE I**  
**PARTIE THEORIQUE**

## I.1 Généralités

La photodégradation d'une substance chimique est une étape importante pour sa décomposition et son élimination du milieu aquatique. Elle consiste à décrire un processus basé sur l'absorption par le polluant organique de rayonnement lumineux entraînant sa décomposition en substances parfois plus toxiques et plus persistantes que la molécule de départ [1, 2].

## I.2 Réaction photochimique

Dans une réaction photochimique, la molécule est portée à un état excité par l'absorption de photons lumineux. L'énergie ainsi acquise est nécessaire pour démarrer la réaction photochimique qui peut s'effectuer entre des gaz, des liquides ou des solides. Dans la nature, les réactions photochimiques présentent une grande importance pour la préservation de la vie et de l'environnement.

## I.3 Principes de la photochimie

Les radiations utilisées en photochimie sous forme d'ondes électromagnétiques des domaines visible, ultra-violet ou rarement infra rouge, provoquent des excitations électroniques des molécules irradiées. Lors des opérations de traitement photochimique des eaux usées, les rayonnements ultraviolets sont utilisés intensivement seuls ou combinés avec des oxydants chimiques, (peroxyde d'hydrogène), avec des catalyseurs, essentiellement du dioxyde de titane ou avec le dioxyde de titane et le peroxyde d'hydrogène combinés [3].

Le spectre des UV est subdivisé en trois bandes UVA, UVB et UVC) (tableau I.1).

UV-C	UV-B	UV-A
280-200 nm	315-280 nm	315-400 nm

**Tableau I.1** : Domaine des rayonnements UV.

La photocatalyse hétérogène est un processus combinant la présence d'un photocatalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) et de rayonnements lumineux nécessaires à son excitation. Le rayonnement peut-être fourni par une source naturel (soleil) ou une source artificielle, comme les lampes à vapeur de mercure qui émettent à une longueur d'onde déterminée ainsi que les lampes à décharge.

### I.3.1 Absorption de la lumière

La lumière absorbée pendant le déroulement d'une réaction photochimique est une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$ , transportant un faisceau de particules appelées photons dont l'énergie est :  $E = h.\nu$  où

- $h$  est la constante de Planck dont la valeur est  $h = 6,63.10^{-34}$  J.s
- $\nu$  est la fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon.

Lorsque la lumière traverse une solution colorée, seule une partie est absorbée par la solution. Elle est mesurée par un coefficient appelé absorbance (A).

L'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée a été étudiée par Lambert et Beer [4]. Une relation entre les intensités incidente ( $I_0$ ) et réfléchi ( $I$ ) a été établie. Elle est représentée par l'équation  $I_0 = I e^{-kIC}$  où  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente,  $I$  l'intensité transmise,  $l$  distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve),  $C$  la concentration des espèces absorbantes,  $k$  une constante caractéristique de l'échantillon.

En écrivant :  $\log(I_0/I) = \epsilon IC$ .

les quantités:  $\log(I_0/I)$ ; (A);  $I/I_0 = T$  et  $\epsilon$  sont appelées respectivement: absorbance, transmission et coefficient d'extinction molaire. La relation connue sous le nom de Beer-Lambert est :  $A = -\log T = \epsilon IC$ . Elle s'applique pour des radiations monochromatiques lorsque les solutions sont suffisamment diluées.

### I.3.2 Excitation de la molécule organique

L'absorption de la lumière par un atome induit une transition entre 2 niveaux d'énergie. Les photons absorbés sont ceux qui ont une énergie correspondant exactement à la différence d'énergie ( $\Delta E$ ) entre deux niveaux d'énergie: la plus haute orbitale occupée (HOMO) et la plus basse orbitale vacante (LUMO) de l'état fondamental.

$$h\nu = \Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1.1)$$

La transition électronique correspond au déplacement de l'électron de l'orbitale moléculaire fondamentale occupée à l'orbitale moléculaire excitée vacante. Les transitions énergétiques ne sont pas toutes permises. Des règles de sélection déterminent si une transition est possible ou non.

#### **I.4 Source lumineuse**

Il existe deux formes de sources lumineuses applicables en photochimie : les sources naturelles (soleil) et les sources artificielles (lampes à arc; lampes à incandescence; lampes à tube fluorescent et lasers).

#### **I.5 Procédés photochimiques d'oxydation avancée**

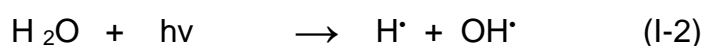
Les procédés photochimiques d'oxydation avancés ( PPOA ) [5] sont très efficaces pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants et permettent le traitement des eaux et des effluents industriels avec la production des radicaux hydroxyles ( OH<sup>•</sup> ) hautement actifs, capables de réagir de manière non sélective sur les composés organiques. Parmi les PPOA, on distingue les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV et Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV; TiO<sub>2</sub>/UV), les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique. Les méthodes les plus utilisées pour la génération du radical hydroxyle (OH<sup>•</sup>) par les procédés d'oxydation photochimiques sont présentées dans le Tableau I.2

Procédés	Réactions	Longueur d'onde
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$	$\lambda < 300 \text{ nm}$
UV/O <sub>3</sub>	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^\bullet + \text{O}_2$ $\text{O}_3 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HOO}^\bullet + \text{O}_2$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^\bullet + \text{HOO}^\bullet$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe (photo-Fenton)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$	$\lambda < 580 \text{ nm}$
UV/TiO <sub>2</sub>	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$ $\text{TiO}_2 (h^+) + \text{OH}^\bullet_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet_{\text{ad}}$	$\lambda < 390 \text{ nm}$

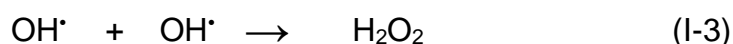
**Tableau I.2** : procédés photochimiques générateurs du radical hydroxyle [5]

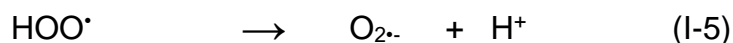
### I.5.1 Photolyse de l'eau (UV/H<sub>2</sub>O) et des substances chimiques

La photolyse de l'eau est la décomposition d'une substance chimique sous l'effet de la lumière .quand l'eau à l'état liquide est exposé à un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, qui provoque la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyle .



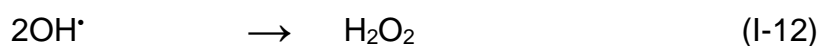
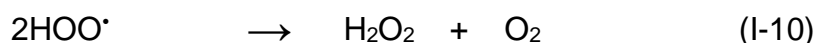
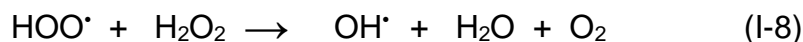
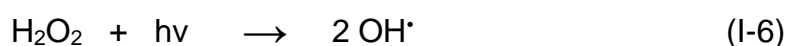
En raison de l'absorption de l'air, il est nécessaire de faire le vide dans les appareils travaillant à ces faibles longueurs d'ondes appelées généralement Ultraviolet du vide. En absence d'autres réactifs, les radicaux primaires peuvent former du peroxyde d'hydrogène (Eq I.3), et les radicaux hydrogène peuvent réagir avec le dioxygène pour former le radical hydroperoxide (Eq I.4).





### 1.5.2 Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

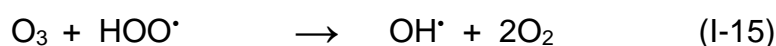
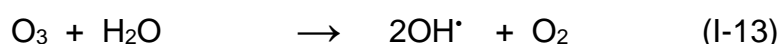
Le procédé de la photolyse du peroxyde d'hydrogène sous UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est largement utilisé pour le traitement des eaux [ 6] , il se base sur l'absorption des photons à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm par le peroxyde d'hydrogène [7] provoquant son excitation électronique et une scission homolytique de la liaison O-O qui se résulte par la formation deux radicaux hydroxyles (Eq I.6) qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations (Eq I.7 - I.12) [ 8 ].



Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines et pour l'élimination des polluants organiques [9,10].

### I.5.3 Photolyse de l'ozone (UV/O<sub>3</sub>).

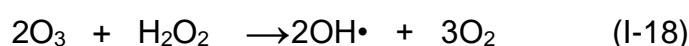
Le procédé de photolyse avec l'ozone (O<sub>3</sub>) peut aussi être augmenté au moyen des rayons ultraviolet. L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm [11] pour produire d'avantage de radicaux hydroxyles [Eq I.13-I.17], ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour éliminer les polluants organiques et les bactéries.



### I.5.4 Procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>

Le peroxyde d'hydrogène couplé à l'ozone est performant pour éliminer les micropolluants ou composés toxiques présents dans les eaux potables, les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques [12]. L'addition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au procédé UV/O<sub>3</sub> permet une réduction considérable et accélère la décomposition de l'ozone résultant en une augmentation de radicaux hydroxyles. Ce procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> donne une réduction du carbone et une minéralisation rapide des polluants. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement pollués. Ce procédé est la combinaison des deux systèmes UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/O<sub>3</sub>.

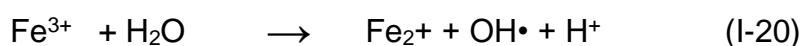
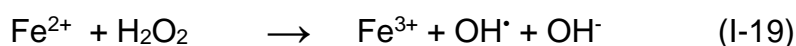
L'équation globale de ce procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> est alors obtenu (Eq I.18) :



### I.5.5 Procédé photo-Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation UV-VIS ( $\lambda < 580$  nm) qui permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres, et augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques, et utiliser le fer comme catalyseur pour produire des radicaux libres [13] en stimulant la réduction du Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> (Eq I.19).

En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction des Fe<sup>3+</sup>. Ainsi, l'irradiation permet la régénération des ions ferreux (Fe<sup>2+</sup>) par photo réduction des ions ferriques (Fe<sup>3+</sup>) sans consommer de peroxyde d'hydrogène tout en formant un radical hydroxyle[10].



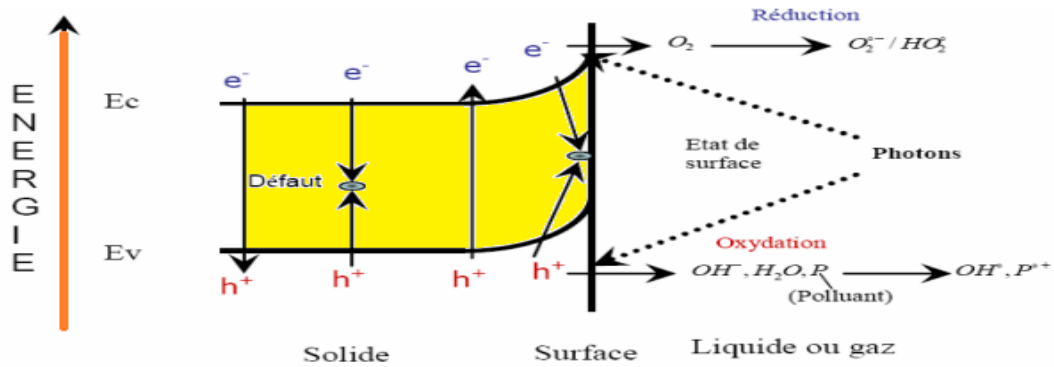
### I.6 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est une méthode émergente qui s'applique pour la purification de l'air, de l'eau et pour les opérations d'auto nettoyage de surfaces, [14].

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories: catalyse homogène où le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel et la catalyse hétérogène où le catalyseur est généralement un solide. La photocatalyse hétérogène utilisée comme procédé d'oxydation avancée est un processus catalytique basé sur l'activation d'un semi-conducteur par l'action de la lumière. Dans ce procédé, la réaction photochimique est accélérée par l'action entre les composés organiques absorbés à la surface du photo-catalyseur et les paires électrons/trous.

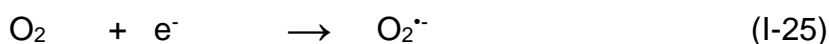
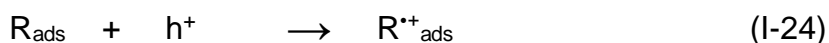
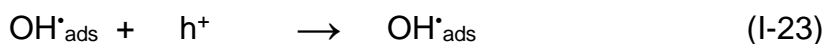
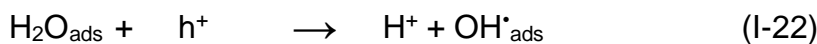
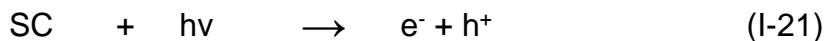
### I.6.1 Principe de la photocatalyse

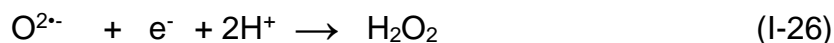
La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur.



**Figure I.1** : Principe de la photocatalyse sur oxyde de titane [15].

Si le semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ( $h\nu > E_g$ ), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ ) (Eq. I-21). Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et les produits organiques  $R$  adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant  $OH^\bullet$  et  $R^\bullet$  (Eq I-22-24). Les  $e^-$  réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'atome d'oxygène ( $O_2$ ) pour former des radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  et par la suite  $H_2O_2$  (Eq I-25-27).





La photocatalyse hétérogène peut être appliquée dans différents milieux: en phase gazeuse, en phase aqueuse ou directement sur des surfaces. L'ensemble peut être décomposé en cinq étapes indépendantes :

- 1- Transfert des réactifs du milieu vers la surface du catalyseur
- 2- Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur
- 3- Réaction dans la phase adsorbée
- 4- Désorption des produits
- 5- Evacuation des produits de la région de l'interface catalyseur / milieu.

## I.6.2 Photocatalyseurs

Les semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse hétérogène sont des photocatalyseurs solides. Un semi-conducteur est caractérisé par sa capacité à adsorber des polluants, qui peuvent être réduits et oxydés par une activation photonique due à une absorption efficace.

Des photocatalyseurs oxydes ou sulfures ont été testés ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , ...) [16, 17].

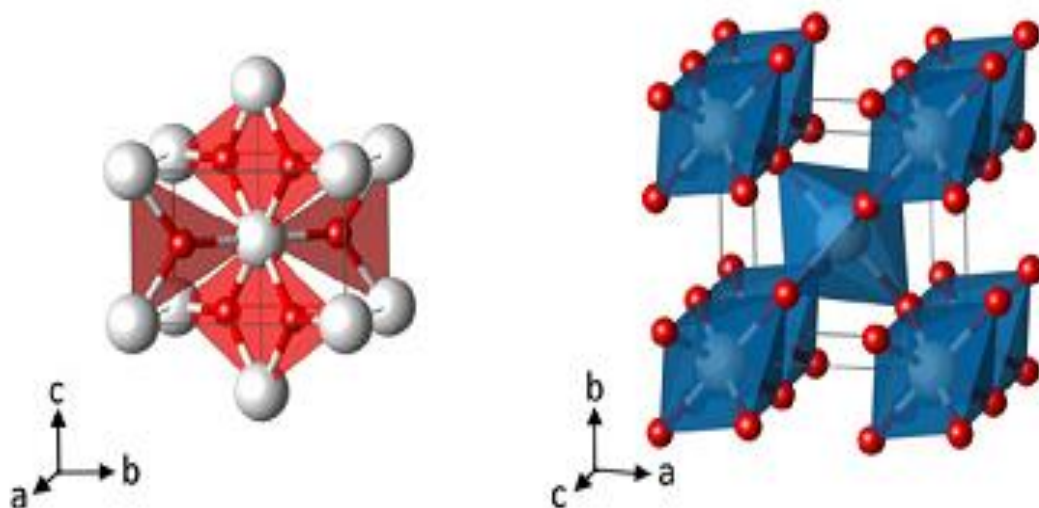
### I.6.2.1 Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  existe sous trois formes cristallines : rutile, anatase et brookite. Il est présent dans la nature combiné à d'autres oxydes sous une forme rhomboédrique. Deux de ces formes ont une activité photocatalytique, importante : l'anatase et le rutile, qui sont souvent utilisées en photocatalyse. L'anatase montrant une plus grande activité photocatalytique pour la plupart des réactions. Cependant, plusieurs études rapportent qu'une mixture anatase (70 – 75%) / rutile (30 – 25%) est plus active que l'anatase pur [18]. Cela peut

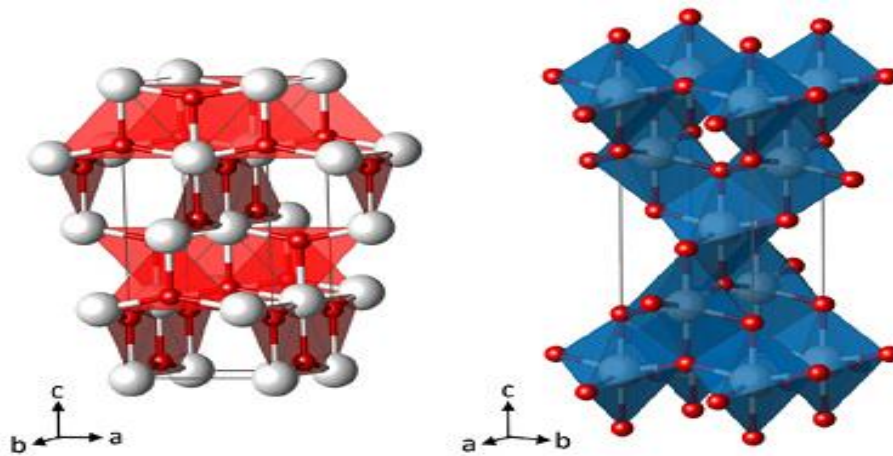
s'expliquer par l'influence de plusieurs facteurs coexistant comme l'aire spécifique, la distribution de la taille des pores, la taille du cristal et les méthodes de

préparation. Le comportement du photocatalyseur commercial  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, composé d'un mélange de 80% anatase et 20% rutile, est pour la plupart des réactions, plus actif que les phases cristallines pures [19].

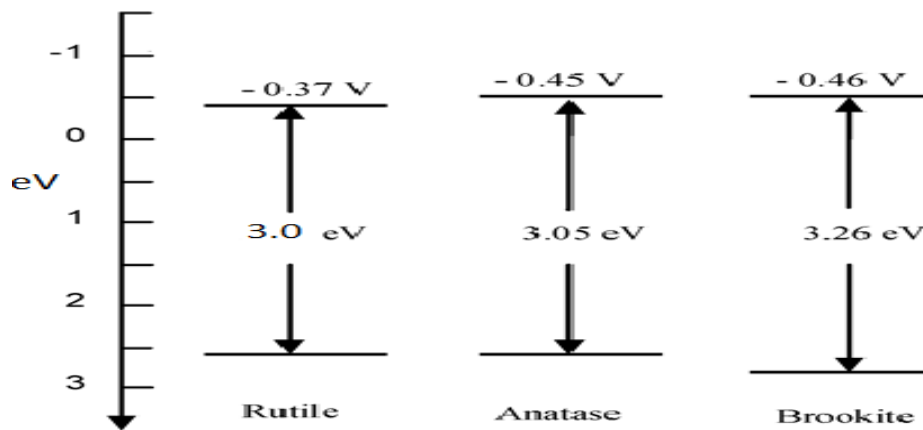
La largeur de la bande interdite du dioxyde de titane pour la forme anatase est 3,2 eV [20 21]. L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers (Figure b). Les distances moyennes Ti-O (1,91 Å) sont sensiblement égales à celles du rutile. La distance inter-ionique est de 3,8 et 9,5 Å pour les liaisons Ti-Ti (Figure I.3) [22].



**Figure I.2 :** Structure cristallographique du rutile [22]



**Figure I.3** : Structure cristallographique de l'anatase [22]



**Figure I.4** : Énergie de la particule deTiO<sub>2</sub>

La dégradation photocatalytique des molécules peut se faire selon deux différents mécanismes:

- Réaction directe de la molécule adsorbée avec la paire(e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) par une réaction d'oxydoréduction .
- Réaction de la molécule avec un radical ou une espèce oxygénée formée lors de la réaction de l'eau et de l'oxygène adsorbés avec la paire (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>).

### **I.6.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène**

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH
- Le flux lumineux
- La structure cristalline
- La taille des particules
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température
- Le débit

#### **I.6.3.1 Influence de la concentration en catalyseur**

En solution aqueuse, il existe une charge optimale au-delà de laquelle l'opacité de la solution augmente (diffusion de la lumière), entraînant une diminution de la pénétration de la lumière dans la solution et par conséquent une diminution de la photodégradation [23,24]. La vitesse de la réaction est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur mis en jeu. La masse de catalyseur utilisé dans une réaction photochimique doit obéir aux conditions expérimentales [25] opacité de la solution; vitesse initiale de photodégradation des matières organiques.

#### **I.6.3.2 Influence de la concentration du polluant**

La cinétique de dégradation d'un composé est généralement représentée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood qui confirme le caractère hétérogène du système photocatalytique [26]. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [27]. Il a été employé par la suite pour la première fois [28] pour décrire des réactions liquide-solide.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du catalyseur par le polluant [29] (Figure I.5). La vitesse de la réaction est exprimée par la relation:

$$V = -dC/dt = k\theta = Q_e / Q_{\max} \quad \text{où :}$$

$V$  : vitesse de la réaction (mol /L/min)

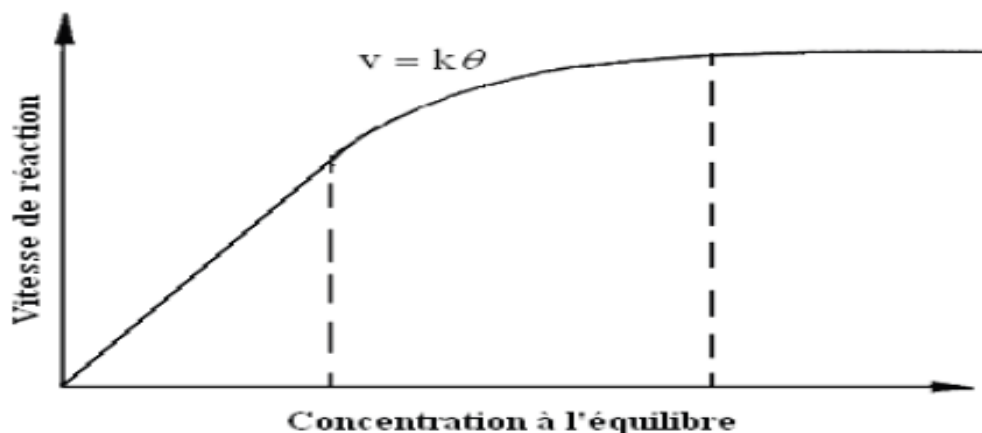
$\theta$  : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat

$K$  : constante cinétique de dégradation (mol /L/min)

$K$  : constante d'absorption du substrat (L/mol)

$C_e$ : concentration à l'équilibre du polluant (mol/L)

Lorsque les concentrations en polluants sont élevées, la vitesse de réaction sera égale à  $k$ . Elle est maximale et d'ordre zéro [25].



**Figure I.5:** Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [25]

### I.6.3.3 Influence du pH du milieu réactionnel

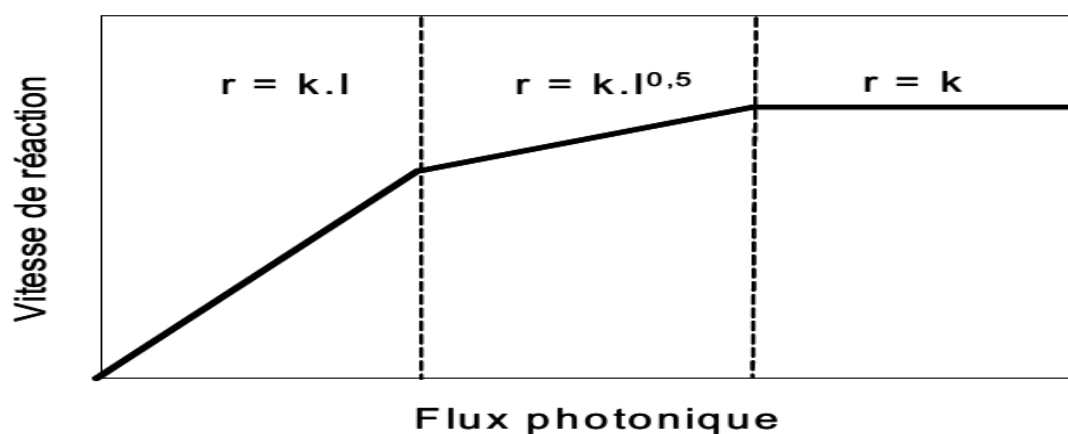
D'après le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de Charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) ou point isoélectrique (PIE). Pour  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 ce  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est compris approximativement entre 6 et 6,5. [30].

En milieu aqueux et à pH acide, la surface de  $\text{TiO}_2$  est chargée positivement ( $\text{TiOH}^{2+}$ ) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Par contre en milieu basique, la surface est chargée négativement ( $\text{TiO}^-$ ) et attire des cations. Lorsque le pH est proche du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ,  $\text{TiO}_2$  possède le même nombre de charges positives que négatives [31]. Des études ont indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction due à une augmentation du taux de formation de radicaux  $\text{OH}^\cdot$  [32].

### I.6.3.4 Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs [33 - 35] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, pendant la dégradation photocatalytique photon a une énergie qui doit être supérieure ou égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur pour pouvoir provoquer le transfert de l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction .

Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ( $v = kI^{0,0}$ ) (Figure I.6).



**Figure I.6** : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [25]

### **I.6.3.5 Influence de la structure cristalline**

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase. Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) [36], est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [37], ce qui limite la formation des radicaux et ralentit la dégradation des polluants. L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photoactivité plus importante que chaque forme utilisée seule [38]. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée pour diminuer la recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) autogénérées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé [39].

### **I.6.3.6 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules**

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée pour diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) [40]. L'étude de la photodégradation du 2-chlorophénol sous irradiation UV en utilisant  $TiO_2$  anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm) a montré une meilleure activité de l'anatase de taille 17nm.

### **I.6.3.7 Influence de la composition de la solution aqueuse**

le traitement photocatalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  liés aux particules de  $\text{TiO}_2$  ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [41]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) réagissent avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et forment des radicaux carbonates ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) moins actifs [42], dans le but de se rapprocher des conditions naturelles et environnementales. Des études ont été faites sur l'ajout des substances organiques et inorganiques à la suspension aqueuse et sur l'inactivation photocatalytique [43] en présence de  $\text{TiO}_2$ . Les auteurs ont trouvé que l'ajout de certains ions inorganiques (0,2 mmol/L) comme  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  retardait le taux d'inactivation en bloquant les sites actifs sur le catalyseur  $\text{TiO}_2$ .

### **I.6.3.8 Influence de la concentration de l'oxygène dissous**

Lorsque les particules de  $\text{TiO}_2$  sont illuminées par des photons ayant une énergie suffisante au processus photocatalytique, les électrons de la bande de valence (VB) peuvent être excités et passer à la bande de conduction (CB), créant ainsi des paires des électrons et des trous [44,45] qui entraîne des réactions d'oxydation et des réactions de réduction. Les trous peuvent réagir avec les ions hydroxyles à la surface pour former des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ). Les électrons à leur tour vont réagir avec l'oxygène pour former l'anion superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) à la surface du catalyseur [46]. L'oxygène agissant comme accepteur d'électron, limite la recombinaison des paires électrons/trous en formant  $\text{O}_2$ .

### **I.6.3.9 Influence de la température**

La dégradation photocatalytique ne nécessite pas d'apport de chaleur parce qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions ne sont pas sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène exothermique. .

## **I.7 Avantages de la photocatalyse**

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible: formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces
- Fonctionnement à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques et bon marché
- Efficacité pour de faibles concentrations en polluants

Nécessité d'une faible consommation d'énergie.

## **I.8 Composés soufrés**

Les composés soufrés sont présents dans le pétrole brut sous forme de composés organiques soufrés [47]. Leur présence dans le brut est nuisible à cause de leurs caractères corrosifs. Ils sont généralement classés en deux groupes : les composés acides et les composés non acides.

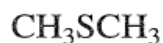
### **I.8.1 Composés acides R-SH :**

Ce sont les thiols ou mercaptans. Ils contiennent le groupe fonctionnel R-SH et sont corrosifs et malodorants [48]. Les thiols sont présents en faible concentration dans les pétroles bruts sous forme linéaire comme le méthane-thiol, l'éthane-thiol, le 2-méthylpropane-thiol, le 2-méthylheptane-thiol ou aromatique: phénylmercaptan, hexylthiol.

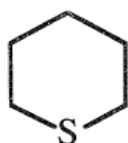
### **I.8.2 Composés non acides**

Ce sont les thiophènes, les sulfides et les disulfides. Les composés non acides sont non corrosifs et peu odorants [47]. Les sulfures (R-S-R') et les disulfures (R-S-S-R') sont stables grâce à leurs températures d'ébullition qui sont plus élevée que celles des mercaptans. Ils sont en général peu abondants dans

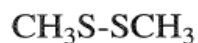
lespétroles[49,50].



Dimethyl sulfide



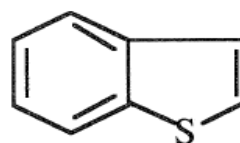
Thiocyclohexane



Dimethyldisulfide



Thiophene



Benzothiophene

La charge provenant du craquage catalytique montre que plus de 90% du soufre qu'elle contient est composée principalement de thiols, de sulfures, du thiophène ainsi que leurs dérivés alkylés [51-54]. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Ma et al. [55] qui ont identifié dans les charges essence principalement du thiophène (T), du 3-méthylthiophène (3MT), du 2-méthylthiophène (2MT), du 2,4-diméthylthiophène (24DMT) et du benzothiophène (BT).

## I.9 Désulfuration des composés soufrés

L'élimination du soufre contenu dans les hydrocarbures lourds est devenue une nécessité à la fois économique et environnementale. Industriellement, ce procédé appelé hydrodésulfuration catalytique (HDS) nécessite la mise en œuvre de conditions réactionnelles assez lourdes (  $250\text{ °C} < T < 350\text{ °C}$  ;  $p_{\text{H}_2} > 50\text{ bars}$  ) et donc très coûteuses, suivies d'une perte d'indice d'octane en particulier pour l'essence FCC [56]. Ainsi, le développement d'autres procédés de désulfuration est fortement souhaité. Une variété d'itinéraires alternatifs tels que la désulfuration par oxydation (ODS), la biodésulfuration, la désulfuration par adsorption, la désulfuration des composés soufrés par l'extraction à l'aide de solvants et de

liquides ioniques a été étudiée pour éliminer le soufre des flux de diesel à des niveaux ultra bas [56].

Pour la désulfuration ultra-profonde, l'oxydation catalytique sélective et l'oxydation combinée à l'extraction a été largement étudiée [56]. Une grande attention a été donnée à la désulfuration par oxydation, ces dernières années [57].

Certains processus utilisés pour la désulfuration profonde des hydrocarbures lourds ( ODS ) nécessitent deux étapes: l'oxydation du soufre dans la première étape suivie par une extraction de la sulfone à partir des combustibles oxydés dans la deuxième étape [58]. En plus de ces méthodes ODS, il existe de nombreuses études sur l'extraction avec des liquides ioniques (IL) pour l'ultra-désulfuration des hydrocarbures. Cependant, cette méthode est peu efficace en raison de la polarité similaire entre les molécules contenant du soufre et les carburants à traiter.

### **I.9.1 Oxydation du thiophène**

Les composés organiques contenant du soufre constituent une classe de polluants dans les fiouls qui sont difficiles à éliminer [59]. Le thiophène, principal composé soufré entrant dans la composition de l'essence est très réfractaire à l'oxydation par des procédés classiques. L'inertie du thiophène dans la désulfuration par oxydation est principalement due à son aromaticité. Dans ce type de procédé, l'efficacité photocatalytique d'un matériau est déterminée par la taille de ses particules, sa bande interdite, sa surface spécifique et ses autres propriétés physico-chimiques [60].

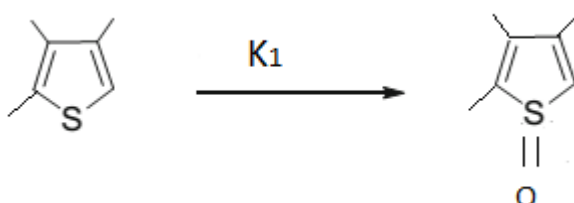
Des recherches ont été orientées vers l'exploration de diverses voies pour améliorer les propriétés de catalyseurs vers une fonction donnée. Ces voies comprennent une modification de la méthode de préparation, du mélange des oxydes et le dopage [61-65]. Une question importante dans le choix d'un photocatalyseur est sa largeur de bande interdite. Récemment, une grande attention a été apportée à la capacité des nanotubes de carbone (NTC) dans le domaine de la catalyse [66]. Ils ont été utilisés avec succès comme support de  $\text{TiO}_2$  et ont grandement amélioré ses caractéristiques photocatalytiques. Ce succès était dû à leur capacité à former d'innombrables sites actifs pour la

dégradation photocatalytique [67,68]. Des recherches antérieures ont révélé que Les NTC jouent un rôle important en tant qu'agent dispersant, adsorbant, et photosensibilisateur sur l'activité photocatalytique du thiophène [69,70]. D'autres travaux [71] portant sur le dopage de  $\text{TiO}_2$  avec Ag ont réalisés en vue de son utilisation dans la dégradation du thiophène sous lumière visible dans une solution aqueuse.

### I.9.2 Oxydation des thiophènes en 1,1-dioxydethiophène

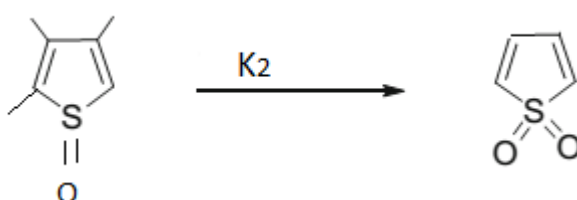
En général, l'oxydation catalytique d'un thiophène est effectuée en deux étapes :

#### 1- Oxydation des thiophènes en 1-oxycle thiophène



**Schéma I.1** : Oxydation du thiophène en 1-oxycle thiophène

#### 2- Oxydation du 1-oxycle thiophène en 1,1-dioxydethiophène

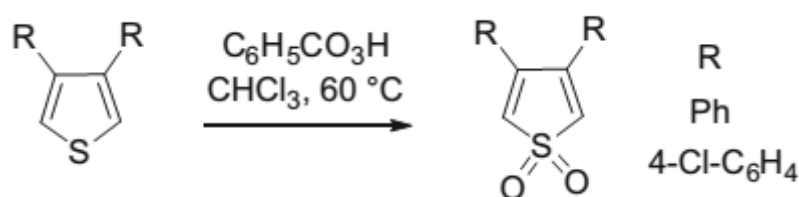


**Schéma I.2** : Oxydation du 1-oxycle thiophène en 1,1-dioxydethiophène

avec  $K_2 \gg K_1$

Des travaux antérieurs ont montré que la photodésulfuration avait une activité supérieure à celle du procédé HDS conventionnel en éliminant les dérivés de DBT réfractaires tels que le 4-méthylidibenzothiophène (4-MDBT) et le 4,6-DMDBT [72]. Certains auteurs [73], ont rapporté que le DBT et le 4,6-DMDBT dans l'acétonitrile sont photooxydés en 5-oxycle (sulfoxyde) et 5,5-dioxyde (sulfone) en utilisant  $\text{TiO}_2$ .

L'application de cette oxydation photochimique à la désulfuration a été réalisée en utilisant des systèmes biphasés huile-eau et solvant [73, 74]. L'acide perbenzoïque était le premier oxydant pour les thiophènes en 1,1-dioxydethiophène. Le traitement du 3,4-di-(p-chlorophényl)thiophène et du 3,4-diphénylthiophène en présence d'acide perbenzoïque dans le chloroforme a donné les 1,1-dioxydethiophène correspondants à des rendements modérés (schéma 3) [75].



**Schéma I.3:** Oxydation du 3,4-di-(p-chlorophényl)thiophène et du 3,4-diphénylthiophène par l'acideperbenzoïque [75]

L'acide perfluoroacétique, qui est très électrophile, peut même oxyder des thiophènes à faible conductivité électrique, tels que le perfluorodibenzothiophène [76] et thiophènes apparentés [77] aux 1,1-dioxydethiophène, ce qui s'est avéré difficile en utilisant d'autres agents oxydants.

Le réactif le plus oxydant fréquemment utilisé est l'acide m-chloroperbenzoïque (mCPBA). Un grand nombre de thiophènes et leurs dérivés, y compris les 3,4-thiophènes disubstitués [78], les 2,5-thiophènes disubstitués [79], et les 2,3,5-thiophènes trisubstitués [80] ont été oxydés en 1,1-dioxydes du thiophène correspondants.

Dans l'oxydation du diméthyl-bis-(5-triméthylsilyl-2-thiényl) silane ayant deux des fragments de thiophène, avec un équivalent de m-CPBA, un cycle thiophène était oxydé préférentiellement pour ne donner que la mono-sulfone avec un rendement de 36%. Après addition supplémentaire de m-CPBA, la monosulfone et la bis-sulfone ont été obtenues avec des rendements de 21 et 41%, respectivement [81]. Par exemple, l'oxydation du 2,50-bis (n-hexyl) -2,20-bithiophène s'est révélée difficile: le monodioxyde a été obtenu avec un faible rendement (10%), mais sans bis-1, 1-dioxyde observé [80].

L'oxydation des tétraméthylortho thiophénophanes avec le m-CPBA a donné un mélange de 1,1-dioxydethiophène dans un rapport dépendant de la quantité de m-CPBA utilisé [82]. Le 1,1-dioxydethiophène pourrait également être facilement obtenu on utilisant cet oxydant [83].

Le diméthylidioxirane (DMD) est un réactif utile pour l'oxydation des thiophènes en 1,1-dioxydethiophène, applicable aux dérivés du thiophène riches en électrons, y compris les thiophénophanes à empêchement stérique.

Pour les thiophènes avec retrait d'électrons, le diméthylidioxirane (DMD) est supérieur aux autres groupes qui résistent à l'oxydation des réactifs tels que le m-CPBA et l'acide peracétique [84]. De même, les orthothiophénophanes ont été convertis en 1,1-dioxydethiophène avec un bon rendement [85].

Les oxydants inorganiques ont également été utilisés fréquemment. Parmi ces réactifs, on trouve le complexe HOF·MeCN qui a montré son efficacité [86]. Ce complexe agit directement en faisant barboter du fluor dans une solution aqueuse de MeCN à 15° C. Il peut oxyder divers types de thiophènes en 1,1-dioxydethiophène correspondants, y compris ceux qui ne pourraient être oxydés par aucun autre oxydant [87].

Pour différents dérivés du thiophène, la comparaison des oxydants traditionnels avec HOF·MeCN a montré que ce dernier les convertit rapidement en 1,1-dioxyde thiophène en quelques minutes avec des rendements élevés, alors que les oxydants traditionnels, par exemple le m-CPBA, nécessitaient des heures ou plusieurs jours [88]. Pour les dérivés thiophène, le complexe HOF·MeCN est un moyen d'oxyder totalement les thiophènes en 1,1-dioxydethiophène dont on se sert comme précurseurs pour préparer les matériaux photoélectriques [89]. Une grande attention a été portée au procédé de désulfuration par oxydation (ODS), ce qui peut être effectué dans des conditions très douces pour éliminer les composés soufrés de l'huile légère, dont beaucoup sont des dérivés du thiophène.

La désulfuration par oxydation est généralement effectuée en utilisant du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant accompagné de catalyseurs ou d'acides; les sulfones résultants peuvent être éliminés par des agents d'extraction polaires.

La combinaison de réactifs telles que  $\text{H}_2\text{O}_2 / [(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2]_3 [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  [90],  $\text{H}_2\text{O} / \text{NaWO}_4$  [91],  $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{Cu} / \text{titane silicate-1})$  [92],  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{CH}_3\text{ReO}_3$  [93],  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{MoAl}_2\text{O}_3$  [94] et  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{WO}(\text{O})_2 \cdot \text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ont été utilisés [95].

### I.9.3 Oxydation des alkylthiophènes

L'oxydation chimique par le peroxyde d'hydrogène sert au traitement des matières organiques dangereuses présentes à faible concentration dans les sols et les eaux contaminées [96]. Pour l'oxydation du thiophène et ses dérivés, 2- et 3-méthylthiophène, le peroxyde d'hydrogène et certains systèmes de catalyseurs (dioxyde de titane, des systèmes de catalyseurs apparentés à Fenton, des mélanges de sels de fer et de peroxyde d'hydrogène ont été suggérés dans la littérature et leurs réactions avec les thiophènes ont été étudiées. L'oxydation de dérivés du thiophène avec des réactifs de type Fenton impliquant une combinaison de peroxyde d'hydrogène avec d'autres sels métalliques, notamment le vanadium (IV), le titane (III), le cuivre (I) et le cuivre (II) a été explorée, car tous ces systèmes semblent former des radicaux hydroxyles. D'autres oxydations d'intermédiaires de réaction liées à Fenton ont été effectuées afin de permettre de comprendre si les produits d'oxydation décrits dérivent directement du composé d'origine ou de l'oxydation ultérieure d'un intermédiaire de réaction [96].

Certains auteurs [97] ont étudiés l'élimination du soufre de différents composés soufrés en utilisant un système catalytique composé de tungstate et de liquides ioniques acides de Brønsted qui s'est révélé hautement efficace. L'ODS de six modèles de composés contenant du soufre a été réalisée dans les mêmes conditions. Lorsque le rapport substrat / catalyseur (S / C) est égal à 100, le TOF dans l'oxydation de différents composés soufrés diminue dans l'ordre: BT > 2,3,5-3MT > 2,5-2MT > 3-MT > 2-MT > thiophène.

Ce résultat serait en accord avec la densité électronique sur l'atome de soufre [98].

### I.9.3.1 Dégradation photocatalytique du 2-méthylthiophène

Pour éliminer les composés organiques contenus dans l'air et les eaux usées, des recherches ont été consacrées à la désulfuration des espèces soufrées par photocatalyse [99]. Dans cette étude, le 2-méthylthiophène a été choisi comme modèle représentatif des alkylthiophènes [100]. Sa désulfuration a été étudiée en utilisant l'énergie de rayonnement en présence de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Des travaux antérieurs [101] ont montré que la réaction conduit à la formation de plusieurs intermédiaires réactionnels (schéma I.4).

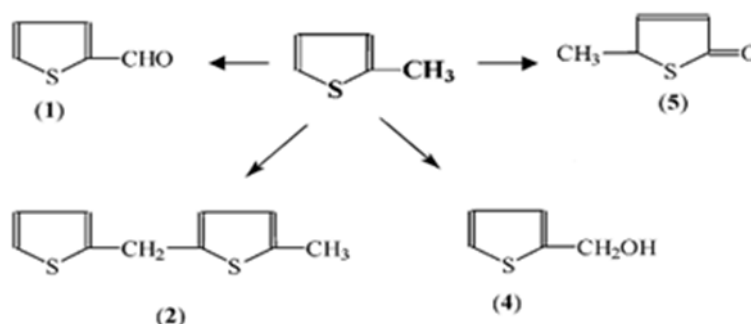


Schéma I.4 : Réaction d'oxydation du 2-méthylthiophène [101].

### I.9.3.2 Oxydation du 3-méthylthiophène

L'oxydation de thiophène ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ) et de 3-méthylthiophène ( $3\text{-MC}_4\text{H}_4\text{S}$ ) a été réalisée dans le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et l'acide formique sur du gel de silice chargé d'oxydes métalliques [102].

Le gel de silice chargé avec de l'oxyde de cuivre et de cobalt (1:1) s'est révélé très actif pour l'oxydation du composé modèle à l'aide de  $\text{H}_2\text{O}_2$  / acide formique, tandis que le gel de silice non chargé en oxyde métallique était moins actif. Le taux d'élimination du soufre des thiophènes était différent lorsque le solvant était changé. La conversion de  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  et  $3\text{-MC}_4\text{H}_4\text{S}$  a été améliorée à une température plus élevée. Le taux d'élimination du soufre des composés soufrés modèles a été augmenté lorsque le catalyseur de transfert de phase émulsifiant polyéthylène glycol octylphényléther ou bromure de tétrabutylammonium (TBAB) était ajouté. Le taux d'élimination du soufre a atteint 90% dans les systèmes  $\text{H}_2\text{O}_2$  / acide

formique. Avec l'ajout de tétrabutylammonium (TBAB), une tendance à la substitution du brome est apparue dans le processus d'oxydation.

D'autres études [103] ont été effectuées sur l'essence simulée composée de composés soufrés, thiophène ( $C_4H_4S$ ) et 3-méthylthiophène (3-MC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) dissous dans le n-heptane pour la désulfuration par oxydation dans l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) et système oxydant acide formique sur tamis moléculaire chargé en oxyde métallique.

Les oxydes métalliques chargés, le catalyseur de transfert de phase, l'addition d'oléfine et d'aromatiques lors de l'élimination du soufre ont été étudiés en détail. Les résultats ont montré que le taux d'élimination du soufre de l'essence simulée dans le système  $H_2O_2$  / acide formique était supérieur à celui des autres systèmes oxydants. Le tamis moléculaire chargé en oxyde de cérium s'est révélé très actif comme

catalyseur pour l'oxydation de l'essence simulée dans ce système.

Le taux d'élimination du soufre de l'essence simulée était plus élevé dans les systèmes  $H_2O_2$  / acide organique que dans  $H_2O_2$  / systèmes d'acide inorganique. Dans le  $H_2O_2$  / acide formique le catalyseur était très actif pour l'oxydation de  $C_4H_4S$  et 3-MC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, avec des taux d'élimination du soufre de 78,4% pour le thiophène et 82,3% pour le 3-méthylthiophène. Le catalyseur de transfert de phase a amélioré le taux d'élimination du soufre dans le système de réaction d'oxydation [103]. D'une manière générale la cinétique de la réaction d'oxydation d'un méthylthiophène dépend du nombre de substituants méthyles et de leur position sur le cycle et varie dans l'ordre: tétraméthylthiophène > triméthylthiophène > diméthylthiophène > méthylthiophène. Par ailleurs, la position 3 sur le cycle semble favoriser la réaction plus que la position 2.

## **CHAPITRE II - PARTIE EXPERIMENTALE**

## Introduction

L'étude de la photodégradation des composés soufrés a été entreprise au laboratoire en vue de déterminer exclusivement les facteurs pouvant influencer leurs réactivités.

Aucune attention n'a été accordée aux composés formés au cours de la réaction. Le travail a porté sur la comparaison des cinétiques réactionnelles de quelques molécules modèles susceptibles d'être présentes dans les eaux de rejets industriels : thiophène, 2-méthylthiophène, 3-méthylthiophène, 2-phénylthiophène, 3-phénylthiophène, 2,5-diphénylthiophène et 2-(thiényl)pyridine, 3-(thiényl)pyridine.

Les résultats ont montré que des corrélations satisfaisantes peuvent être établies entre la constante de vitesse de dégradation et le paramètre expérimental ( $\lambda_{\max}$ ) ou théorique comme les énergies des orbitales frontières.

## II.1 Mode opératoire

Les réactions ont été effectuées à température ambiante dans un photo-réacteur cylindrique comportant une double paroi en pyrex à col ouvert et irradié par sa face. La source d'irradiation lumineuse est une lampe UV à vapeur de mercure Philips HPK 125W. Le spectre d'émission est discontinu avec une longueur d'onde de 330 nm. Un système de circulation d'eau est installé autour de la lampe permettant l'absorption des radiations infrarouges pour éviter l'échauffement du cylindre et par la suite du milieu réactionnel. Toutes les réactions ont été effectuées sous agitation continue.

200 mg de photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  dégussa P25 ont été utilisés pour chaque réaction, car une concentration plus élevée pourrait provoquer une faible pénétration de la lumière et par suite un faible taux d'oxydation.

La structure cristalline de  $\text{TiO}_2$  est 70% anatase et 30% rutil. Sa surface spécifique est de  $56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Les composés étudiés sont des produits Aldrich. Seul le 2,5-diphénylthiophène est synthétisé, car non commercialisé. Ces derniers étant insolubles dans l'eau, nous avons alors utilisé l'acétonitrile comme co-solvant pour toutes les réactions afin des les rendre solubles.

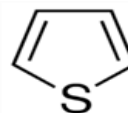
Le composé soufré est dissous préalablement dans 50mL d'acétonitrile auxquelles nous ajoutons 200 mL d'eau distillée pour obtenir 250 mL d'une solution  $10^{-3} \text{ M}$ .

Les solutions sont introduites dans le cylindre pendant 5 heures, sous barbotage d'oxygène et sous agitation permanente pour assurer leur homogénéité dans le réacteur. À des intervalles de temps réguliers, un prélèvement est effectué puis analysé sur une colonne chromatographique Kromasil (12,5 cm,  $5 \mu\text{m}$ ), en phase liquide de haute performance (HPLC), liée à un spectromètre Shimadzu UV SPD-6A d'une longueur d'onde de 330 nm.

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  sont enregistrés sur un spectromètre de type BRUKER 80 MHz à une température ambiante et référencé intérieurement à un signal de tétraméthylsilane ( $\text{SiMe}_4$ ).

Les spectres ultraviolets (UV) sont enregistrés sur un spectromètre Super Scan 3 à température ambiante, utilisant l'éthanol comme solvant.

## II.2 Photodégradation du thiophène :



Le thiophène a été choisi comme molécule modèle pour étudier la réaction de dégradation de quelques composés soufrés aromatiques : méthylthiophènes, thiényl-pyridines et phénylthiophènes sous rayonnement UV et en présence de  $\text{TiO}_2$ .

Pour tous les composés étudiés, la vitesse de dégradation a été considérée comme une cinétique du premier ordre. Elle est donnée par l'équation :

$$V = k [\text{composé organique}] = - d [\text{composé organique}] / dt$$

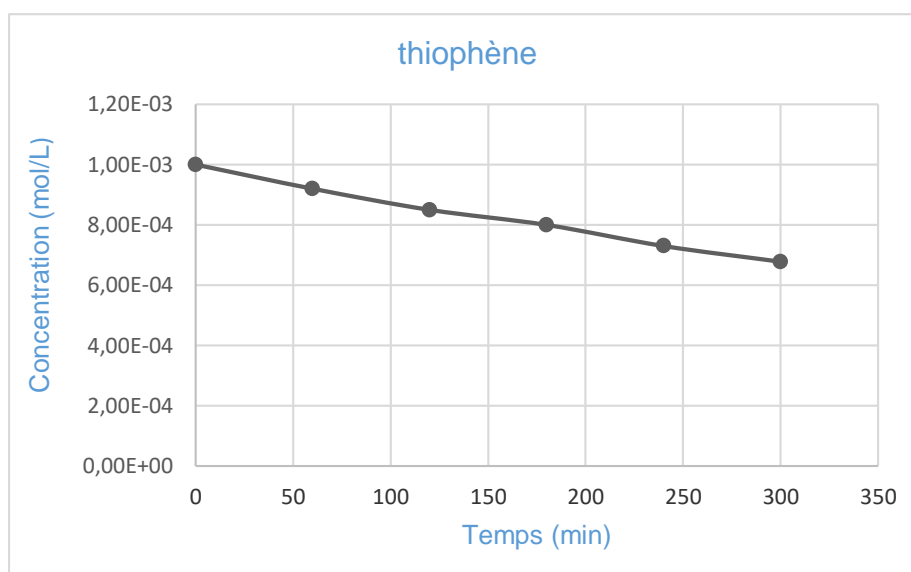
Sa transformée linéaire, représentée par l'équation :

$\ln [\text{composé organique}]_t = \ln [\text{composé organique}]_0 - kt$ , permet de calculer la constante de vitesse de dégradation relative ( $k = k_{\text{dérivé}} / k_{\text{thiophène}}$ ) qui est la pente de la droite obtenue. Les prélèvements effectués au cours de la réaction ont permis de suivre la variation de la concentration du thiophène en fonction du temps. Les résultats sont résumés dans le tableau II.1.

t (min)	0	60	120	180	240	300
C (mol.L-1)	10 <sup>-3</sup>	9,2.10 <sup>-4</sup>	8,5.10 <sup>-4</sup>	8.10 <sup>-4</sup>	7,3.10 <sup>-4</sup>	6,78.10 <sup>-4</sup>
C <sub>0</sub> /C	1	1,086	1,17	1,25	1,36	1,50
LnC <sub>0</sub> /C	0	0,082	0,15	0,22	0,30	0,40

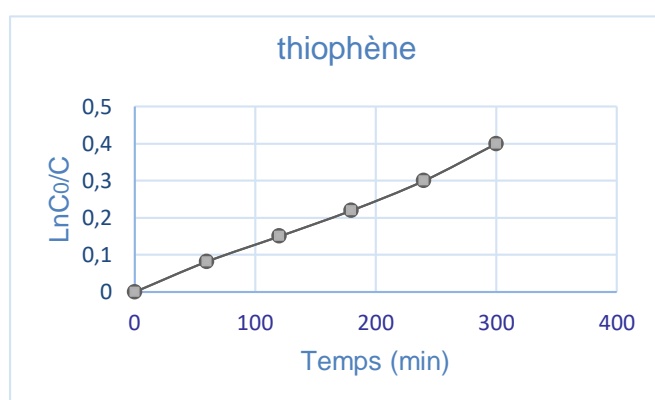
**Tableau II.1.** Variation de la concentration du thiophène en fonction du temps

La représentation graphique de la variation de la concentration du thiophène en fonction du temps est donnée par la figure II.1 qui confirme par son allure logarithmique la cinétique d'ordre 1 de la réaction.



**Figure II.1.** Variation graphique de la concentration du thiophène en fonction du temps

La transformée linéaire de l'équation de disparition du thiophène est représentée par la figure II.2.



**Figure II.2.** Transformée linéaire de la vitesse de disparition du thiophène.

Ainsi, sous nos conditions opératoires, La pente de la droite obtenue à partir de cette équation est  $K_{th} = 1 \text{ min}^{-1}$ . Ce résultat laisse penser que la vitesse de la réaction d'un thiophène substitué serait plus faible en raison de l'encombrement stérique dû au substituant qui pourrait gêner son adsorption sur le catalyseur.

Pour cela nous avons envisagé d'étudier la cinétique de photodégradation de quelques thiophènes diversement substitués pour mettre en évidence l'effet de la nature et de la position du substituant sur la réaction.

### II.3 Photodégradation des méthylthiophènes

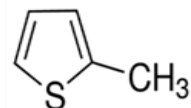
Le radical méthyle (-CH<sub>3</sub>) est électro donneur aussi bien par induction que par résonance [104]. Un excès de charge pourrait donc apparaître sur le carbone de jonction avec le thiophène et avoir un effet sur l'adsorption et par suite la cinétique de disparition du méthylthiophène.

Radical	* $\sigma_i$	* $\sigma_R$
-CH <sub>3</sub>	-0,04	-0,11
phényle	0,15	-0,10
H	0	0

**Tableau II.2.** Propriétés électroniques des radicaux méthyle, phényle et pyridyle [104].

\* Les valeurs négatives de  $\sigma$  indiquent que le radical est électrodonneur et inversement.

### II.3.1 Photodégradation du 2-méthylthiophène :

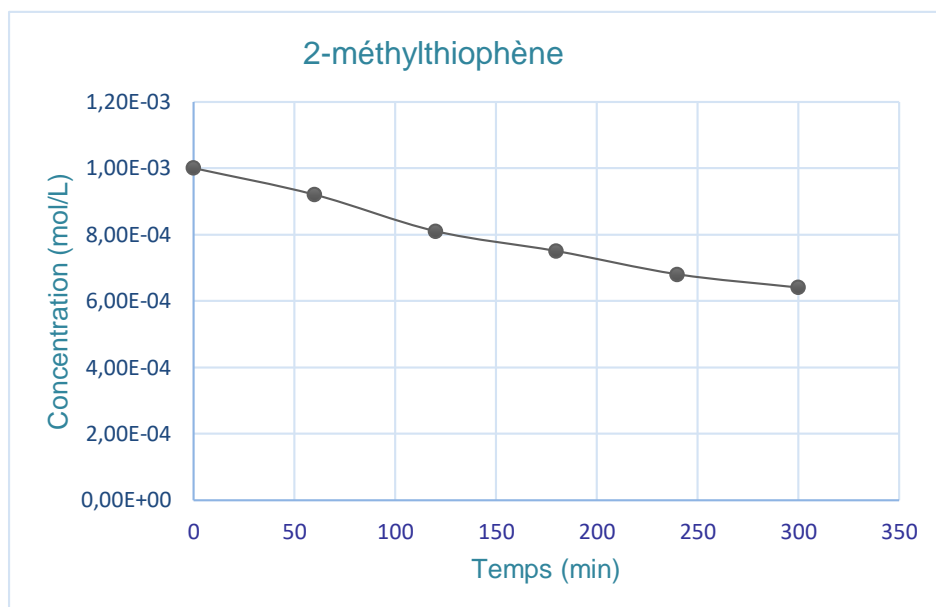


Sous agitation continue, des prélèvements ont été pris toutes les 60 minutes pendant 5 heures de réaction sous lumière UV. Les valeurs des concentrations obtenues après chaque prélèvement sont résumées dans le tableau. II.3.

t(min)	0	60	120	180	240	300
C(mol/L)	$10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
$C_0/C$	1	1,11	1,23	1,33	1,47	1,56
$\text{Ln } C_0/C$	0	0,1	0,21	0,28	0,37	0,44

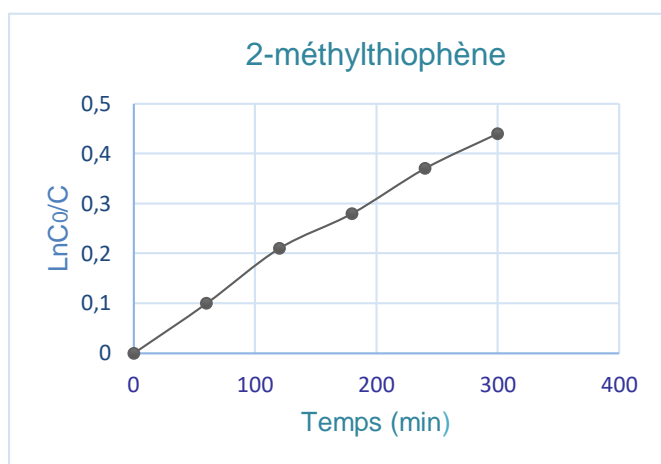
**Tableau II.3.** Variation de la concentration du 2-méthylthiophène en fonction du temps.

La courbe représentant la variation de la concentration en fonction du temps est donnée par la figure II.3.



**Figure II.3.** Variation graphique de la concentration du 2-méthylthiophène en fonction du temps.

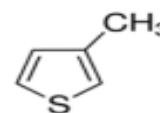
La constante de vitesse de la réaction est donnée par la pente de la droite obtenue à partir de la transformée linéaire, représentée par la figure II.4.



**Figure II.4.** Transformée linéaire de la vitesse de disparition du 2-méthylthiophène.

La valeur de la constante de vitesse est  $k_{2\text{-MT}} = 1,14 \text{ min}^{-1}$

Ce résultat montre que la réactivité du 2-méthylthiophène est 1,14 fois plus élevée que celle du thiophène. Un effet accélérateur du radical méthyle sur la réaction de photodégradation est ainsi mis en évidence. Nous remarquons également qu'en position  $\alpha$  du soufre, le radical méthyle ne semble pas présenter de gêne stérique pour l'adsorption du 2-méthylthiophène. La variation de la vitesse de la réaction serait donc due à l'effet électrodonneur du substituant qui crée un excès de charge autour du carbone de jonction et favorise l'adsorption du composé sur les sites acides de  $\text{TiO}_2$  et par suite sa réactivité. Pour confirmer cette hypothèse nous avons entrepris l'étude de la photodégradation du 3-méthylthiophène dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour le thiophène et le 2-méthylthiophène.



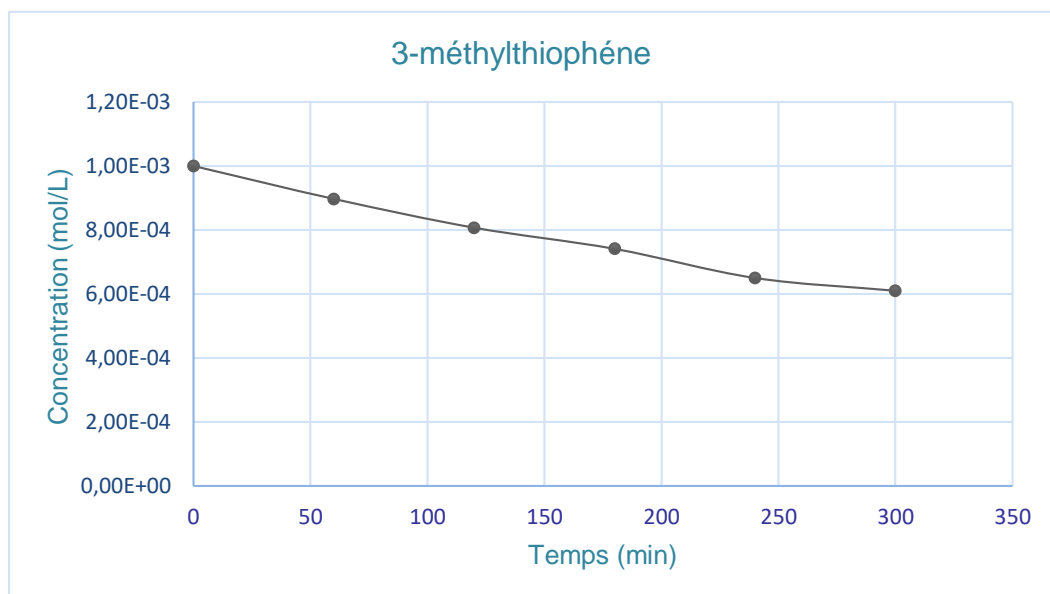
### II.3.2 Photodégradation du 3-méthylthiophène :

Les prélèvements pris toutes les 60 minutes pendant 5 heures de réaction sous lumière UV ont permis de suivre la variation de la concentration en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau.II.4.

t(min)	0	60	120	180	240	300
C(mol/L)	$10^{-3}$	$8,97 \cdot 10^{-4}$	$8,07 \cdot 10^{-4}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$
$C_0/C$	1	1,114	1,2	1,38	1,53	1,61
$\text{Ln } C_0/C$	0	0,108	0,22	0,32	0,42	0,47

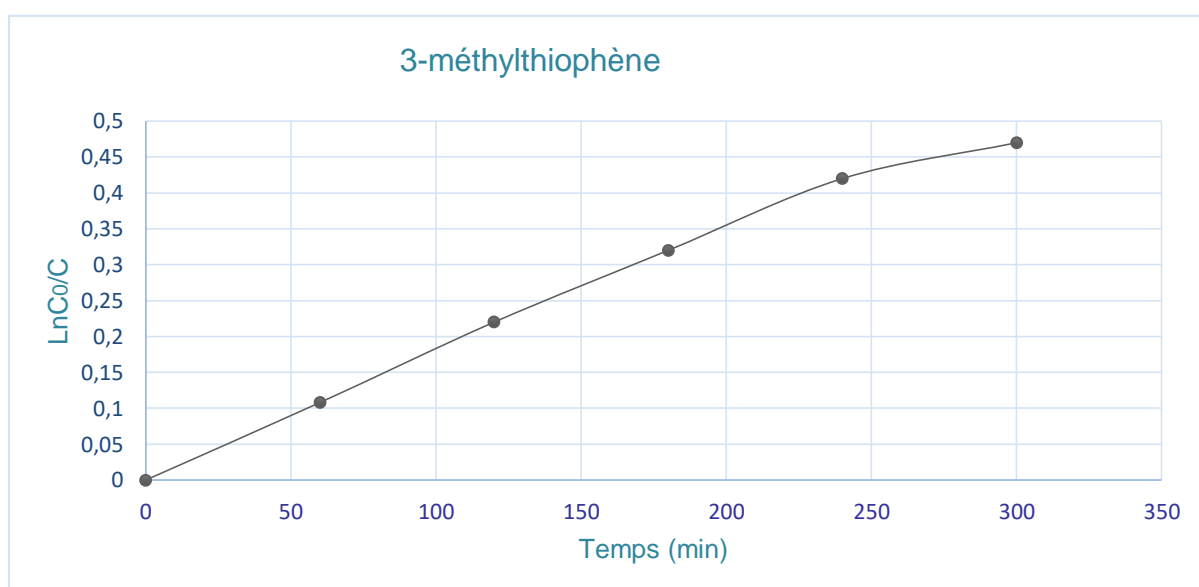
**Tableau.II.4.** Variation de la concentration du 3- méthylthiophène en fonction du temps.

La représentation graphique des résultats du tableau. II.4 est donnée par la figure II.5



**Figure II.5.** Variation graphique des concentrations de 3-méthylthiophène en fonction du temps.

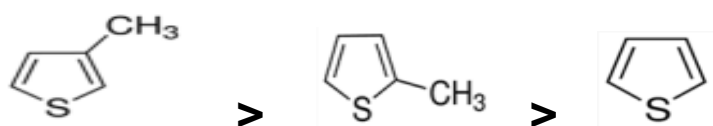
La constante de vitesse  $k_{3\text{-MT}}$ , obtenue à partir de la transformée linéaire est :  $k_{3\text{-MT}} = 1,32 \text{ min}^{-1}$ . Ce résultat montre encore une fois l'effet accélérateur du radical méthyle sur la réaction de photodégradation du thiophène. Cet effet est plus important en position 3 qu'en position 2.



**Figure II.6 .** Transformée linéaire de la vitesse de disparition du 3-méthylthiophène.

**Résumé :** Les résultats obtenus dans l'étude de la photodégradation des méthylthiophènes montrent que l'introduction d'un groupement méthyle sur le cycle thiophénique augmente légèrement sa vitesse de disparition (facteur 1,14). En accord avec les résultats de la littérature, la position 3 sur le cycle semble favoriser la réactivité du thiophène plus que la position 2 [97].

La vitesse de la photodégradation des méthylthiophènes varie dans l'ordre :

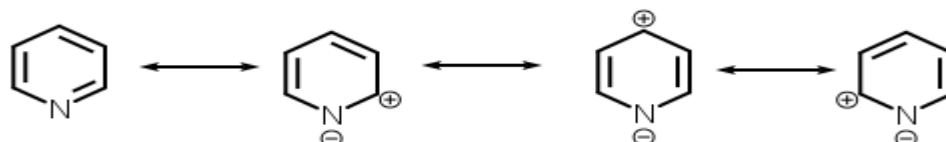


Ainsi, l'effet électro-donneur du groupement méthyle [104] pourrait être à priori utilisé pour expliquer la différence de réactivité entre les méthylthiophènes d'une part et le thiophène d'autre part. Un groupement électro-attracteur sur le thiophène pourrait donc selon cette même hypothèse, diminuer la vitesse de disparition. Pour cela nous avons envisagé d'étudier, toujours dans les mêmes conditions opératoires, la photodégradation des thiénylpyridines.

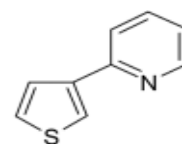
En effet, les formes de résonance de la pyridine faisant apparaître une charge positive sur le carbone de l'azote par lequel se fait la liaison avec le thiophène laisse supposer que l'hétérocycle azoté possède un caractère électro-attracteur.

## II.4 Photodégradation des thiénylpyridines.

Comparativement aux résultats obtenus sur les méthylthiophènes, nos prédictions laissent penser que les réactions de photodégradation des thiénylpyridines seraient plus lentes en raison du caractère électroattracteur du substituant. Il est à souligner qu'aucun résultat sur la photodégradation des thiénylpyridines n'a été rapporté dans la littérature.



Formes de résonance de la pyridine



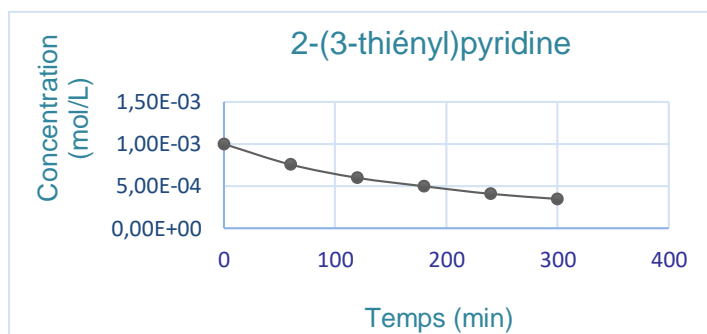
### II.4.1 Photodégradation de la 2-(3-thiényl)pyridine.

Les prélèvements pris toutes les 60 minutes pendant 5 heures de réaction sous lumière UV ont permis de suivre la variation de la concentration du produit départ en fonction du temps. Les valeurs de ces concentrations sont regroupées dans le tableau II.5

t(min)	0	60	120	180	240	300
C(mol/L)	$10^{-3}$	$7,57 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
$C_0/C$	1	1,19	1,37	2	2,43	2,85
$\ln C_0/C$	0	0,278	0,51	0,69	0,89	1,04

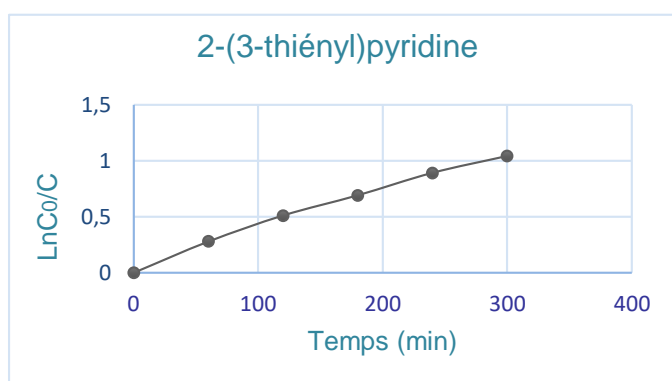
**Tableau II.5.** variation de la concentration du 2-(3-thiényl)pyridine en fonction du temps.

En portant ces valeurs de la concentration en fonction du temps (Figure II.7), on obtient une droite qui représente la variation de la concentration à tout moment de la réaction.



**Figure II.7.** Variation graphique de la concentration de 2-(3-thiényle)pyridine en fonction du temps.

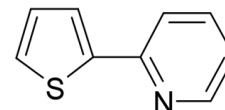
L'exploitation de la figure II.8, permet de calculer la valeur de la constante de vitesse de disparition du 2-(3-thiényle)pyridine. On trouve :  $K_{3\text{-thp}} = 1,96 \text{ min}^{-1}$ .



**Figure II.8.** Transformée linéaire de la vitesse de disparition de la 2-(3-thiényle)pyridine.

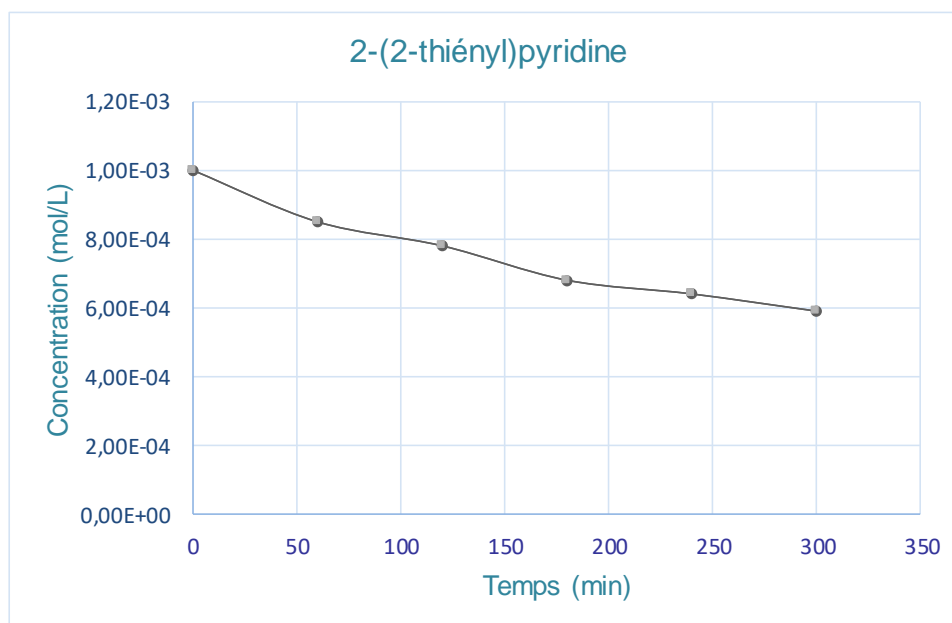
On peut remarquer d'après ce premier résultat qu'en position 3, le radical pyridine a un effet accélérateur beaucoup plus important que celui du méthyle sur la vitesse de disparition du thiophène (facteur 1,9).

#### II.4.2 Photodegradation de la 2-(2-thiényl) pyridine



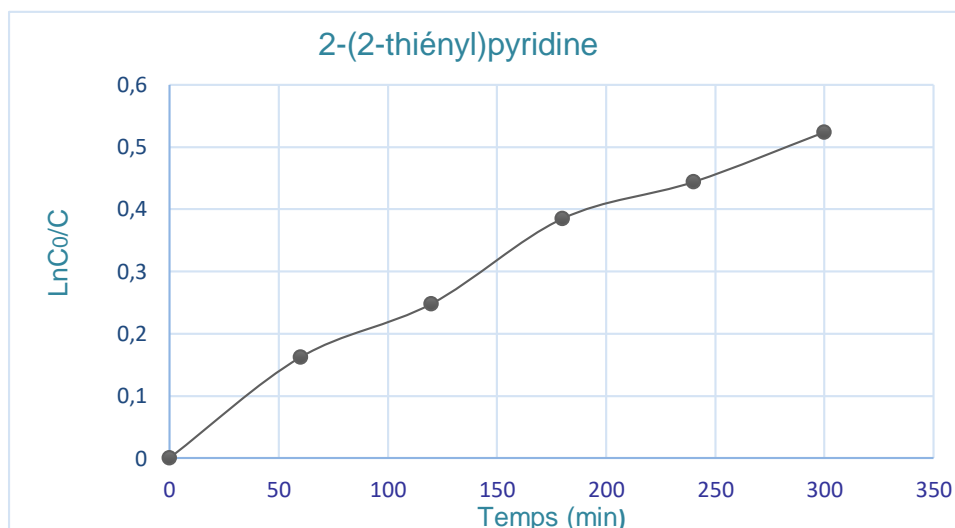
t(min)	0	60	120	180	240	300
C(mol/L)	$10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
$C_0/C$	1	1,176	1,28	1,47	1,56	1,69
$\text{Ln } C_0/C$	0	0,162	0,248	0,385	0,444	0,524

**Tableau II.6.** variation de la concentration du 2-(2-thiényl)pyridine en fonction du temps.



**Figure II.9 .** Variation graphique de la concentration de 2-(2-thiényl)pyridine en fonction du temps.

La transformée linéaire de l'équation de vitesse de la 2-(2-thiényl)pyridine en fonction du temps permet d'obtenir une droite (Figure II.10) dont la pente correspond à sa constante de vitesse  $K_{2\text{-thp}} = 3,42 \text{ min}^{-1}$



**Figure II.10.** Transformée linéaire de la vitesse de disparition de la 2-(2-thiényl)pyridine.

D'après les résultats obtenus, le radical pyridyle (attracteur d'électrons) et le radical méthyle (donneur d'électrons) ont tous les deux un effet accélérateur sur la photodégradation du thiophène ce qui permet d'éliminer le rôle du paramètre électronique du substituant dans la réaction. Cependant pour le radical pyridyle, la position 2 a un effet accélérateur plus important que la position 3. L'effet accélérateur du pyridyle est plus important que celui du méthyle

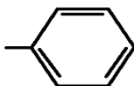
Pour confirmer cette hypothèse, nous avons choisi d'étudier la photodégradation des phénylthiophènes en raison du double effet électronique du radical phényle (donneur par induction et attracteur par résonance). Comme pour les thiénylpyridines, notre travail bibliographique a montré qu'aucun travail sur la photodégradation des phénylthiophènes n'a été rapporté.

## II.5 Photodégradation des phénylthiophènes

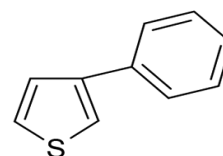
Un radical phényle (\*) est donneur par résonance et attracteur par induction [104 ].

Ce double effet électronique du radical phényle sur la réactivité des phénylthiophènes a été étudié dans les mêmes conditions que celles utilisées dans l'étude des méthylthiophènes et des thiénylpyridines..

(\*) Radical phényle :



### II.5.1 Photodégradation du 3-phénylthiophène

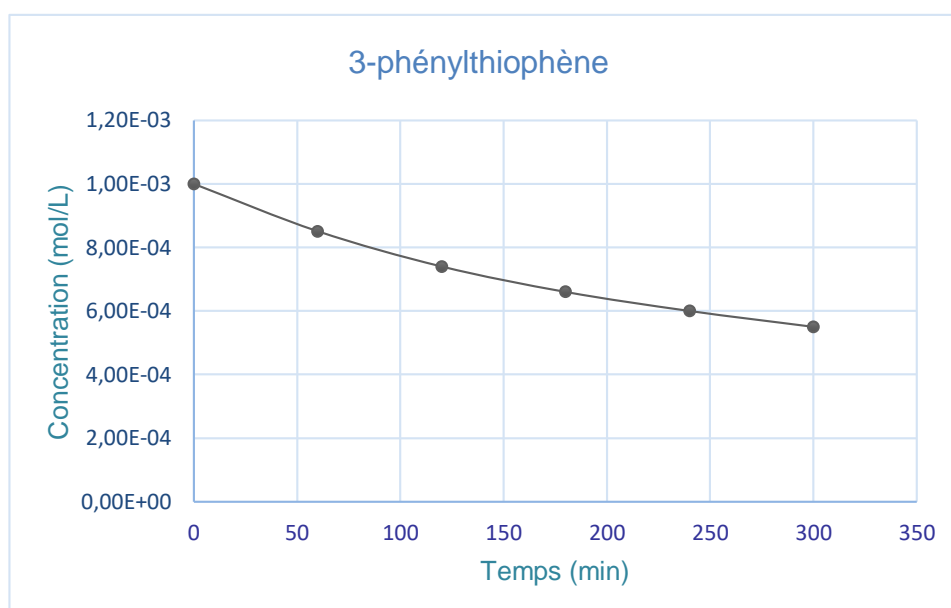


Des prélèvements effectués toutes les 60 minutes ont permis de suivre la variation de la concentration du 3-phénylthiophène en fonction du temps. Les résultats sont consignés dans le tableau II.7.

t(min)	0	60	120	180	240	300
C (mol/L)	$10^{-3}$	$8,51 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
$C_0/C$	1	1,17	1,35	1,51	1,66	1,81
$\text{Ln } C_0/C$	0	0,161	0,301	0,415	0,51	0,59

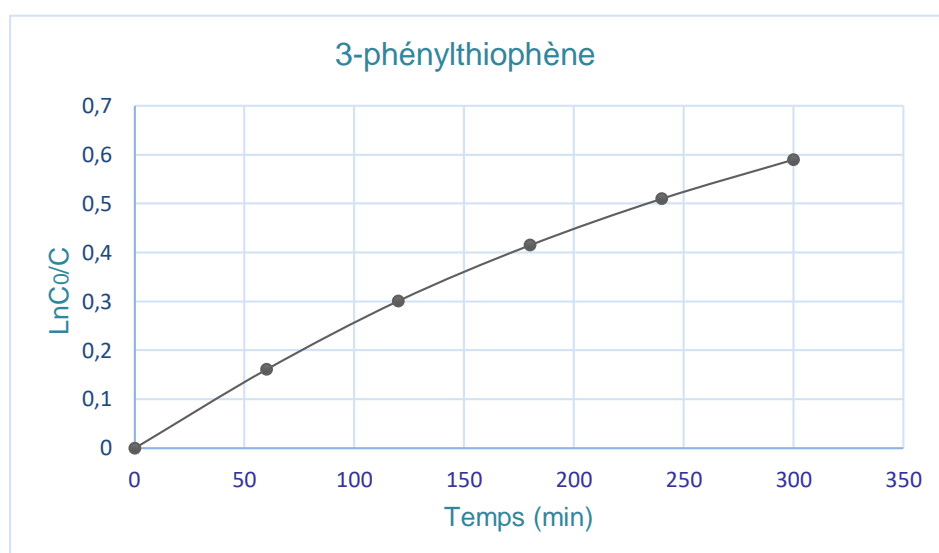
**Tableau II.7.** Variation de la concentration du 3-phénylthiophène en fonction du temps.

En portant les différentes valeurs de la concentration en fonction du temps on obtient la courbe d'allure logarithmique (Figure II.11).



**Figure II.11.** Variation de la concentration du 3-phénylthiophène en fonction du temps.

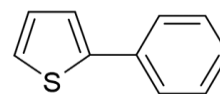
La transformée linéaire de l'équation de vitesse donne une droite (Figure II.12). La valeur de la constante de vitesse d'oxydation du 3-phénylthiophène, correspondant à la pente de la droite est :  $K_{3-PT} = 2,16 \text{ min}^{-1}$



**Figure II.12.** Transformée linéaire de la vitesse de disparition du 3-phénylthiophène.

En position 3, le radical phényle accélère plus que le méthyle et moins que le pyridyle la réaction de photodégradation du thiophène.

## II.5.2 Photodégradation du 2-phénylthiophène

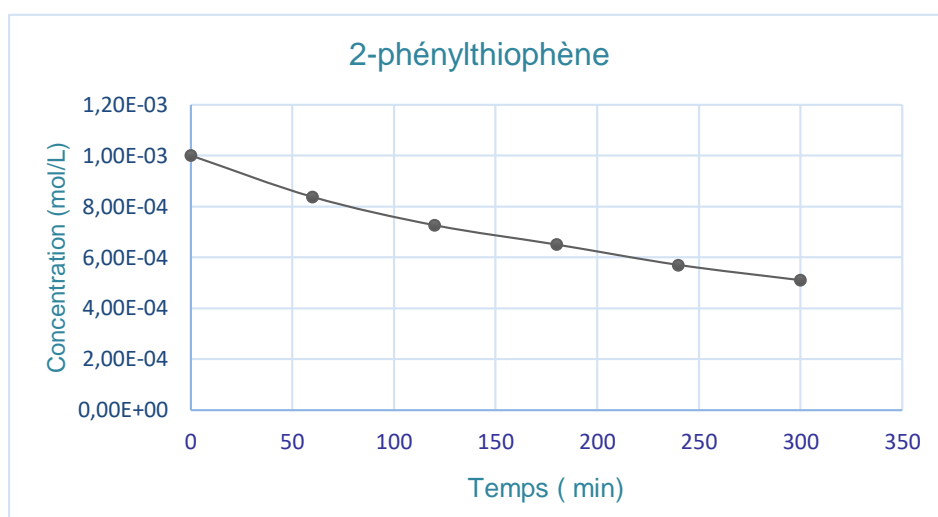


Les résultats cinétiques obtenus par l'analyse des prélèvements sont donnés dans le tableau II.8

t(min)	0	60	120	180	240	300
C (mol/L)	$10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
$C_0/C$	1	1,176	1,28	1,47	1,56	1,69
$\text{Ln } C_0/C$	0	0,162	0,248	0,385	0,444	0,524

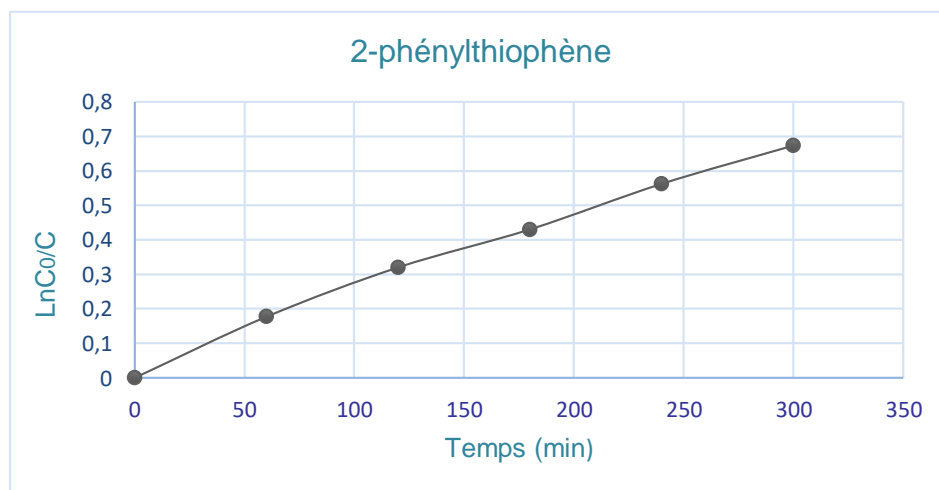
**Tableau.II.8.** Variation de la concentration du 2-phénylthiophène en fonction du temps.

La figure II.13, est une représentation graphique de la variation de la concentration du 2-phénylthiophène en fonction du temps.



**Figure II.13.** Variation de la concentration du 2-phénylthiophène en fonction du temps.

Pour calculer la constante de vitesse d'oxydation du 2-phénylthiophène, nous avons utilisé la transformée linéaire de son équation de vitesse, représentée par la figure II.14.

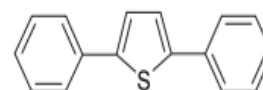


**Figure II.14.** Transformée linéaire de la vitesse de disparition du 2-phénylthiophène.

La valeur de la constante de vitesse d'oxydation du 2-phénylthiophène est

$$K_{2-PT} = 2,83 \text{ min}^{-1}$$

Dans le cas des phénylthiophènes et thiénylpyridines contrairement aux méthylthiophènes, la position du radical en position en  $\alpha$  du soufre favorise la réactivité de la molécule mieux que la position  $\beta$ . Ainsi, d'après ces résultats, il est clairement établi que ni la position, ni le caractère électronique du substituant n'ont un effet sur la réactivité des thiophènes substitués, comme cela est rapporté dans la littérature [105].



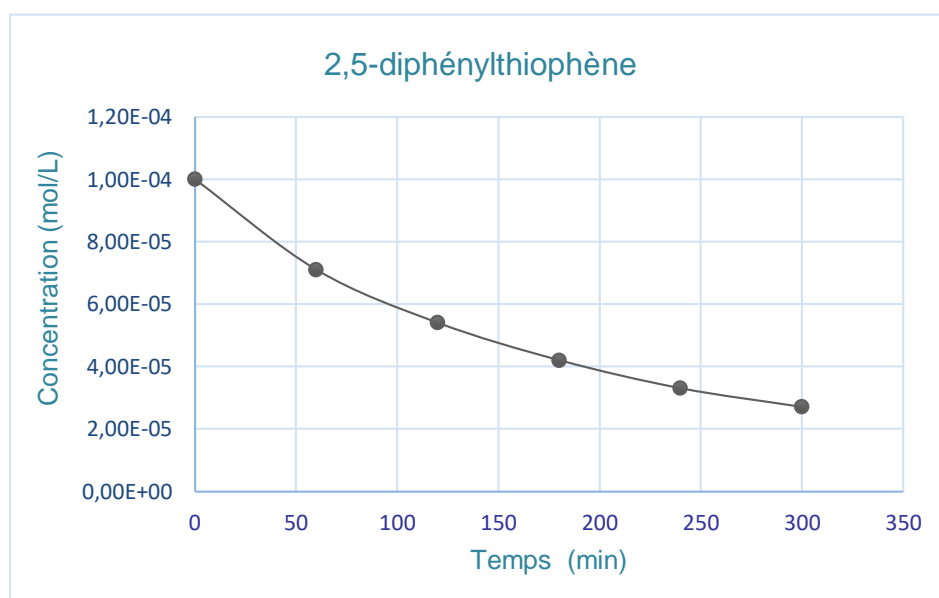
### II.5.3 Photodégradation du 2,5-diphénylthiophène.

L'effet accélérateur du radical phényle sur la réaction d'oxydation du thiophène étant supérieur à celui du méthyle et de la pyridine, nous avons choisi de le tester en positions  $\alpha$  (2 et 5) par rapport au soufre. Dans le Tableau.II.9 sont consignées les valeurs de la concentration du 2,5-diphénylthiophène en fonction du temps.

t(min)	0	60	120	180	240	300
C(mol/L)	$10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
$C_0/C$	1	1,40	1,85	2,38	3,03	3,7
$\text{Ln } C_0/C$	0	0,342	0,61	0,86	1,1	1,3

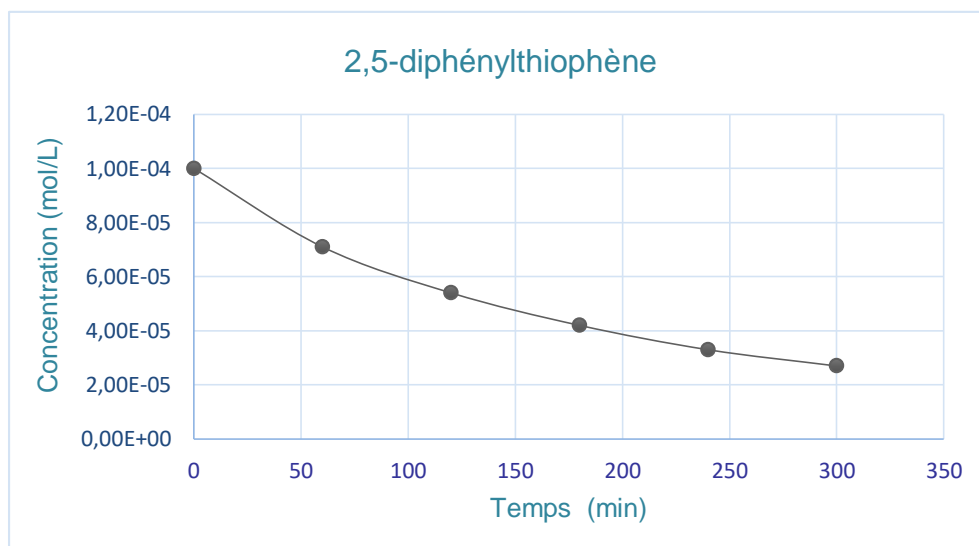
**Tableau.II.9.** Variation de la concentration du 2,5-diphénylthiophène en fonction du temps.

La figure II.15 est une représentation graphique de la variation de la concentration du, 2,5-diphénylthiophène en fonction du temps.



**Figure II.15.** Variation graphique de la concentration du 2,5-diphénylthiophène en fonction du temps.

La transformée linéaire utilisée pour calculer la constante de vitesse d'oxydation du 2,5-diphénylthiophène est donnée par la Figure II.16.

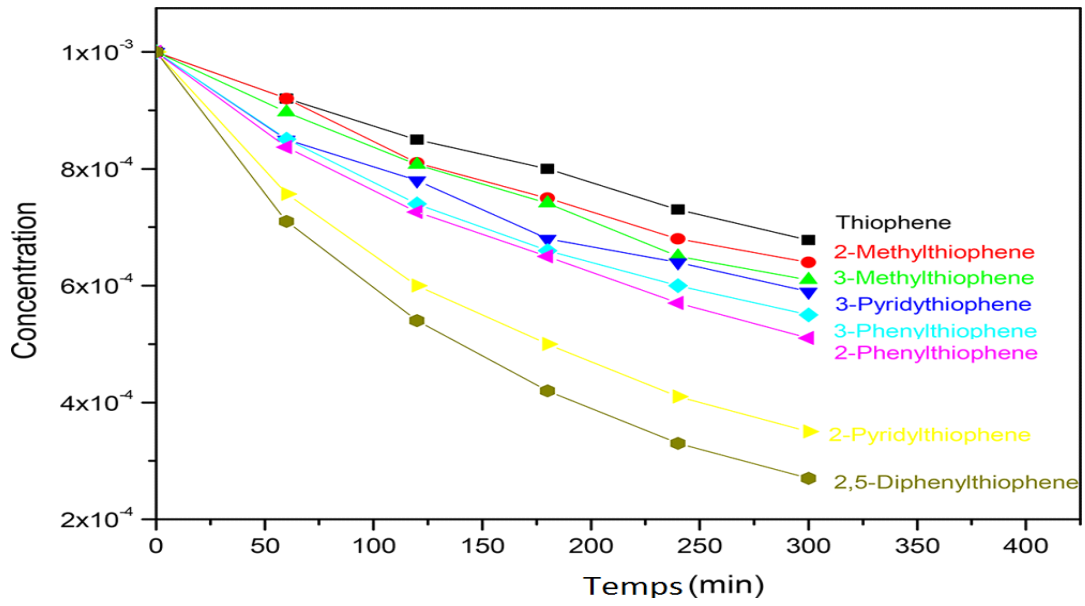


**Figure II.16.** Transformée linéaire de la vitesse de disparition du 2,5-diphénylthiophène.

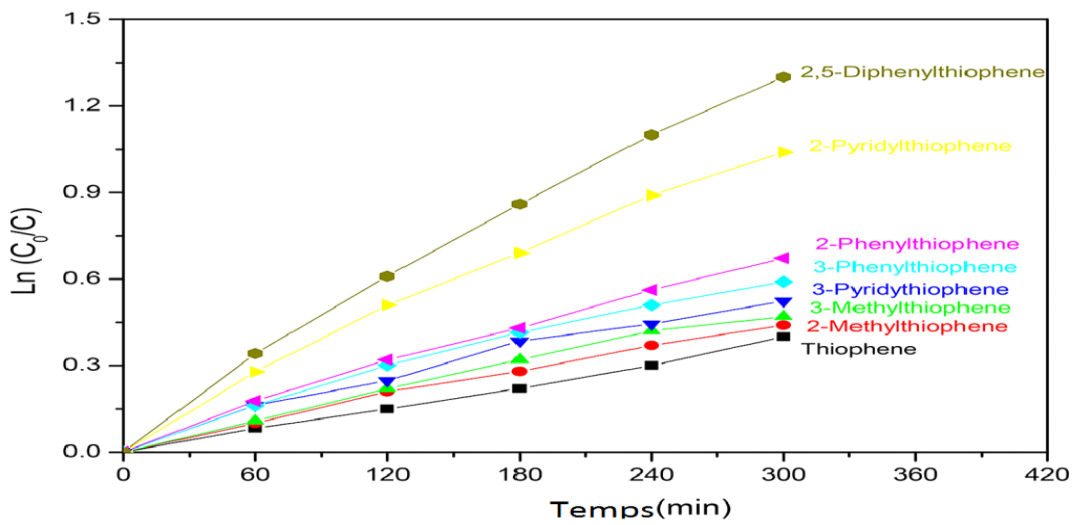
La pente de la droite est  $K_{2,5-DPT} = 4,16 \text{ min}^{-1}$ . Cette valeur correspond à la constante de vitesse d'oxydation du 2,5-diphényl thiophène.

## Résumé

Les résultats cinétiques obtenus dans la réaction de photodégradation des dérivés du thiophène étudiés montrent que leur réactivité varie dans l'ordre : thiophène < 2-méthylthiophène < 3-méthylthiophène < 2-(3-thiényl) pyridine < 3-phénylthiophène < 2-phénylthiophène < 2-(2-thiényl) pyridine < 2, 5-diphénylthiophène. On peut donc dire que d'une manière générale, l'introduction d'un radical sur le thiophène augmente sa vitesse de réaction, indépendamment de sa nature et de sa position. Toutefois, un effet remarquable d'un substituant phényle ou pyridyle sur les réactions d'oxydation du thiophène (facteur 2 à 4) est mis en évidence dans ce travail. Nous remarquons par ailleurs que pour le radical méthyle (donneur d'électrons), la position 3 entraîne une accélération plus importante que la position 2, ce qui n'est pas le cas du radical pyridyle (attracteur d'électrons) et du radical phényle (donneur par induction et attracteur par résonance).



**Figure.II.17.** Variation des concentrations des composés soufrés en fonction du temps.




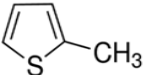
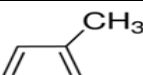
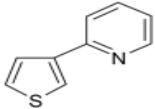
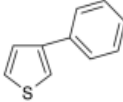
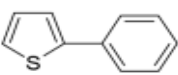
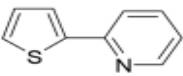
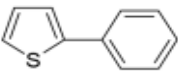
**Figure II.18** transformée linéaire des composés soufrés en fonction du temps

## II.6 Discussion

Les résultats obtenus dans ce travail montrent que quel que soit la nature électronique du substituant (donneur ou attracteur d'électrons), ce dernier a un effet accélérateur sur la vitesse d'oxydation du thiophène en présence de  $\text{TiO}_2$  et de lumière UV.

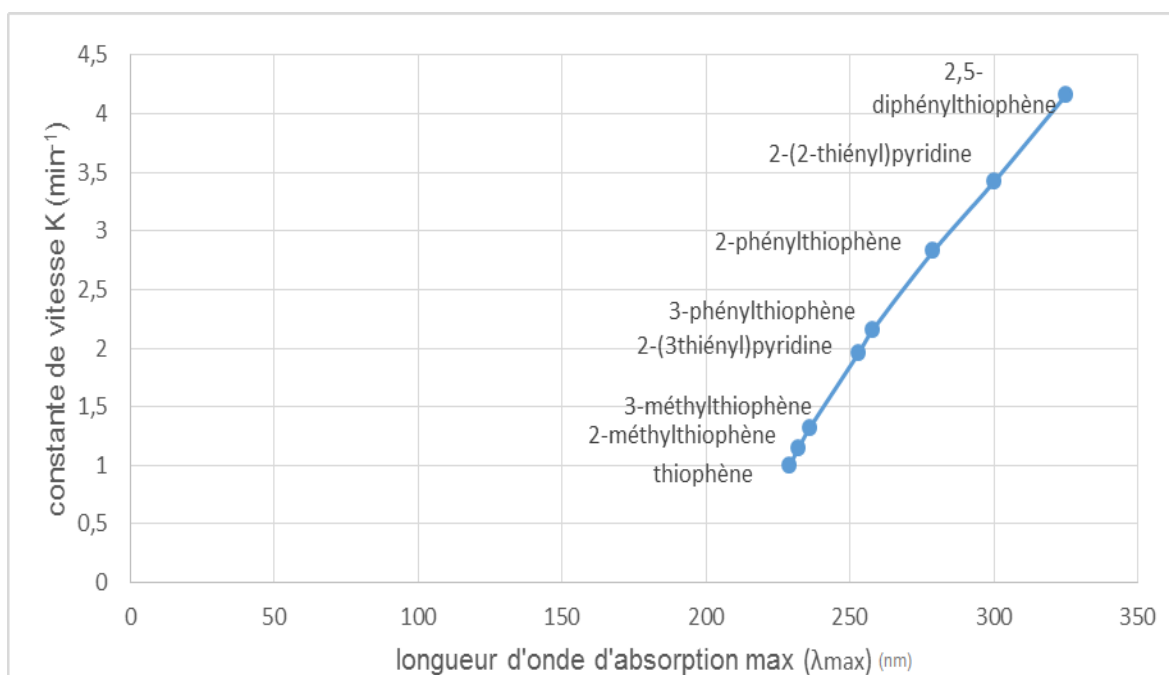
Cependant un radical cyclique (phényle ou pyridyle) a un effet accélérateur plus important que celui d'un radical alkyle (méthyle) sur la vitesse de conversion du thiophène. Nous remarquons également que pour les phénylthiophènes et les thiénylpyridines et contrairement aux méthylthiophènes, c'est la position 2 du radical par rapport au soufre qui favorise la cinétique de la réaction. Ainsi d'après nos résultats, ni l'effet électronique ni la position du substituant ne semblent jouer un rôle important dans la vitesse d'oxydation des composés étudiés. D'autres paramètres seraient donc à l'origine de la variation de la vitesse de disparition lorsque le substituant change. Pour cela nous avons envisagé une approche quantique pour déterminer quelques paramètres thermodynamiques et mettre en évidence leur rôle dans la réaction de photodégradation. La démarche adoptée consiste à déterminer dans un premier temps la capacité de chaque molécule à absorber l'énergie photonique à laquelle elle est soumise en présence de radiations UV. Cette énergie est appelée énergie de Planck-Einstein, exprimée par la relation :  $E_{\text{abs}} = hc / \lambda_{\text{max}}$ .

En effet, une molécule soumise à des radiations UV absorbe une longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) qui correspond à une énergie que la molécule absorbe tout en restant stable. L'énergie photonique absorbée varie d'une molécule à l'autre et dépend de la longueur d'onde d'absorption maximum en UV. Afin de mieux décrire le comportement observé pour les composés soufrés pendant la photodégradation nous avons déterminé expérimentalement la longueur d'onde d'absorption maximale en UV ( $\lambda_{\text{max}}$ ) pour chaque molécule. Dans le tableau II.10, sont résumées les valeurs des longueurs d'onde d'absorption maximum ( $\lambda_{\text{max}}$ ), les coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon_{\text{max}}$ ), les constantes de vitesses d'oxydation et les énergies photoniques absorbées par les dérivés thiophéniques étudiés.

Composés soufrés	Structure	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$	K relative	Energie Photonique Absorbée $E_{\text{abs}} = hc / \lambda_{\max}$ ( $10^{-20} \text{ j mol}^{-1}$ )
Thiophène		229	5240	1	86.74433
2-méthylthiophène		232	6580	1.14	85.62263
3-méthylthiophène		236	4700	1.32	84.17140
2-(3thienyl)pyridine		253	12100	1.96	78.51562
3-phénylthiophène		258	12600	2.16	76.99400
2-phénylthiophène		279	12300	2.83	71.19875
2-(2-thienyl)pyridine		300	12500	3.42	66.21484
2,5-diphénylthiophène		325	34600	4.16	61.12139

**Tableau II.10.** Longueurs d'onde d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) et coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon_{\max}$ ) des thiophènes étudiés.

La représentation graphique des résultats du tableau.II.10, montre une bonne corrélation entre la longueur d'onde d'absorption maximum ( $\lambda_{\max}$ ) et la constante de vitesse  $k$  d'un thiophène. En effet, portées en fonction de  $\lambda_{\max}$ , les constantes de vitesse ( $K$ ) donnent une droite où tous les points sont alignés Figure II.19. (Coefficient de corrélation  $R = 0,997$ ).

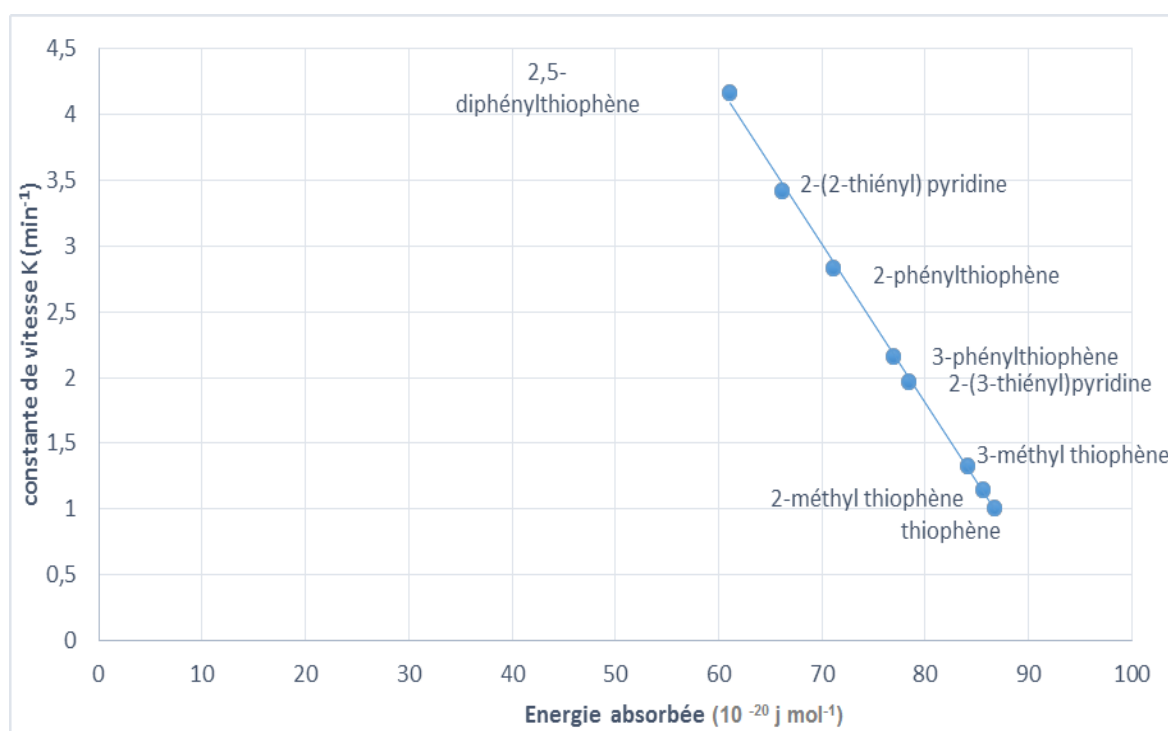


**Figure II.19.** Variation graphique des constantes de vitesse en fonction de  $\lambda_{\max}$

Les constantes de vitesses de photodégradation des thiophènes étudiés, semblent donc présenter un lien avec leurs longueurs d'onde d'absorption maximum ( $\lambda_{\max}$ ). La corrélation existant entre les paramètres  $\lambda_{\max}$  et  $k$ , pourrait ainsi expliquer le comportement observé des composés soufrés soumis à des radiations UV.

Par ailleurs, les longueurs d'onde déterminées expérimentalement dans ce travail ont permis de calculer les énergies photoniques que les molécules

correspondantes ont absorbées sans pour autant subir de transformation. Cette énergie est représentée par la relation de Planck-Einstein :  $E_{\text{abs}} = hc / \lambda_{\text{max}}$ . Les résultats du tableau II.10 montrent une corrélation satisfaisante avec la vitesse d'oxydation des thiophènes substitués. Portées en fonction de  $E_{\text{abs}}$  (Figure II.20), les vitesses de photodégradation de thiophène substitués présentent une droite dont le coefficient de corrélation est  $R = 0,999$



**Figure II.20.** Constante de vitesse de dégradation des thiophènes en fonction des énergies photoniques absorbées

En effet, les paramètres  $k_{\text{re}}$  et  $E_{\text{abs}}$  varient dans le même ordre : thiophène < 2-méthylthiophène < 3-méthylthiophène < 2-(3-thiényle)pyridine < 3-phénylthiophène < 2-phénylthiophène < 2-(2-thiényle)pyridine < 2,5-diphénylthiophène, traduisant une corrélation raisonnable entre les deux paramètres ( $k$  et  $E_{\text{abs}}$ ). Le composé qui absorbe le plus d'énergie tout en restant stable ( $\lambda_{\text{max}}$  faible) possède la vitesse de photodégradation la plus lente et inversement.

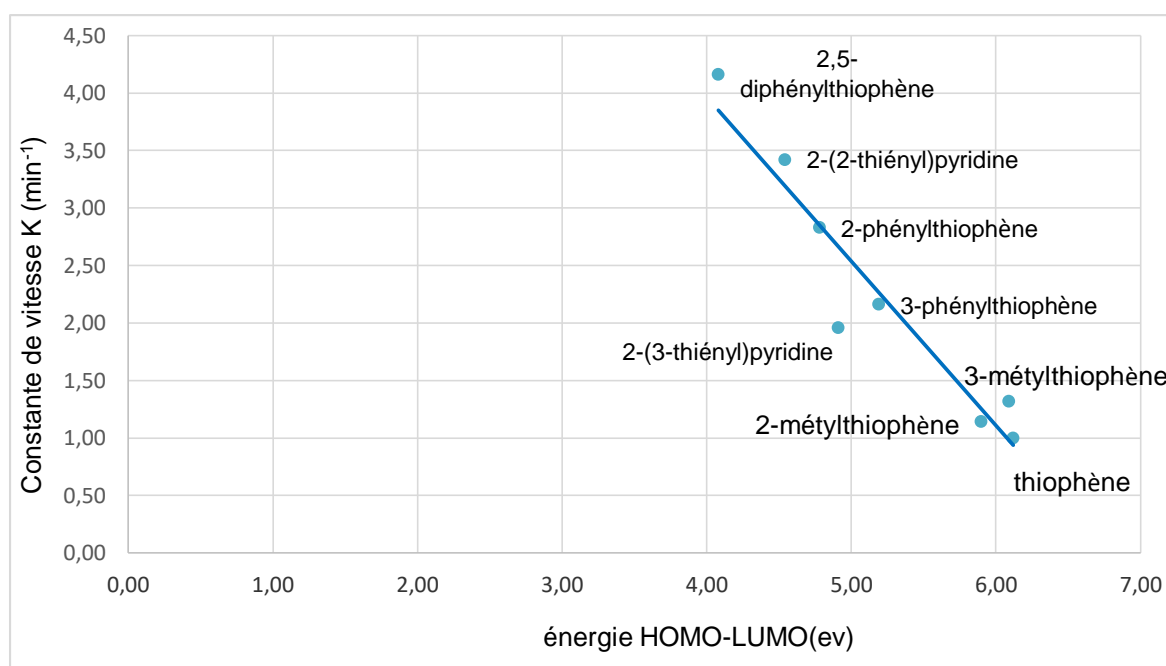
En d'autres termes, un dérivé du thiophène a tendance à s'oxyder plus facilement lorsque l'énergie photonique absorbée est faible ou sa longueur d'onde d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) en UV est élevée. Ce paramètre seul ne pouvant pas expliquer la variation de la vitesse de photodégradation d'un thiophène, nous avons eu

recours à des calculs théoriques pour montrer que la réactivité des thiophènes en photodégradation catalytique est gouvernée par d'autres paramètres thermodynamiques qui vont dans le même sens que l'absorption d'énergie photonique. Le moyen utilisé est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les énergies des orbitales frontières: la plus haute occupée (HO), la plus basse vacante (BV) et leur gap d'énergie ( gap LUMO-HOMO) ainsi que la dureté globale (h) et la mollesse globale (s) des thiophènes étudiés. Le but est d'établir une corrélation entre les paramètres thermodynamiques et la réactivité des molécules étudiées pour ensuite la comparer avec la corrélation déjà établie entre le paramètre expérimental ( $\lambda_{\max}$ ) et cette même réactivité. Les valeurs calculées du gap LUMO–HOMO, de la dureté globale (h) et de la mollesse (S) globale du thiophène et ses dérivés sont rassemblés dans le tableau (II.11).

Composés soufrés	LUMO (ev)	HOMO (ev)	LUMO- HOMO Gap (ev)	Dureté Globale(h) (ev)	Mollesse Globale(s) (ev <sup>-1</sup> )
Thiophène	-0.23	-6.35	6.12	3.06	0.33
2-méthyl thiophène	-0.13	-6.04	5.90	2.95	0.34
3-methyl thiophène	-0.09	-6.18	6.09	3.04	0.33
2-phenylthiophène	-0.97	-5.75	4.78	2.39	0.42
3-phenylthiophène	-0.72	-5.91	5.19	2.59	0.38
2,5-diphenylthiophène	-1.34	-5.42	4.08	2.04	0.49
2-(2-thienyl)pyridine	-1.29	-5.84	4.54	2.27	0.44
2-(3-thienyl)pyridine	-1.07	-5.98	4.91	2.45	0.41

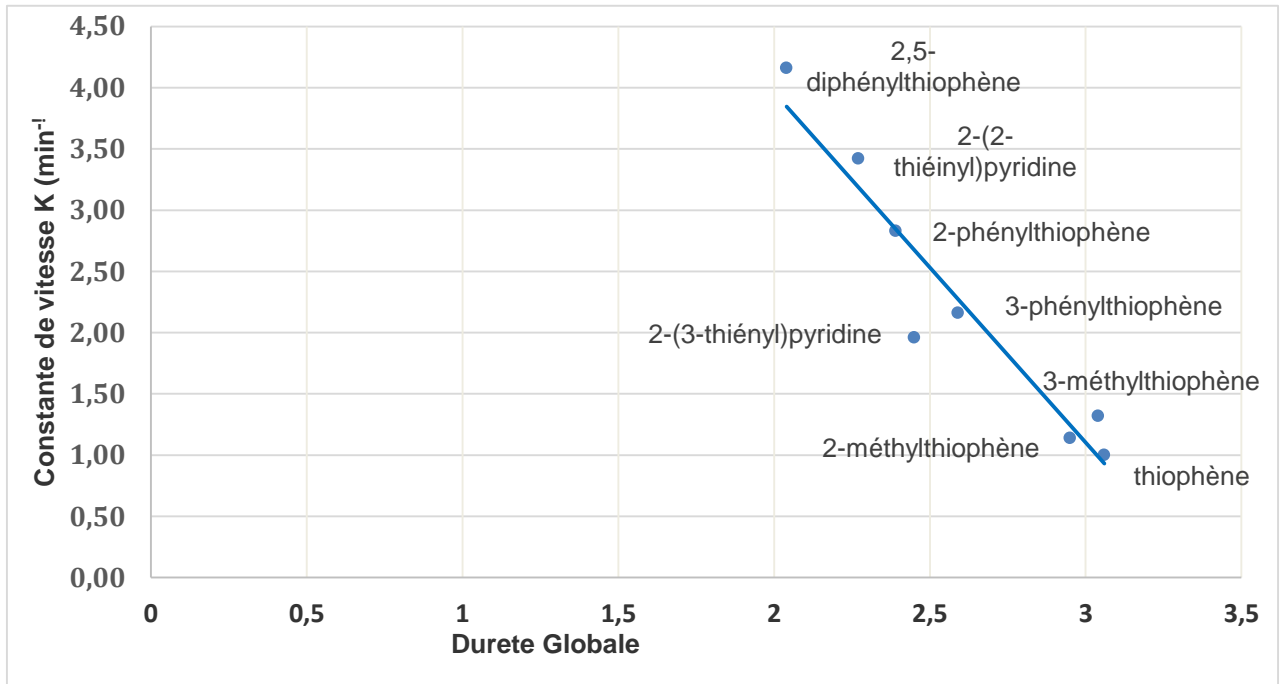
**Tableau II.11.** Valeurs des énergies des orbitales frontières : LUMO ; HOMO ; gap LUMO–HOMO ; de la dureté (h) et la mollesse (S) des thiophènes étudiés.

Parmi les molécules étudiées, la plus haute et la plus basse énergie entre LUMO – HOMO est présenté respectivement par le thiophène et 2,5-diphénylthiophène. Par conséquent, le thiophène se révèle être le plus stable avec un gap LUMO – HOMO le plus élevée (6.12 ev), alors que le 2,5-diphénylthiophène est la molécule la plus instable avec un gap LUMO – HOMO le plus faible (4,08 ev). Sur la figure (II.21), sont portées les vitesses de photodégradation des composés soufrés en fonction du gap HOMO-LUMO.

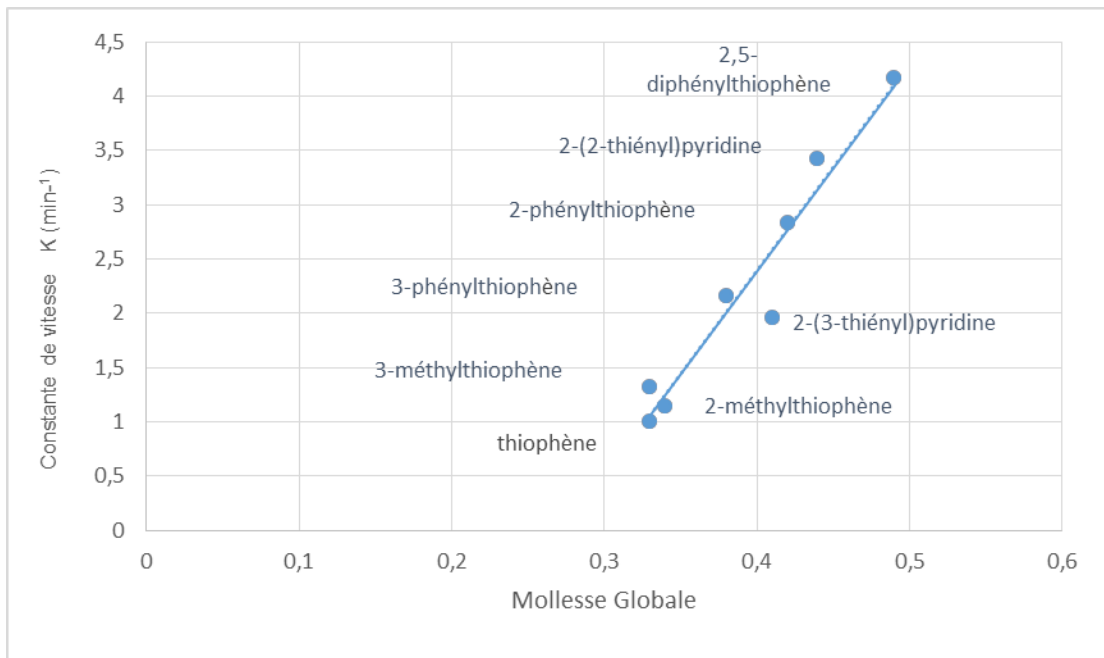


**Figure II.21.** Variation des vitesses de photodégradation des composés soufrés en fonction du gap HOMO-LUMO (eV).

Une bonne corrélation est également mise en évidence entre la constante de vitesse k et les paramètres thermodynamiques : dureté et mollesse du thiophène : la réactivité est d'autant plus faible que la dureté est grande ou la mollesse est faible Figure II.22.



**Figure II.22.** Variation des vitesses de photodégradation des composés soufrés en fonction de la dureté.



**Figure II.23.** Variation des vitesses de photodégradation des composés soufrés en fonction de la mollesse

Tous ces résultats montrent que dans une réaction de photodégradation catalytique, ni la position, ni le caractère électronique du substituant n'ont un effet direct sur la réactivité des thiophènes soumis à des radiations UV.

Les paramètres qui peuvent intervenir sont :

- 1) les paramètres thermodynamiques : Les énergies des orbitales frontières HO et BV et leur gap LUMO – HOMO. Ces derniers seraient à l'origine de la mollesse et de la dureté de la molécule qui régissent la réactivité d'une molécule.
- 2) la capacité d'absorber de l'énergie photonique par une molécule soumise à des radiations UV. Plus la molécule est capable d'absorber de l'énergie sans subir de transformation, plus elle est stable et moins elle est réactive.

## II.7 Conclusion

La photodégradation de thiophènes diversement substitués a montré que quelle que soit sa nature ou sa position sur le cycle, un radical sur le cycle a toujours un effet accélérateur sur la vitesse de dégradation. Un substituant aromatique ayant un effet plus grand que celui de l'alkyle.

Une corrélation satisfaisante existe entre la constante de vitesse de dégradation et la longueur d'onde d'absorption maximum ( $\lambda_{\max}$ ) d'un thiophène.

Une corrélation évidente entre la constante de vitesse et des paramètres thermodynamiques, calculés à partir des énergies des orbitales frontières (plus haute occupée et plus basse vacante), est mise en évidence dans ce travail.

## **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de mettre en évidence l'effet accélérateur de tout substituant (donneur ou attracteur) sur la réactivité du thiophène en photodégradation catalytique et permis d'exclure le rôle du caractère électronique dans ce type de réaction comme cela a toujours été rapporté par la littérature. Cependant, un radical alkyle (méthyle), accélère moins qu'un radical aromatique (phényle ou pyridyle) la réaction de photodégradation d'un thiophène. Par ailleurs, la position du substituant sur le cycle ne semble pas jouer un rôle important dans la réaction. Pour les phénylthiophènes et les thiénylpyridines, c'est la position en  $\alpha$  du soufre qui augmente le plus la réactivité de la molécule alors que la position  $\beta$  serait plus favorable dans le cas des méthylthiophènes .

La longueur d'onde d'absorption maximale en UV ( $\lambda_{\max}$ ), déterminé expérimentalement, semble être le paramètre qui permet d'expliquer le mieux la variation de réactivité d'une molécule à l'autre. Il indique la capacité d'une molécule, soumise à des radiations UV, à absorber de l'énergie photonique tout en restant stable. Dans le cas des thiophènes substitués, la réactivité est d'autant plus grande que la valeur de ( $\lambda_{\max}$ ) est élevée ou la capacité de la molécule à absorber de l'énergie est faible. Ce résultat paraît intéressant dans la mesure où il permet de prédire la réactivité d'un composé soufré lors d'une réaction de photodégradation: les valeurs élevées de  $\lambda_{\max}$  correspondent aux réactivités les plus grandes et inversement.

Ainsi, les résultats expérimentaux effectués dans ce travail ont montré qu'une simple analyse en UV permet d'éviter le recours à des expérimentations coûteuses pour déterminer les cinétiques de photodégradation des thiophènes substitués, en comparant seulement les valeurs de leurs longueurs d'absorptions maximum ( $\lambda_{\max}$ ) en UV.

Enfin et en accord avec les résultats expérimentaux, une étude fondamentale effectuée basée sur le calcul des énergies des orbitales frontières (plus haute occupée (HOMO) et plus basse vacante (LUMO) et de leur gap LUMO-HOMO, ainsi

que la dureté et la mollesse d'un thiophène, a également montré qu'il existe une corrélation satisfaisante entre ces différents paramètres et la réactivité des thiophènes étudiés. Celle-ci est d'autant plus grande que les valeurs des énergies sont: LUMO, petite ; HOMO, grande; le gap LUMO-HOMO), faible; la dureté, faible et la mollesse grande.

Tous ces résultats, valorisés par une publication au « The Journal of Physical Chemistry C » de la Société Américaine de Chimie (ACS), nous ont permis de concevoir et de proposer un nouveau modèle basé non pas sur des paramètres structuraux (position et effet électronique du substituant sur le cycle ) jusque-là utilisés pour expliquer la disparité entre les réactivités des différents thiophènes en photodégradation, mais sur des paramètres expérimentaux ( $\lambda_{\max}$ ) et thermodynamiques (dureté, mollesse), entrant dans la stabilité de la molécule à dégrader.

Tenant compte de toutes ces observations, d'autres catalyseurs plus efficaces peuvent ainsi être mis en œuvre en dopant  $\text{TiO}_2$  par de nouveaux matériaux capables de communiquer plus facilement leur énergie thermique et /ou photonique au fluide adsorbé et ainsi faciliter sa réaction de dégradation.

En perspective, et dans le but de généraliser ce nouveau concept il serait souhaitable de continuer le travail dans d'autres types de réactions (réduction, addition, élimination,...) sur une autre série de molécules et en présence d'autres catalyseurs.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, *Appl. Catal. B. Environ* , 38 (3), 2002, 215-225.
- [2] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.M. Chovelon, *Appl Catal. B. Environ*, 86 (3-4), 2009, 159-165.
- [3] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, E. Bekou, I. Baudin, J-M. Laîné, *Appl. catal. B. Environ*, 26 (3), 2000, 153-171.
- [4] B. Rosen, Pergamon Press, 17, 1970, 211.
- [5] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev*, 93 (2), 1993, 671-698.
- [6] G.V. Buxton , C.L. Greenstock, W.P. Helman , A.B. Ross , *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 (2), 1988, 513-886.
- [7] M. Doré, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Tec. Doc. Lavoisier édition, 1989 , 505.
- [8] M. J.E. Gauthier, D.R. Snelling , *J. Photochem* , 4 (1-2), 1975 , 27-50.
- [9] S. Guittonneau, J. de Laat, J.P. Duguet C. Bonnel, *J. Environ. Tec. Lett*, 9(10), 1988. 1115-1128.
- [10] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, *Rev. Des Sci. L'eau*, 22, 2009, 535-564.
- [11] V. Craeynest, H.V. Langenhove, R.M. Stuetz , IWA .Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 2004 , 356 .
- [12] N. Chromostat, J. Delaat, M. Dore, H. Suty, M. Pouillot, *Water Supply*, 11, 1993, 149-157.
- [13] Y. Sun, J.J. Pigatello *Environ. Sci. Technol*, 27(2), 1993, 304-310.
- [14] C. Guillaud , B. Kartheuser , S. Lacombe , *Tec. Ing*, 2011 , 1270.

- [15] S.Lacombe, C.Guillard, J.M. Hermann, V .Keller-Spitzer, N.Keller, M. Maurette , P.Pichat,T. Pigot,C. Pulgarin, D. Robert,L'actualité chimique, 308-309,2007, 2-16.
- [16] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsely, Photocatal. Chem. Soc. Rev, 22(6), 1993, 417-425
- [17] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W.Choi ,D.W.Bahnemann ,J. Am. Chem.Soc, 95 (1), 1995, 69-96.
- [18] D.S.Muggli,L.Ding,Appl. Catal. B. Environ 32, 2001,181-194.
- [19] T.Ohno, K.Sarukawa, K.Tokieda, M.Matsumura, J. Catal, 203,2001, 82-86.
- [20] V. Eliet, Thèse de l'Université de Paris, 1996,11.
- [21] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, J.Am. Chem. Soc, 118 (28), 1996, 6716-6723.
- [22] M. Landmann, E. Rauls, W.G Schmidt ,J. Phys. Condens. Mat. 24, 2012 ,1-6.
- [23] C.S .Turchi, D.F. Ollis, J. Catal, 119(2), 1989, 483-496.
- [24] A. Assabane, Y. Ait Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J.M .Herrmann, Appl. Catal. B.Environ, 24(2), 2000, 71-87.
- [25] J.M. Herrmann, Catal. Today, 53(1), 1999, 115-129.
- [26] R.M. Alberici, W.F. Jardim, Appl. Catal. B. Environ, 14(1-2), 1997, 55-68.
- [27] C.N. Satterfield, Massachusetts Inst.Technol.Press,Cambridge , Mass 1970, 267
- [28] D.F. Ollis, Environ. Sci. Technol, 19(6), 1985, 480-484.
- [29] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A.Justo, A.R.González-Elipe, J.-M .Herrmann,A. Fernández, H. Tahiri, Y. Aitlchou, Appl.Catal.B.Environmental,7 (12),1995 ,49-63.
- [30] C. Hu, J.C. Yu, Z. Hao, P.K. Wong, Appl. Catal. B. Environ, 46(1), 2003, 35-47.
- [31] X. Weimin, S.U. Geissen, Water. Res , 35(5), 2001 ,1256-1262.

- [32] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, *Catal. Today* ,17(1–2) ,1993,7-20.
- [33] D.F.Ollis, E.Pelizzetti,N. Serpone, *Environ. Sci. Technol* ,25(9), 1991,1522-1529.
- [34] K.H .Wang, H.H .Tsai, Y.H .Hsieh , *Appl. Catal. B. Environ*, 17(4), 1998, 313-320.
- [35] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.M. Lainé , *Appl. Catal.B. Environ*, 38(1), 2002, 1-16.
- [36] A. Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem* , 100(32), 1996,13655-13661.
- [37] K.M. Schindler, M. Kunst, *J.Phys. Chemi*, 94(21), 1990, 8222-8226.
- [38] A.G. Rincón, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B. Environ*, 44(3), 2003, 263-284.
- [39] T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek, *J. Photochem. Photobio. C. Photochem Rev*, 6(4), 2005, 264-273.
- [40] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D.K. Sharma, *J. Am.Chem. Soc*, 107(26), 1985, 8054-8059.
- [41] S.Malato, *Solar detoxification*, Edition de l'UNESCO, 2002, chapitre 4 .
- [42] M. Bekbölet, I. Balcioglu, *Wat. Sci. Tech*, 34(9), 1996, 73-80.
- [43] A.G. Rincón, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ*, 51(4), 2004, 283-302.
- [44] O.Carp,CL.Huisman,A.Reller. *Progress in Solid State Chemistry* 32, 2004, 33.
- [45] Y.Wang, C.S. Hong ,*Water. Res*, 34(10), 2000, 2791-2797.
- [46] D.W. Bahnemann, M .Hilgendorff, R .Memming, *J. Phys. Chem. B*, 101(21), 1997, 4265-4275.
- [47] T. Y. Ho, M. A. Rogers, H. V .Drushel, C. B. Koons, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull*, 58(11), 1974, 2338-2348.

- [48] C. Cai, R. H. Worden, S. H. Bottrell, L. Wang, C. Yang, *Chin. Chem. Geology*, 202 (1–2), 2003, 39-57.
- [49] M.F.M. Guadalupe, V.A. Castellon, Branco, J.C. Schmid, *Org. Geochem*, 17, 1991, 355-361.
- [50] A. Riboulleau, S. Derenne, G. Sarret, C. Largeau, F. Baudin, *Org. Geochem*, 31 (12), 2000, 1641-1661.
- [51] C. Vallejos, S. Talukdar, R. P. Philp, *Energy . Fuels* 3, 1989, 366-369.
- [52] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, *Appl. Catal. A*, 278, 2005, 143-172.
- [53] L.L. Upson, M.W. Schnaith, *Oil Gas. J*, 95, 1997, 47-51.
- [54] C. Yin, G. Zhu, D. Xia, *Am. Chem. Soc. Prep. Div. Pet. Chem*, 47(4), 2002, 391- 395.
- [55] X. Ma, L. Sun, C. Song, *Catal. Today*, 77, 2002, 107-116.
- [56] M. Shakirullah, A. Waqas, A. Imtiaz, M. Ishaq, *Fuel .Proc .Tech*, 34, 2010, 1736-1741.
- [57] R. Javadli, A. deKlerk, *Energy Fuels*, 26(1), 2012, 594–602.
- [58] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catal. Today*, 153 (1–2), 2010, 1-68.
- [59] D. Zhao, F. Li, E. Zhou, Z. Sun, *Chem .Res. Chin. Univ*, 24 (1), 2008, 96–100.
- [60] R. M. Mohamed, D. L. McKinney, W. M. Sigmund, *Mat. Sci. Eng. R*, 73(1), 2012, 1–13.
- [61] R. M. Mohamed, M. M. Mohamed, *Appl. Catal. A*, 340(1), 2008, 16–24.
- [62] Y. D. Shen, T. R. B. Foong, X. Hu, *Appl. Catal. A*, 409, 2011, 87–90.
- [63] R. M. Mohamed, E. S. Baeissa, *J. Alloys. Compd*, 558, 2013, 68–72.

- [64] R. M. Mohamed, E. Aazam, *Chin. J. Catal*, 34(6), 2013, 1267–1273.
- [65] R. M. Mohamed, *Desalin. Water Treatment*, 50 (1-3), 2012, 147–156.
- [66] K. Ouyang, S. Xie, X. Ma, *Ceram. Int*, 39 (7), 2013 7531–7536.
- [67] S.M. Miranda, G.E. Romanos, V. Likodimos, R.R.N. Marques, E.P.Favvas, F.K. Katsaros, K.L. Stefanopoulos, V.J.P. Vilar, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, *Appl. Catal. B. Environ*, 147, 2014, 65–81.
- [68] S. D. Dalt, A.K. Alves, C.P. Bergmann, *Mater. Res. Bull*, 48, 2013, 1845–1850.
- [69] C. Liu, H. Chen, K. Dai, A. Xue, H. Chen, Q. Huang, *Mater. Res. Bull*, 48, 2013 1499–1505.
- [70] Z. Peining, A.S. Nair, Y. Shengyuan, S. Ramakrishna, *Mater. Res. Bull*, 46(4), 2011, 588–595.
- [71] E.S. Aazam, *Ceram. Int*, 40(5), 2014, 6705– 6711.
- [72] T. Hirai, K. Ogawa, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res*, 35, 1996, 586 –589.
- [73] S.Matsuzawa, J.Tanaka, S. Sato, T.Ibusuki, *J. Photochem. Photobio. A*, 149, 2002, 183 – 189.
- [74] Y. Shiraishi, T. Hirai, T.Komasawa, *Ind. Eng. Chem. Res*, 40(1), 2001, 293 – 303.
- [75] C.G. Overberg, H.J. Miallo, R. Fine, *J. Am. Chem.Soc*, 72,1950,4958.
- [76] R.D.Chambers, J.A.Cunningham, D.J.Spring, *J. Am. Chem. Soc. C*, 1968,1560.
- [77] C.G. Venier, T.G.Squires, Y.Y.Chen, G.p.hussman, J.C.Shei ,B.F,Smith, *J.Org. Chem*, 47,1982,3733.
- [78] J.Nakayama, R. Hasemi, *J. Am. Chem. Soc*, 112 (14), 1990 , 5654–5655.
- [79] E.Lukevics, P. Arsenyan, S.Belyakov, J.popelis, O.Pudova, *Tetrahedron Lett*. 42,2009, 2039-2041.
- [80] G.Barbarella, L.Favaretto, G.Sotgiu, M.Zambiachi, L.Antolini, Q.Pudova, A.Bongini,

- J.Org.Chem,63(16),1998,5497–5506.
- [81] N.Furukawa, H. Hoshiai, T. Shibutani, M.Higaki,F.Iwasaki,H.Fujihara, Heterocycles ,34(6),1992 ,1085-1088.
- [82] T. Thiemann, C. Thiemann, T.Sawada, D.Ohira, S.Mataka ,Heterocycles , 52, 2000 ,1215-1230.
- [83] M. Resendiz, J .Taing, SI.Khan, J. Org. Chem, 73, 2008 ,638-643.
- [84] Y. Miyahara, T. Inazu ,Tetrahedron. Lett ,31(41) , 1990, 5955-5958.
- [85] H.Sugihara, Y. Ishii, A. Nakayama, Bull .Chem .Soc. Jpn ,72(8),1999, 1919-1926.
- [86] S. Rozen, S. Bareket, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 17,1994,1959.
- [87] R.J.Amir,L.M.Campos,C.J.Hawker, J.Am.Chem.Soc,133(26),2011,10046-10049.
- [88] S. Rozen, Y. Bareket , J. Org. Chem, 62(5),1997, 1457–1462.
- [89] P.F.Xia, X.J.Feng , J.P.Lu,S.W.Tsang,R.Movileanu,Y.Tao,M.S.Wong , Adv. Mater, 20, 2008, 4810.
- [90] C. Li, Z .X.Jiang, J. B.Gao, Y. X. Yang, C. Li, S. J. Wang, J. Eur. Chem , 10,2004, 2277– 2280
- [91] F. Al-Shahrani, T. Xiao, S.A. Llewellyn, S. Barri, Z. Jiang, H. Shi, G. Martinie, M.L.H.. Green, Appl. Catal. B, 73, 2007 ,311.
- [92] N. Jose, S. Sengupta, J.K. Basu , Fuel, 90 ,2011,626-632.
- [93] K.N. Brown, J.H. Espenson, Inorg .Chem ,35 ,1996, 7211-7216.
- [94] J.L.Garcia-Gutierrez, G.A. Fuentes, M.E. Hernandez-Teran , F. Murrieta, J. Navar-rete, F. Jime, Appl. Catal .A-Gen, 305, 2006,15.
- [95] W.Zhu, H .Li, X .Jiang, Y .Yan, Yongsheng Yan, J.Lu, and J.Xia, Energ. Fuel, 21(5), 2007, 2514-2516.

- [96] M.Sokmen Sheffield Hallam University (United Kingdom). 1997.
- [97] B. Zhang, Z. Jiang, J. Li ,Y. Zhang, F.Lin, Y. Liu, C.Li, J.Catal, 287,2012,5–12.
- [98] CS .Song, Catal . Today 86, 2003, 211–263
- [99] D.W. Allen, M.R. Clench, A.T. Hewson, M. Sökmen, J. Chem. Res.1996, 242–243.
- [100] S. J. Kim, C . K. Lee, Bull. Kor. Chem. Soc. 11(30), 2009, 2789- 2791
- [101] M. Sokmen, D.W. Allen, A.T. Hewson, M.R. Clench, J.Photoch.A. Chemistry, 141(1), 2001, 63–67.
- [102] C. Lanju, G. S haohui, Z. Dishun, Chin. J. chem. Eng, 14(6), 2006, 835-838.
- [103] C. Lanju G.Shaohui Z. Dishun , J. Chem. Eng, 15 (4), 2007, 520-523.
- [104] N. B.Chapman, J. Shorter, Plenum Press: New. York, 1978, 526-528.
- [105] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, Energy Fuels,14 (6) , 2000,1232-1239.

# **ANNEXE**

### A.1 Composés organosoufrés :

thiophène : Produit Aldrich ;

$E_b = 83-85\text{ °C}$  ;  $\lambda_{\max} = 229\text{ nm}$  ;  $\epsilon_{\max} = 5240$

2-méthylthiophène, Produit Aldrich ;

$E_b = 112\text{ °C}$  ;  $\lambda_{\max} = 232\text{ nm}$  ;  $\epsilon_{\max} = 6580$

3-méthylthiophène, Produit Aldrich ;

$E_b = 115\text{ °C}$  ;  $\lambda_{\max} = 236\text{ nm}$  ;  $\epsilon_{\max} = 4700$

2-phénylthiophène, Produit Aldrich ;

$E_b = 145\text{ °C}$  ;  $\lambda_{\max} = 279\text{ nm}$  ;  $\epsilon_{\max} = 12300$

3-phénylthiophène, Produit Aldrich ;

$E_b = 195\text{ °C}$  ;  $\lambda_{\max} = 258\text{ nm}$  ;  $\epsilon_{\max} = 12600$

2,5-diphénylthiophène, Produit de synthèse ;

$E_b = 182\text{ °C}$  ;  $\lambda_{\max} = 258\text{ nm}$  ;  $\epsilon_{\max} = 34600$

2-(thiényl)pyridine, Produit Aldrich ;

$E_b = 61-63\text{ °C}$  ;  $\lambda_{\max} = 300\text{ nm}$  ;  $\epsilon_{\max} = 12500$

3-(thiényl)pyridine, Produit Aldrich ;

$E_b = 93-95\text{ °C}$  ;  $\lambda_{\max} = 253\text{ nm}$  ;  $\epsilon_{\max} = 12100$

### A.2 Synthèse de 2,5-diphénylthiophène

Le 2,5-diphénylthiophène a été synthétisé au laboratoire. La réaction est effectuée en deux étapes :

### A.2.1 Lithiation du thiophène

A 40 mL de n-butyllithium (dans l'héxane) ont été ajoutés goutte à goutte 8,4 g de thiophène à une température de 273 K. L'éther anhydride a été utilisé comme solvant. après 30 mn de réaction tous les réactifs sont consommés.

### A.2.2 Action de l'iodobenzène

Le mélange est alors refroidi à température ambiante avant d'être additionné de 12 ml d'iodobenzène et 2 ml de pipéridine puis porté à reflux (60°C) pendant une heure. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Cette méthode nous a permis d'avoir 0,8 gramme de 2,5-diphénylthiophène.

### A.3 Spectre RMN

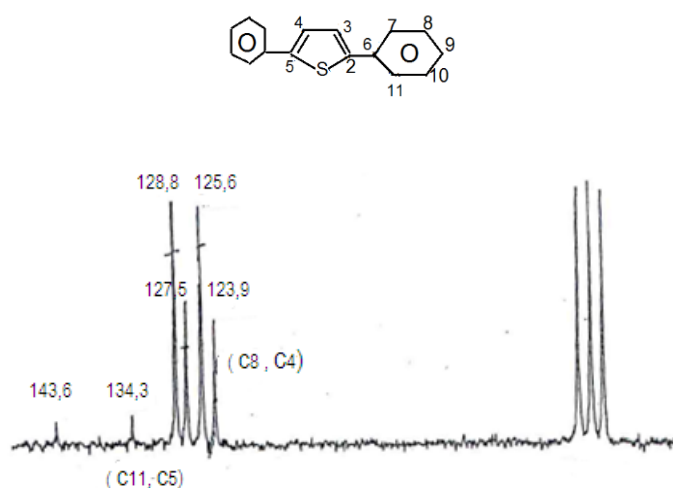


Figure A.1 Spectre RMN de 2,5 diphénylthiophène synthétisé.

#### A.3.1 Déplacements chimiques (ppm)

C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>
134,3	123,9	123,9	134,9	143,6	125,6	128,8	127,5	128,8	125,6

# New Concept on Photocatalytic Degradation of Thiophene Derivatives: Experimental and DFT Studies

Nadia Djouambi,<sup>†</sup> Chafika Bougheloum,<sup>†</sup> Abdelrani Messalhi,<sup>\*,†</sup> Mohamed Bououdina,<sup>‡,§</sup> Amitava Banerjee,<sup>§</sup> Sudip Chakraborty,<sup>§</sup> and Rajeev Ahuja<sup>§,||</sup>

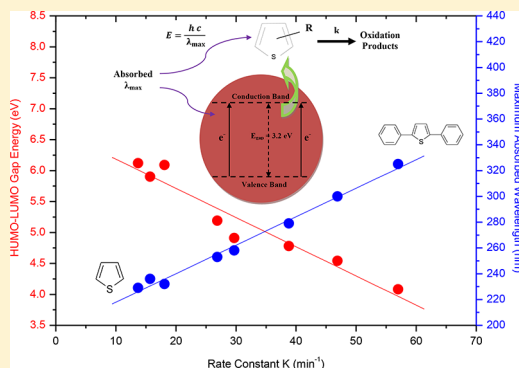
<sup>†</sup>Laboratoire de Matériaux Avancés, Université Badji-Mokhtar Annaba, B.P. 12, El-Hadjar 23000, Annaba, Algeria

<sup>‡</sup>Department of Physics, College of Science, University of Bahrain, PO Box 32038, Kingdom of Bahrain

<sup>§</sup>Condensed Matter Theory Group, Materials Theory Division, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Box 516, 75120 Uppsala, Sweden

<sup>||</sup>Applied Materials Physics, Department of Materials and Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), 100 44 Stockholm, Sweden

**ABSTRACT:** In this study, the photocatalytic degradation of seven sulfur compounds (2-methylthiophene, 3-methylthiophene, 2-phenylthiophene, 3-phenylthiophene, 2,5-diphenylthiophene, 2-(2-thienyl) pyridine, and 2-(3-thienyl) pyridine in semiaqueous medium are compared to thiophene. The apparent-reaction-rate constant ( $k$ ) is found to decrease in the following order: 2,5-diphenylthiophene > 2-(2-thienyl) pyridine > 2-penhythiophene > 3-penhythiophene > 2-(3-thienyl) pyridine > 3-methylthiophene > 2-methylthiophene > thiophene. From the data obtained by UV light absorption ( $\lambda_{\max}$ ) measurements and electronic structure calculations (frontier orbitals energy, global hardness, and global softness), the kinetic parameters of the reaction have been determined. Among the studied compounds, thiophene with a high  $\lambda_{\max}$  and low calculated LUMO–HOMO gap energy has showed higher activity under UV irradiation. Interestingly, a lower activity is observed with low  $\lambda_{\max}$  and high LUMO–HOMO gap energy. This demonstrates, for the first time, that the reactivity depends essentially on the thermodynamic stability of the sulfur compound rather than on the nature or the position of the substituent on the ring.



## 1. INTRODUCTION

Heterogeneous photocatalysis is one of the most important processes in the production of photoelectric materials,<sup>1</sup> clean fuels in the petroleum industry,<sup>2</sup> and medicinal drugs.<sup>3</sup> In the presence of oxygen, this advanced technique of oxidation leads to the degradation in aqueous medium of some aromatics that are resistant to normal oxidation reactions.<sup>4</sup> Organic pollutants are then degraded into nontoxic mineral compounds.<sup>5</sup> The oxygen needed for the experiment is aerated throughout the contaminated water. The semiconductor metal oxide that is traditionally used as photocatalyst for environmental purification is TiO<sub>2</sub>, as it has the most efficient photoactivity, the highest stability, and the insignificant cost.<sup>6,7</sup> The optimum concentration for oxidation is 2.0 g/L, since higher TiO<sub>2</sub> concentration could cause lower light penetration resulting in lower oxidation rates.<sup>8</sup> The anatase phase of TiO<sub>2</sub> is the most photoactive but only absorbs ultraviolet light shorter than 380 nm<sup>9</sup> and transfers the photonic energy into chemical energy through a redox system. This occurs into successive steps, involving the oxidation of organics through reactions with the creation of holes by the promotion of excited electrons to the conduction band of TiO<sub>2</sub> or with radicals generated from the solvent, from the catalyst surface, and from the adsorbed

oxygen under illumination with UV light. This means that the organic compounds are broken down into H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and other inorganic ions.<sup>6</sup> In the literature, the action of hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) on the photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous medium has been reported.<sup>8</sup>

In the past few years, the oxidative desulfurization of sulfur-containing compounds has attracted considerable attention. The reaction carried out using one oxidant accompanied by catalysts or acids initially leads to thiophene 1-oxides and when further oxidized gives the corresponding thiophene 1,1-dioxides and Diels–Alder cycloaddition products.<sup>10–12</sup> The same products have been obtained from thiophene derivatives by using typical oxidants or reagent combinations such as dimethyldioxane (DMD),<sup>10</sup> *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA),<sup>13</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>,<sup>14</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·Phen·H<sub>2</sub>O,<sup>15</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/(Cu)/titanium silicate-1,<sup>16</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaWO<sub>4</sub>,<sup>17</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>18</sup> and HOF·CH<sub>3</sub>CN complex.<sup>19</sup> For thiophenes with electron-withdrawing groups, dimethyldioxane (DMD) has been found to be superior compared to other organic

Received: April 17, 2018

Revised: June 3, 2018

Published: June 8, 2018

reagents such as *m*-CPBA.<sup>10</sup> Among the inorganic oxidants, the HOF·CH<sub>3</sub>CN complex is considered the most efficient catalyst for fully oxidizing thiophenes to thiophene 1,1-dioxides,<sup>19</sup> while methyltrioxorhenium (CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>) is found to be an effective catalyst for rapid oxidation of many substrates by hydrogen peroxide.<sup>14</sup>

To the best of our knowledge, the kinetic study of phenylthiophenes' or pyridylthiophenes' photocatalytic degradation has not been studied so far. Only a few results have been reported concerning thiophene under mild conditions<sup>6,20,21</sup> and 2-methylthiophene using TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O with and without dichloromethane.<sup>8</sup> More recently, hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and a catalyst system composed of tungstate and Bronsted acidic ionic liquids in *n*-octane are used to oxidize 2,3,5-trimethylthiophene, 2,5-dimethylthiophene, 2-methylthiophene, 3-methylthiophene, and thiophene.<sup>22</sup> The reported results have shown that the reaction rate increases moderately when a methyl substituent is introduced into the molecule, and the efficiency of the oxidative reaction decreases in the following order: thiophene < 2-methylthiophene < 3-methylthiophene < 2,5-dimethylthiophene < 2,3,5-trimethylthiophene.

In this study, a significant enhancement of photocatalytic activity is observed with highly congested thiophenes (phenylthiophenes and pyridylthiophenes) in semiaqueous medium in contrast to methylthiophenes, where the effect of the methyl substituent is less pronounced. The relationships between either the rate of disappearance (*k*) of the studied compounds and the corresponding maximum absorbed wavelength ( $\lambda_{\max}$ ) as well as the calculated LUMO–HOMO gap energies will also be discussed. In the future, these parameters could be effectively used to predict the reactivity of sulfur containing compounds for photocatalytic oxidation.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

Experiments are performed at room temperature in a 300 mL open cylindrical Pyrex cell irradiated with an HPK 125 W mercury lamp ( $\lambda = 330$  nm wavelength) as a central light source in a double walled pyrex immersion well, surrounded with three similar lamps and cooled by circulating water. The photocatalyst used in this study is Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> powder supplied by Aldrich composed of 70% anatase and 30% rutile phases. The particles are nonporous with a specific BET surface area of 56 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

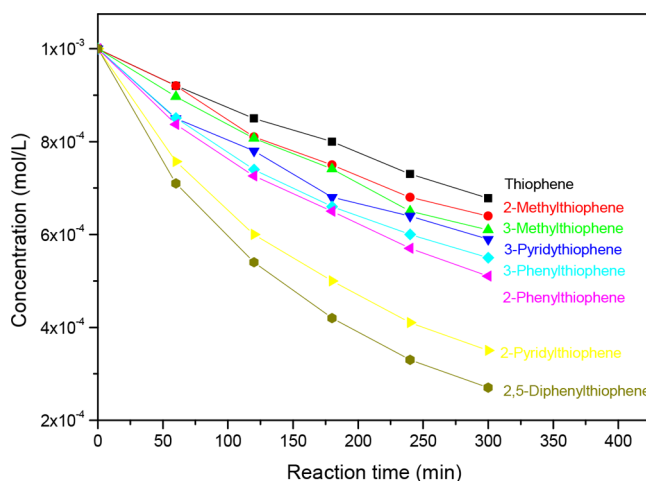
Sulfur containing compounds and acetonitrile having reagent grade quality are purchased from Aldrich and employed as received. Only 2,5-diphenylthiophene is synthesized, because it is not available commercially. Distilled water is used as solvent, because since the studied compounds are not soluble in water, the reactions are conducted using acetonitrile as cosolvent. TiO<sub>2</sub> powder (200 mg) and 25.10<sup>-5</sup> M thiophene derivative previously dissolved in 50 mL of acetonitrile are added to 200 mL of distilled water to obtain 250 mL of a solution of 10<sup>-3</sup> M sulfur containing compound, which is introduced into the reactor under oxygen bubbling and monitored over a 6 h period. At different time intervals, aliquots of solution are taken and analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) using a Shimadzu UV spectrometer SPD-6A detector at 330 nm wavelength with a Kromasil C18 column (12.5 cm; 5  $\mu$ m). The <sup>13</sup>C NMR spectra is recorded on a BRUKER 80 MHz type spectrometer at room temperature and internally referenced to tetramethylsilane signal. Ultraviolet spectra (UV) is recorded on a

Super Scan 3 spectrometer at room temperature and using ethanol as solvent.

**2.1. Preparation of 2,5-Diphenylthiophene.** *n*-Butyl lithium (40 mL, 1.5 M in hexane) is added dropwise at 273 K to 8.4 g of thiophene, and anhydrous ether is used as solvent. After 30 mn of reaction, the mixture has been cooled down to room temperature. Iodobenzene (12 mL) and 2 mL of piperidine are then added to the mixture, which has been heated up to 373 K for 2 h. This method leads to 0.8 g of 2,5-diphenylthiophene.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Photocatalytic Disappearance of Thiophene Derivatives.** The photodegradation of the thiophene derivatives: thiophene, 2-methylthiophene, 3-methyl thiophene, 2-penylthiophene, 3-penylthiophene, 2,5-diphenylthiophene, 2-(2-thienyl) pyridine, and 2-(3-thienyl) pyridine has been investigated. The data in Figure 1 is showing the kinetics of the disappearance of the studied organic compounds in semiaqueous medium.



**Figure 1.** Conversion of the sulfur containing compounds versus the reaction time.

The disappearance against time represented by eq 1, follows the apparent first order kinetics

$$V = -d[\text{organic compound}]/dt = k[\text{organic compound}] \quad (1)$$

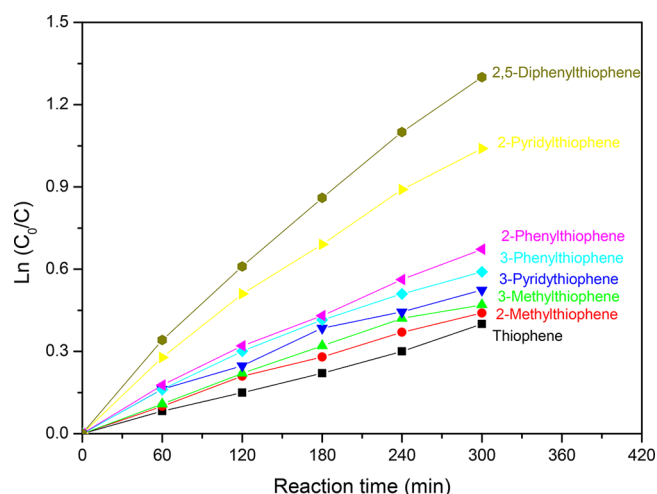
The linear transformation of the studied thiophene derivatives disappearance is represented by eq 2

$$\ln[\text{organic compound}] = -kt + \ln[\text{organic compound}]_0 \quad (2)$$

This equation allows the determination of the intrinsic reactivity's values of the organic compounds by the measure of their corresponding apparent-reaction-rate constants (*k*), represented by the slope of the obtained straight lines (Figure 2).

The experimental values of relative disappearance rates constants (*k*), maximum absorption wavelengths in UV light ( $\lambda_{\max}$ ), molar extinction coefficients ( $\epsilon_{\max}$ ), and the calculated values of absorbed photonic energies of the studied thiophene derivatives are shown in Table 1.

In this work, the wavelengths of the absorbed UV light by the sulfur compounds ( $\lambda_{\max}$ ) is an important parameter



**Figure 2.** Linear transformation of conversion of the sulfur containing compounds versus reaction time.

introduced to explain the behavior observed in their reactivity during the photodegradation process. As expected,  $k$  is found much faster for the organic compounds with higher a  $\lambda_{\max}$  value, as illustrated in Table 1. Experimentally, it can be noticed that the rate constants ( $k$ ) established on the basis of kinetic results decrease in the following order: thiophene < 2-methylthiophene < 3-methylthiophene < 2-(3-thienyl) pyr-

idine < 3-phenylthiophene < 2-phenylthiophene < 2-(3-thienyl) pyridine < 2,5-diphenylthiophene (Figure 2). These findings are in accordance with the reported results by Zhang et al.<sup>22</sup> Despite the small amount of data available in the literature concerning the oxidation of alkyl substituted thiophene, conflicting results are obtained by different authors. According to Otsuki et al.,<sup>23</sup> the position of the alkyl groups on the ring has no effect on the reactivity of the sulfur compounds. Meanwhile, according to Kylie et al.,<sup>24</sup> the rate constant for the conversion of a thiophene derivative increases when a more electron-donating substituent is introduced into the molecule. Moreover, Hodnett et al.<sup>25</sup> have found that the destruction of organic compounds over oxidation catalysts proceeds by initial rupture of the weakest bond of the compound. To date, the electronic effects and the position of the substituent on the ring are used to explain the contrasting behavior observed for the photodegradation of thiophene derivatives. Herein, it is important to highlight that with an unsaturated substituent (phenyl or pyridyl), no kinetic studies during the photodegradation process have been reported so far in the literature. The results obtained in this research work show that the reaction rate of pyridylthiophene and phenylthiophene is respectively 2 to more than 4 times higher than that of thiophene (Table 1). In order to understand and better describe the discrepancy behavior observed for the studied sulfur compounds during photodegradation, the wavelengths

**Table 1.** Experimental Values of Relative Rate Constants ( $K_{re}$ ), Maximum Absorption Wavelengths ( $\lambda_{\max}$ ), Molar Extinction Coefficients ( $\epsilon_{\max}$ ), and Calculated Absorbed Photonic Energies of Thiophene Derivatives

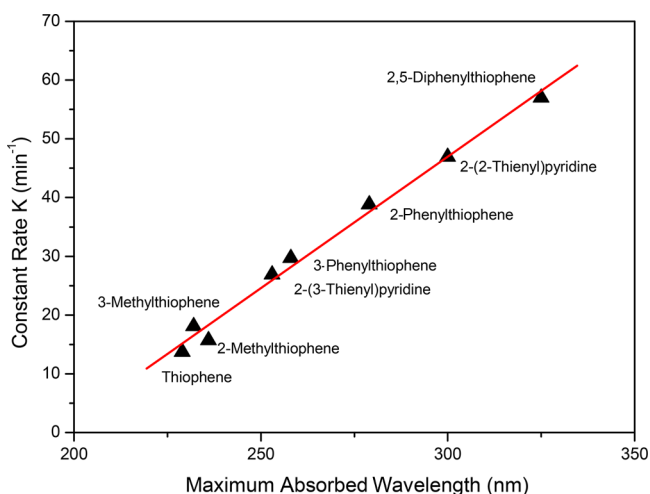
Sulfur containing compound	Structure	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$K_{re}$	Absorbed photonic energy $E = \frac{hc}{\lambda_{\max}} (\times 10^{-20} J \cdot molecule^{-1})$
thiophene		229	5240	1	86.74433
2-methylthiophene		232	6580	1.14	85.62263
3-methylthiophene		236	4700	1.32	84.17140
2-(3-thienyl) pyridine		253	12100	1.96	78.51562
3-phenylthiophene		258	12600	2.16	76.99400
2-phenylthiophene		279	12300	2.83	71.19875
2-(2-thienyl) pyridine		300	12500	3.42	66.21484
2,5-diphenylthiophene		325	34600	4.16	61.12139

of their maximum absorption in UV light ( $\lambda_{\max}$ ) are taken into account.

From our results, a reasonable correlation emerges between  $k$  and  $\lambda_{\max}$  and a direct relation between the two parameters can be established (Figure 2). Accordingly, for sulfur containing compounds, it can be deduced that for low wavelength absorbed in UV light ( $\lambda_{\max}$ ) corresponds a low photodegradation rate and inversely. On the other hand, the value of the measured  $\lambda_{\max}$  corresponds to a photonic energy ( $E_{\text{abs}}$ ) that a sulfur compound absorbs independently of  $\text{TiO}_2$  while remaining stable without undergoing any transformation. This energy is in fact represented by the Planck–Einstein relation (eq 3)

$$E_{\text{abs}} = \frac{hc}{\lambda_{\max}} \quad (3)$$

This energy depends on  $\lambda_{\max}$  and varies from one compound to another. In the presence of an excited photocatalyst, the latter transfers to adsorbed organics the same amount of chemical energy. Finally, the adsorbed organics onto the  $\text{TiO}_2$  surface receive an amount of energy depending on  $\lambda_{\max}$ : the higher the  $\lambda_{\max}$  the lower the  $E_{\text{abs}}$  and the higher the chemical activity (Figure 3).



**Figure 3.** Intrinsic reactivity ( $k$ ) of the sulfur containing compounds versus  $\lambda_{\max}$ .

The photodegradation of thiophene derivatives fits a linear correlation between  $\lambda_{\max}$  and  $k$ , the parameter which obviously could explain the behavior previously observed for the sulfur compounds during photodegradation and their capacity to

absorb the newly introduced photonic energy ( $E_{\text{abs}}$ ). In contrast to methylthiophenes, the photocatalytic activity of highly congested thiophenes in semiaqueous medium is higher and depends on their stability: phenylthiophenes and pyridylthiophenes are less stable than methylthiophene as shown experimentally (higher wavelength absorbed in UV) and shown using DFT study (lower hardness and higher softness).

Thus, the tendency for a thiophene derivative to oxidize more easily when the absorption wavelength ( $\lambda_{\max}$ ) in the UV light is high could be considered as a fundamental parameter in the prediction of their reactivity and a new approach to compute their kinetics as an alternative to expensive and time-consuming experiments.

However,  $\lambda_{\max}$  enables only the ability to distinguish other kinetic parameters of photodegradation. For that purpose, the application of other techniques such as theoretical calculations of the HOMO–LUMO gap is needed. The aim is to compare theoretical calculations of the HOMO–LUMO gap of the studied molecules with the effective reactivity obtained experimentally.

Theoretical calculations of HOMO–LUMO gap have been performed in order to study the chemical properties of sulfur containing compounds. The frontier molecular orbital theory is a well-known tool for expressing the stability and chemical reactivity of a molecule.<sup>26</sup> The HOMO–LUMO gap is strongly interrelated to the stability of a molecule. In general, a large and small gap indicates lower and higher stability, respectively.<sup>27,28</sup> The higher chemical inertness originates from the larger stability of a molecule. Another useful tool to express the chemical reactivity is hard–soft acid base (HSAB) theory.<sup>29</sup> According to this theory, the general rule for predicting the reactivity and stability of the molecule is the global hardness ( $h$ ).<sup>28,30,31</sup> Increasing the hardness of the molecule signifies a more stable electronic structure of the molecule. Hence, a higher hardness value means higher stability and lower reactivity of the molecule. The inverse “ $h$ ” is called global softness ( $s$ ), which is directly envisaged through the individual chemical reactivity. A higher global softness value indicates “softer” molecule, whereas it is possible to change the electron density easily. Therefore, the highly reactive molecule has higher value.

**3.2. DFT Modeling.** The density functional theory (DFT) framework has been used to perform the electronic structure calculation as implemented in the code called Jaguar.<sup>32</sup> The hybrid functional B3LYP<sup>33,34</sup> has been employed to describe the exchange and correlation term of the Kohn–Sham Hamiltonian together with the 6-311G\*\* basis set. Even

**Table 2.** Calculated LUMO, HOMO, LUMO–HOMO Gap, Global Hardness Energies, and Global Softness of the Studied Thiophene Derivatives

molecule	LUMO (eV)	HOMO (eV)	LUMO–HOMO gap (eV)	global hardness ( $h$ ) (eV)	global softness ( $s$ ) ( $\text{eV}^{-1}$ )
thiophene	−0.23	−6.35	6.12	3.06	0.33
2-methylthiophene	−0.13	−6.04	5.90	2.95	0.34
3-methylthiophene	−0.09	−6.18	6.09	3.04	0.33
2,5-dimethylthiophene	−0.05	−5.77	5.72	2.86	0.35
2-phenylthiophene	−0.97	−5.75	4.78	2.39	0.42
3-phenylthiophene	−0.72	−5.91	5.19	2.59	0.38
2,5-diphenylthiophene	−1.34	−5.42	4.08	2.04	0.49
2-(2-thienyl) pyridine	−1.29	−5.84	4.54	2.27	0.44
2-(3-thienyl) pyridine	−1.07	−5.98	4.91	2.45	0.41

though the bandgap is mostly underestimated in DFT based calculations, there are many ways to overcome that. For example, one can do GW type calculations or hybrid functional based calculations. For this purpose, we have used the hybrid functional, so the underestimation of bandgap is taken care in our present calculations.

Meanwhile, we have checked the other basis set as well. For example, we have used the 6-311G\*\*++ basis set, which adds a diffuse "S" orbital to hydrogen, following the similar trend of band gap variation with different thiophene derivatives. Therefore, we have used only the 6-311G\*\* basis set in the present calculations. After obtaining the frontier orbitals energy, the global hardness ( $h$ ) and the global softness ( $s$ ) are calculated according to Koopman's theorem<sup>35,36</sup> by using the following equations

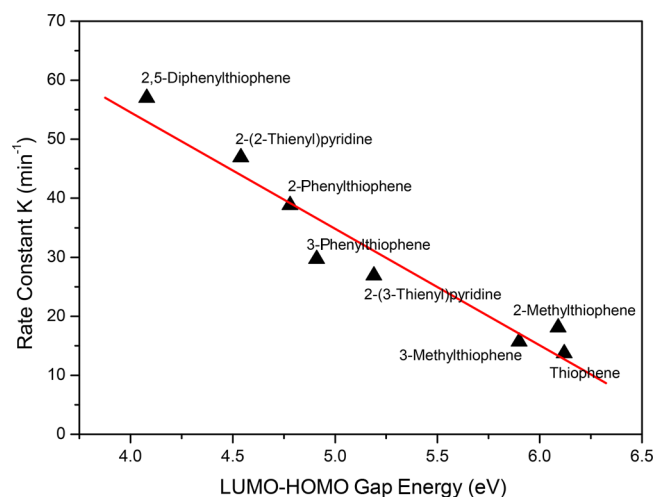
$$h = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (4)$$

$$s = \frac{1}{h} \quad (5)$$

where  $E_{\text{LUMO}}$  and  $E_{\text{HOMO}}$  are, respectively, the orbital energies of the LUMO and HOMO. The energy gap of LUMO–HOMO, global hardness ( $h$ ), and global softness ( $s$ ) of thiophene and its derivatives are shown in Table 2.

Among the calculated molecules, the highest and lowest LUMO–HOMO gap is exhibited respectively by thiophene and 2,5-diphenylthiophene. Therefore, among them, thiophene is found to be the most stable, whereas 2,5-diphenylthiophene is the most unstable molecule. Again, it has been predicted that thiophene has a higher hardness value than any other system in this study, while the highest global softness is governed by 2,5-diphenylthiophene. Therefore, it can be highlighted that thiophene is the most chemically inert system, whereas 2,5-diphenylthiophene is the most chemically active system (Figure 4).

Moreover, it can be concluded from the calculated LUMO–HOMO gap, that the alkyl substitution on thiophene makes it more chemically active by lowering its energy gap. It is noteworthy to mention that phenyl substitution lowers the energy gap more than the methyl substitution, which may be caused by the higher electron delocalization (conjugation



**Figure 4.** Intrinsic reactivity ( $k$ ) of the sulfur containing compounds in photodegradation versus calculated LUMO–HOMO gap energies.

effect) in the former case than the latter. The stability and reactivity of thiophene molecules are also found to depend on the nature and the position of the substituent on the cycle. For example, from the calculated LUMO–HOMO gap, 2-methylthiophene would be less stable and more chemically active than 3-methylthiophene, but the kinetic results show that  $\beta$ -alkyl substituted thiophenes are more reactive than  $\alpha$ -substituted thiophenes. Similar results are observed in the case of 2-phenylthiophene and 3-phenylthiophene. The above theoretical results could be explained by the geometry of the thiophene, which may be different from that considered when calculating the LUMO–HOMO gap. The conjugation effect also plays an important role in the lowering of the energy gap in the case of 2-phenylthiophene and 2-(2-thienyl) pyridine. The pyridine substitution lowers the gap much more than the phenyl substitution. The calculations performed in this study have made it possible to predict a greater reactivity of 2-(2-thienyl) pyridine with respect to 2-phenylthiophene, which has been confirmed experimentally as well.

#### 4. CONCLUSION

In this study, the differences in photocatalytic degradation of thiophene derivatives are obtained and are found to be dependent on experimental factors including the absorption wavelength in UV light ( $\lambda_{\text{max}}$ ) and calculated theoretical parameters, for instance, the LUMO–HOMO gap, hardness, and softness. The apparent-rate constants of degradation ( $k$ ) are found to correlate with the wavelength of maximum absorption in UV light ( $\lambda_{\text{max}}$ ), which is further used to explain the contrasting behavior observed for thiophene derivatives during photodegradation: higher  $\lambda_{\text{max}}$ , lower  $E_{\text{abs}}$ , and higher chemical activity. The calculated LUMO–HOMO gap, hardness, and softness also demonstrate that a close relationship exists between these parameters and the reactivity of the studied molecules. The results obtained in UV light absorption measurements offer a novel simple approach to compute the reactivity of thiophene derivatives as an alternative to costly and time-consuming experiments. The theoretical calculations could also be considered as a new approach to predict the reactivity of thiophene derivatives under UV light and a TiO<sub>2</sub> catalyst in terms of easily accessible parameters. Both experimental and theoretical results obtained in this study could be used to define new concepts for even more improved photocatalysts for future potential industrial applications.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*E-mail: [messalhi\\_abdelrani@yahoo.fr](mailto:messalhi_abdelrani@yahoo.fr) (A.M.)

##### ORCID

Mohamed Bououdina: 0000-0001-8770-7129

Amitava Banerjee: 0000-0002-3548-133X

Sudip Chakraborty: 0000-0002-6765-2084

Rajeev Ahuja: 0000-0003-1231-9994

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge the Algerian DGRST and the Carl Tryggers Stifelse for Vetenskaplig Forskning (CTS), Swedish Research Council (VR) and Erasmus Mundus (EMINTE) for the doctoral fellowship. SNIC and HPC2N, Sweden, are acknowledged for providing computing time.

## REFERENCES

- (1) Dell, E. J.; Campos, L. M. The Preparation of Thiophene-S<sub>2</sub>-dioxides and Their Role In Organic Electronics. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12945–12952.
- (2) Whitehurst, D. D.; Isoda, T.; Mochida, I. Present State of The Art and Future Challenges in The Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. *Adv. Catal.* **1998**, *42*, 345–471.
- (3) Wang, P.; Min, J.; Nwachukwu, J. C.; Cavett, V.; Carlson, K. E.; Guo, P.; Zhu, M.; Zheng, Y.; Dong, C.; Katzenellenbogen, J. A.; Nettles, K. W.; Zhou, H.-B. Identification and Structure-Activity Relationships of A Novel Series of Estrogen Receptor Ligands Based on 7-thiabicyclo[2.2.1]hept-2-ene-7-oxide. *J. Med. Chem.* **2012**, *55* (5), 2324–2341.
- (4) Krýsová, M. H.; Krýsa, J.; Macounová, K.; Jirkovský, J. Photocatalytic Degradation of Diuron[3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] on The Layer of TiO<sub>2</sub> Particles in The Batch Mode Plate Film Reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, *72* (2), 169–175.
- (5) Irie, H.; Miura, S.; Kamiya, K.; Hashimoto, K. Efficient Visible Light-Sensitive Photocatalysis: Grafting Cu (II) Ions onto TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> Photocatalysis. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 202–205.
- (6) Sun, H.; Bai, Y.; Jin, W.; Xu, N. Visible-Light Driven TiO<sub>2</sub> Catalyst Doped With Low Concentration Nitrogen Species. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92* (1), 76–83.
- (7) Wu, L. Q.; Xu, N.; Shi, J. Preparation of A Palladium Composite Membrane by An Improved Electroless Plating Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (2), 342–348.
- (8) Sokmen, M.; Allen, D. W.; Hewson, A. T.; Clench, M. R. Photocatalytic Oxidative Degradation of 2-Methyl thiophene In Suspensions of TiO<sub>2</sub>: Identification of Intermediates and Degradation Pathways. *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *141*, 63–67.
- (9) Nishizawa, K.; Okada, M.; Watanabe, E. New Preparation Method of Visible Light Responsive Titanium Dioxide Photocatalytic Films. *Mater. Sci. Appl.* **2014**, *5* (3), 112–123.
- (10) Miyahara, Y.; Inazu, T. An Extremely Efficient Synthesis of Thiophene 1,1-dioxides. Oxidation of Thiophene Derivatives with Dimethyldioxirane. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31* (41), 5955–5958.
- (11) Treiber, A.; Dansette, P. M.; El Amri, H.; Girault, J.-P.; Ginderow, D.; Mornon, J. P.; Mansuy, D. Chemical and Biological Oxidation of Thiophene: Preparation and Complete Characterization of Thiophene S-oxide Dimers and Evidence for Thiophene S-oxide as An Intermediate In Thiophene Metabolism In Vivo and. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1565–1571.
- (12) Pouzet, P.; Erdelmeier, I.; Ginderow, D.; Mornon, J.-P.; Dansette, P. M.; Mansuy, D. Thiophene S-oxides: Convenient Preparation, First Complete Structural Characterization and Unexpected Dimerization of One of Them, 2,5-diphenylthiophene 1-oxide. *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34*, 1567–1574.
- (13) Ho, M. T.; Treiber, A.; Dansette, P. M. Oxidation of 2-(4-chlorobenzoyl)-thiophene Into 1-oxide Diels-Alder Dimers, Sesquioxide and A Sulfone-Water Adduct. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39* (28), 5049–5052.
- (14) Brown, K. N.; Espenson, J. H. Stepwise Oxidation of Thiophene and Its Derivatives by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioxorhenium (VII). *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (25), 7211–7216.
- (15) Zhu, W.; Li, H.; Jiang, X.; Yan, Y.; Lu, J.; Xia, J. Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Peroxotungsten and Peroxomolybdenum Complexes in Ionic Liquids. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2514–2516.
- (16) Jose, N.; Sengupta, S.; Basu, J. K. Optimization of Oxidative Desulfurization of Thiophene Using Cu/Titanium Silicate-1 by Box-Behnken Design. *Fuel* **2011**, *90* (2), 626–632.
- (17) Al-Shahrani, F.; Xiao, T. C.; Llewellyn, S. A.; Barri, S.; Jiang, Z.; Shi, H. H.; Martinie, G.; Green, M. L. H. Desulfurization of Diesel Via the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation of Aromatic Sulfides to Sulfones Using a Tungstate Catalyst. *Appl. Catal., B* **2007**, *73*, 311–316.
- (18) Garcia-Gutiérrez, J. L.; Fuentes, G. A.; Hernández-Terán, M. E.; Murrieta, F.; Navarrete, J.; Jiménez-Cruz, F. Ultra-Deep Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel With H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalysed Under Mild Conditions By Polymolybdates Supported On Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Catal., A* **2006**, *305* (1), 15–20.
- (19) Rozen, S.; Bareket, Y. Oxidation of Sulfur-Containing Compounds With HOF, CH<sub>3</sub>CN. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1457–1462.
- (20) Aazam, E. S. Visible Light Photocatalytic Degradation of Thiophene Using Ag–TiO<sub>2</sub>/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (5), 6705–6711.
- (21) Zhao, D.-S.; Li, F. T.; Zhou, E.-P.; Sun, Z.-M. Kinetics and Mechanism of The Photo-oxidation of Thiophene by O<sub>2</sub> Adsorbed on Molecular Sieves. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2008**, *24* (1), 96–100.
- (22) Zhang, B.; Jiang, Li, Z. J.; Zhang, Y.; Lin, F.; Liu, Y.; Li, C. Catalytic Oxidation of Thiophene and Its Derivatives Via Dual Activation for Ultra-Deep Desulfurization of Fuels. *J. Catal.* **2012**, *287*, 5–12.
- (23) Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W.; Ishihara, A.; Imai, T.; Kabe, T. Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction. *Energy Fuels* **2000**, *14* (6), 1232–1239.
- (24) Brown, K. N.; Espenson, J.-H. Stepwise Oxidation of Thiophene and Its Derivatives by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioxorhenium (VII). *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (25), 7211–7216.
- (25) O'Malley, A.; Hodnett, B. K. The Influence of Volatile Organic Compound Structure On Condition Required for Total Oxidation. *Catal. Today* **1999**, *54* (1), 31–38.
- (26) Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 722–725.
- (27) Pearson, R. G. Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1423–1430.
- (28) Zhou, Z.; Parr, R. G. Activation Hardness: New Index for Describing the Orientation of Electrophilic Aromatic Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5720–5724.
- (29) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- (30) Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512–7516.
- (31) Pearson, R. G. Absolute Electronegativity and Hardness Correlated with Molecular Orbital Theory. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1986**, *83*, 8440–8441.
- (32) Bochevarov, A. D.; Harder, E.; Hughes, T. F.; Greenwood, J. R.; Braden, D. A.; Philipp, D. M.; Rinaldo, D.; Halls, M. D.; Zhang, J.; Friesner, R. A. Jaguar: A high-performance Quantum Chemistry Software Program with Strengths in Life and Materials Sciences. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 2110–2142.
- (33) Becke, A. D. Density-functional Exchange-energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A: At, Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–31000.
- (34) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (35) Koopmans, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwertenzu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- (36) Politzer, P.; Abu-Awwad, F. A Comparative Analysis of Hartree-Fock and Kohn-Sham Orbital Energies. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 83–87.