

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI)
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET S.N.V.
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



N°:
Série :

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de :
DOCTORAT EN SCIENCES

Option : chimie théorique

Présentée par

Mansouri Lakhdar

Etude structurale et détermination des propriétés électroniques des matières organiques (colorants) : Etude en méthode DFT

Soutenue publiquement le : 25mai2016 devant le jury composé de :

Mr S. E. Bouaoud	Professeur	Université Larbi Ben M'Hidi-O-E-B	Président
Mr H. Merazig	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine	Examinateur
Mr A. Ferhati	Professeur	Université El Hadj Lakhdar Batna	Examinateur
Mr A. Bouchemma	Professeur	Université Larbi Ben M'Hidi-O-E-B	Examinateur
Mr B. Zouchoune	Professeur	Université Larbi Ben M'Hidi-O-E-B	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'université LARBI ben M'HIDI avec la collaboration de l'unité de recherche CHEMS de l'université mentouri-Constantine au sein du groupe de Chimie théorique et modélisation dirigé par Mr Zouchoune Bachir et le groupe de chimie moléculaire.

Je tiens à remercier vivement tous les membres de jury pour le temps qu'ils m'ont accordé et m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse le professeur Zouchoune Bachir qui m'a accepté au sein du groupe de recherche de chimie théorique du laboratoire LACTAM..

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance au Professeur Zaabat qui a conseillé mon directeur de thèse de m'encadrer pour la thèse de doctorat..

Un grand merci à Saber Zendaoui, Messoudi Abdelatif, Ababsa Saida et Bouchene rafika pour leurs conseils et aides pendant les moments critiques

Je tiens à remercier mes professeures qui m'ont enseigné depuis la douceur de mes doits jusqu'à aujourd'hui.

Sans oublier tous mes collègues et toutes les personnes qui m'ont encouragé et m'ont soutenu tout au long des différents paliers de ma formation.

Dédicace

Ce travail est dédié particulièrement à ma mère.

Aux deux commerçants généreux qui m'ont nourri pendant les années du lycée technique et qui m'ont enseigné l'amour d'aide des autres, de la nation et de la patrie.

Sommaire

Liste des abréviations

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

Chapitre1

Partie A: Les colorants

I-1 Introduction.....	4
-----------------------	---

I-2 les colorants nature de l'aspect et classification.....	4
---	---

I.2.1 Classification des colorants.....	5
---	---

I-2-1-1 Classification chimique.....	5
--------------------------------------	---

I-2-1-1-1 Colorants azoïques.....	6
-----------------------------------	---

a- Propriétés physico-chimiques.....	6
--------------------------------------	---

b- Toxicité.....	7
------------------	---

I-2-1-1-2Colorants anthraquinoniques.....	7
---	---

a-Toxicité des colorants anthraquinoniques.....	8
---	---

I-2-1-1-3 Les colorants triphénylméthanes.....	9
--	---

I-2-1-1-4 Les colorants indigoïdes.....	9
---	---

I-2-1-1-5 Les colorants xanthines.....	10
--	----

I-2-1-1-6 Les phtalocyanines.....	10
-----------------------------------	----

I-2-1-1-7 Les colorants nitrés et nitrosés.....	10
---	----

I-2-1-2- Classification tinctoriale.....	11
--	----

I-2-1-2-1-Colorants acides.....	11
---------------------------------	----

I-2-1-2-2-Les colorants basiques ou cationiques.....	11
--	----

I-2-1-2-3-Colorants à mordant.....	11
------------------------------------	----

I-2-1-2-4-Colorants directs.....	12
----------------------------------	----

I-2-1-2-5-Colorants réactifs.....	12
-----------------------------------	----

II EFFET DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE.....	12
---	----

II-1Les dangers évidents.....	12
-------------------------------	----

II-1-1Eutrophisation.....	12
---------------------------	----

II-1-2Sous oxygénation.....	13
-----------------------------	----

II-1-3-Couleur, turbidité, odeur.....	13
---------------------------------------	----

II-2-Les dangers à long terme.....	13
------------------------------------	----

II-2-1-La persistance.....	13
II-2-2-Bio-accumulation.....	13
II-2-3-Cancer.....	14
II-2-3-Sous produits de chloration.....	14
III- LES LEGISLATIONS ET LES COLORANTS [23,24].....	14
Références.....	16

Partie B:Décompte électronique dans les complexes

I-Introduction.....	19
II-Règle des dix-huit électrons.....	19
II-1-Décompte du nombre d'électrons.....	20
III- Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition ..	21
Références.....	23

Partie C:Théorie de la fonctionnelle de densité

I-Introduction.....	25
Notion de base.....	26
a-Equation de Schrödinger.....	26
b-1- Définition et propriétés.....	27
I-Modèle de Thomas-Fermi.....	28
II- Formalisme mathématique.....	29
a- Théorèmes et approche de Hohenberg et Kohn.....	29
III-Approximations.....	33
a- LDA ou approximation de la densité locale.....	33
b- GGA ou approximation du gradient généralisé.....	35
c- Fonctionnelle hybride.....	36
IV-Une méthode ab initio ou semi-empirique.....	37
Références.....	39

Chapitre 2 : le colorant 1-phenylazo-2-naphtol et l'équilibre azo/hydrazo

I-Introduction.....	41
II- La molécule isolée.....	41
II-1- Description.....	41
II-2- La molécule substituée.....	43
III-Les transitions électroniques.....	50

III-2-Les transitions de la molécule substituée.....	53
Conclusion.....	58
Références	59
Chapitre 3 : Une autre série d'isomères est limite de l'équilibra azo/hydrazo	
I-Introduction.....	61
II-Structures optimisées.....	64
III-Les transitions électroniques	68
Conclusion.....	77
Références	79
Chapitre 4 : Le colorant comme ligand et la migration haptotropique	
I-Introduction.....	81
II- Le colorant libre	81
II-1-Description des orbitales du colorant	81
III-Les complexes de type $\text{CO}_3\text{M}[\text{PhNaph}]_2$	83
III-2-Les modèles du type $\text{CO}_3 \text{Cr} [\text{PhNaph}]$ et $\text{Cp Mn} [\text{PhNaph}]$	91
IV-Les transitions électroniques.....	96
Conclusion.....	106
Références	108
Chapitre 5 : les modèles mono-métalliques diazoïques de type $\text{M}[\text{PhNaph}]$	
2 I-Introduction.....	110
II-Le ligand libre.....	110
III-Les complexes modèles $\text{M}[\text{PhNaph}]_2$	113
VI- Les transitions électroniques.....	123
VI-1- Les transitions électroniques du colorant libre	123
VI-2-Spectres électroniques des modèles $\text{M}[\text{PhNaph}]_2$	127
Conclusion.....	145
Références	146
Conclusion générale	148
Annexe.....	151
Résumés.....	158

Liste des abréviations :

ADF	Amsterdam Density Function
DFT	Density Function Theory
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
SOMO	Singular Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OA	Orbital Atomique
OM	Orbital Moléculaire
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
TDDFT	Time Dependent Density Function Density
HF	Hartree Fock
EVM	Electron de Valence du Métal
NTE	Nombre Total d'Electrons
BP86	Becke Perdew 86
B3LYP	Becke-3 paramètres-Lee, Yang et Parr
L	Ligand
LMCT	transfert de charge ligand-métal
LLMCT	transfert de charge ligand-ligan+métal
MLCT	transfert de charge métal-ligand
MLMLCT	transfert de charge métal+ligand- métal+ligand
FO	Force de l'oscillateur
Naph	Naphtalène

Introduction générale

Introduction générale

La chimie des complexes des métaux de transition est un domaine qui se développe d'une façon vertigineuse car elle trouve application dans divers domaines et ouvre de nouvelles perspectives. Notamment dans le domaine de la catalyse, la conversion d'énergie, le développement de l'optique en informatique.

Cette chimie est issue de la coordination d'un métal de transition à un ligand qui satisfait le besoin électronique du métal. Le choix du ligand dans ce travail est porté sur un colorant azoïque.

Par ailleurs les colorants représentent 50 % de la production mondiale de 800000t/an de matières organiques colorantes. Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie : textiles, huiles, Cires, plastiques, les cellules solaires.

Les estimations indiquent que 10 à 15 % de cette production finit dans les rejets durant l'opération de fabrication des produits colorés. Ces produits sont récalcitrants et néfastes pour la faune et la flore.

Parallèlement, dans les domaines de la chimie théorique, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) s'affirme de plus en plus comme une méthode fiable dans la modélisation de certains phénomènes chimiques où l'énergie d'un système électronique est déterminée, par sa densité électronique.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux calculs des énergies au moyen de la méthode DFT et aux propriétés des états excités des complexes métalliques à l'aide de la méthode TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps) qui présente de nombreux avantages: rapidité, absence d'hypothèses préalables au calcul, bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience pour de nombreux composés.

Comme les résultats décrits dans ce manuscrit font appel principalement à cette méthode dont l'utilisation en chimie des complexes de métaux de transition a littéralement explosé ces dernières années, nous allons consacrer le premier chapitre aux fondements de cette méthode (première partie) sans oublier de faire appel au décompte électronique dans les complexes (deuxième partie) et des généralités sur les colorants aussi s'avèrent indispensables.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des isomères des fonctions Cl, NH₂, CH₃, NO₂ et CF₃ substitué sur le benzène du colorant 1-phénylazo-2-naphtol avec une

comparaison de la structure non substituée également les spectres de transitions électroniques des isomères les plus favorisés énergétiquement seront rapportés

Le troisième chapitre aborde d'autres structures des isomères du même colorant est tente de discuter l'influence d'une fonction hydroxyle la position ortho sur l'équilibre azo hydrazo les spectres d'absorption théorique sont aussi discutés.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de coordination du colorant azoïque à $(CO)_3M$ ($M=Fe$ et Cr) et $Cp(M=Co$ et $Mn)$, Nous évaluons la capacité d'électro-donation ou acceptation de ce ligand organique et analysons, également, la nature de la liaison métal-ligand, dans les espèces neutres en fonction du nombre des électrons de valence et ce pour donner un aperçu de la situation actuelle dans ce domaine de recherche.

Le cinquième chapitre est une étude des complexes $M[PhNaph]_2$ ($M=Ag, Pd, Cu$ et Pt) en symétrie C_i Dans le but de comprendre la relation structurales et électroniques et d'en déduire leurs propriétés, comprendre le Transfert de charge dans les modèles chargés.

Chapitre 1

Partie A

Les colorants

I-1 Introduction

Dans cette partie, les types, les classifications et les principales propriétés des colorants ainsi que leurs importantes utilisations sont présentés. Les effets d'une contamination des eaux par les colorants sont aussi rappelés.

I-2 les colorants nature de l'aspect et classification

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La décomposition de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [1]; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense, (les groupes chromophores classés par intensité décroissante sont regroupés dans le Tableau 1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [2].

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système p), conjugués (liaison p), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [3].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons p ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy etc....) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées.

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [4].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2.1 Classification des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières: chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent.

Tableau 2: Classification standard des colorants [4].

Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique -colorants acides - colorants directs - colorants à mordants	Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application -colorants de cuves -colorants au soufre -colorants azoïques
Colorants contenant groupe fonctionnel cationique -colorants basiques	Classe spéciale des colorants -colorants dispersés -colorants solubles -pigments -colorants naturels

I-2-1-1 Classification chimique [5]

Ce classement se fait selon le groupe chromophore

I-2-1-1-1 Colorants azoïques [6]

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [7,8] que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 à 15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [9,10]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.

a- Propriétés physico-chimiques [11].

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel Azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-).

L'introduction de groupes Azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amines ou phénols a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques. La présence d'un tel édifice de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général, plus le système de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant, la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

b- Toxicité

Les colorants azoïques sont eux mêmes des substances cancérigènes ou sous l'action enzymatique au sein des organismes mammifères, la liaison azo se transforme en amino cancérigène. La toxicité accrue, si le noyau aromatique est contiguë à un groupe nitro(NO₂) ou halogène (Cl₂)

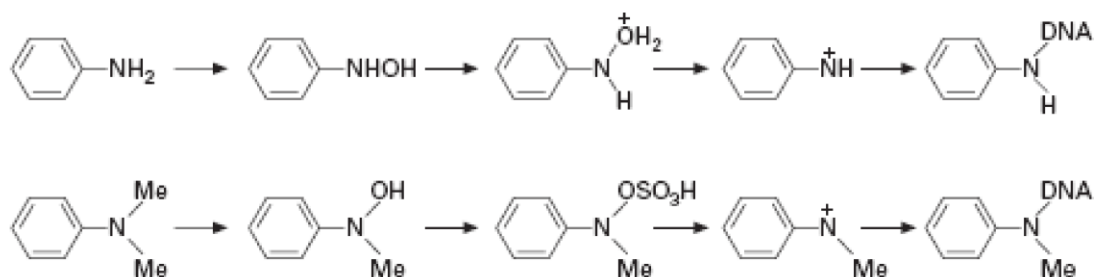


Figure I-1 : Schéma du mécanisme d'activation d'ADN par les amines [12].

L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

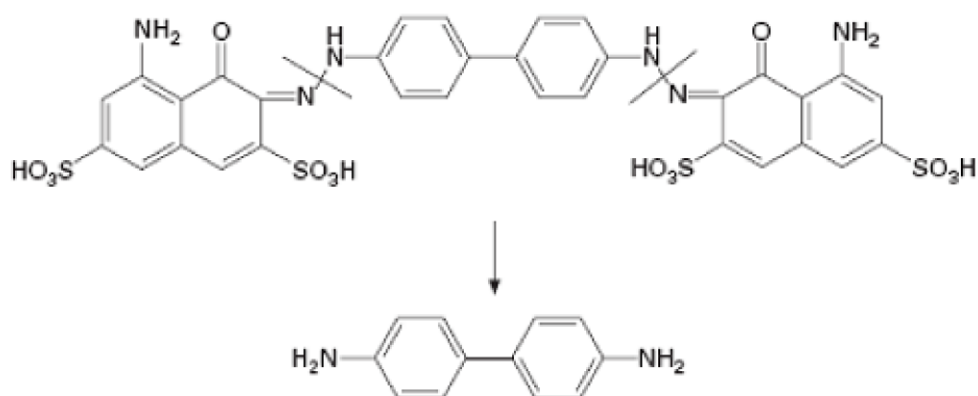


Figure I-2 : Schéma d'un exemple typique d'un colorant azoïque hydrosoluble générant la benzidine, un métabolite cancérigène [13].

I-2-1-1-2 Colorants anthraquinoniques

Ce sont, de point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques, qui couvrent avantageusement la gamme de nuances jaune-orange-rouge. En revanche, dans le bleu et le turquoise, les colorants anthraquinoniques conduisent à de meilleures

caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Ainsi, ces deux classes de colorants se complètent idéalement pour composer la palette de nuances. Contrairement aux colorants azoïques, qui ne possèdent pas d'équivalents dans la nature. Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbre est la garance, qui, après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine. La découverte de l'indanthrène conduit au développement de nouveaux colorants de cuve, différents des indigoïdes par leur constitution chimique, mais de qualité moins égale, car très résistants à la lumière et aux agents divers.

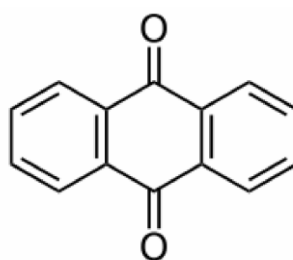
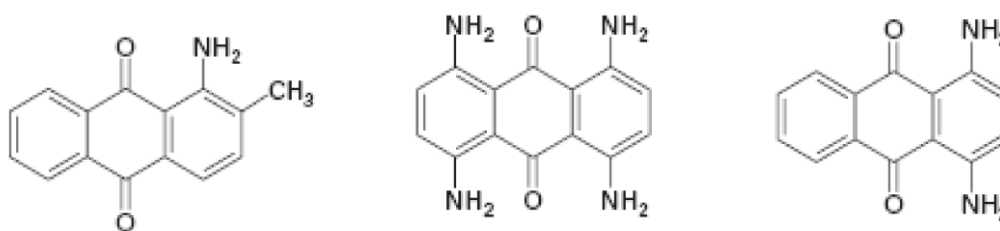


Figure I-3 : Exemple de colorant anthraquinonique.

a-Toxicité des colorants anthraquinoniques

La structure et la toxicité sont les mêmes que celles des colorants azoïques [14], car on les trouve souvent dans la structure des amines.



Disperse Orange 11

Disperse Blue1

Disperse Violet 1

FigureI-4 : Colorants anthraquinoniques contenant des amines.

Disperse orange 11 et disperse blue 1 ce sont des colorants cancérigènes mais le disperse violet 1 est un colorant mutagène [15,16].

I-2-1-1-3 Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [17]. La figure 3 donne un exemple de colorants triphénylméthanés.

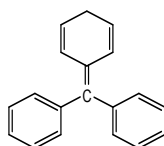


Figure I.6 : Exemple de colorant triphénylméthane

I-2-1-1-4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$. La figure I-4 donne un exemple de colorant indigoïdes

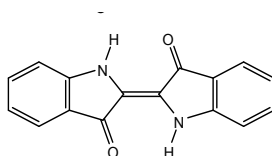


Figure I.7: Exemple de colorant indigoïdes

I-2-1-1-5 Les colorantes xanthines

Les colorants xanthines sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression. La figure 5 donne un exemple de colorant xanthine.

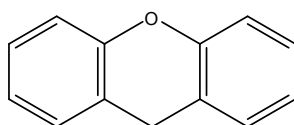


Figure I.8 : Exemple de colorant xanthine

I-2-1-1-6 Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). La figure I.6 donne un exemple de colorant phtalocyanine.

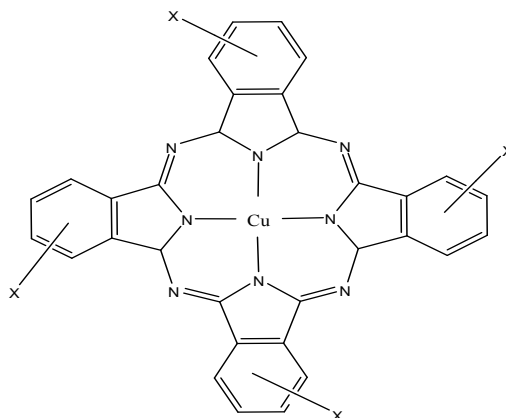


Figure I.9 : Exemple de colorant phtalocyanines

I-2-1-1-7 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré

lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) la figure(I-7) donne un exemple de colorant nitré

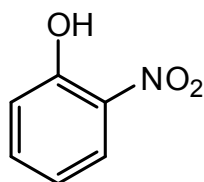


Figure I.10 : Exemple de colorant nitré

I-2-1-2- Classification tinctoriale [18]

I-2-1-2-1-Colorants acides

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamides) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes.

L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

I-2-1-2-2-Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

I-2-1-2-3-Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage,

consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques.

I-2-1-2-4-Colorants directs

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants direct ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates. En revanche, ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques liées à la structure linéaire et plane de leur molécule. Une large gamme de nuances, une facilité d'application et un prix modéré assurent encore de beaux jours à cette classe de colorants, malgré leur faible solidité aux traitements de lavage.

I-2-1-2-5-Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction :

Soit avec les groupes hydroxy de la cellulose



Soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide



II EFFET DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE

II-1 Les dangers évidents

II-1-1 Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante

peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

II-1-2 Sous oxygénation

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène par les bactéries. La dégradation de 7 à 8 mg de matières organiques par des micro-organismes suffisent pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [19].

II-1-3-Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L [20]. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

II-2-Les dangers à long terme

II-2-1-La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle [20]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

II-2-2-Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

II-2-3-Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [21].

II-2-3-Sous produits de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes [22] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

III- LES LEGISLATIONS ET LES COLORANTS [23,24]

Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur. Ainsi, il existe des réglementations sur les colorants azoïques (Directive 200/61), le pentachlorophénol (Directive 199/51), le nickel (Directive 1994/27), le cadmium (Directive 1991/338), le mercure (Directive 89/677), les phtalates (Décision 99/815).

Règlement 552/2009 du 22/06/2009 est venu intégrer l'ensemble de ces textes (repris initialement dans la directive européenne 76/769/CEE) à l'annexe XVII du règlement 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH). Cette annexe reprend donc l'ensemble des réglementations en termes de toxicité, parmi lesquelles on retrouve celles applicables au secteur textile-habillement. Ces textes font désormais partie intégrante du Dispositif « REACH » au titre des restrictions.

Toutefois, certaines substances ne font pas l'objet d'un texte précis mais peuvent avoir des effets néfastes sur la santé du consommateur ou sur l'environnement comme les colorants allergènes et cancérigènes, exemple: le formaldéhyde, ...etc.

Références

- [1] H. S. Freeman., A. T. Peters., Colorants for non-textile application, E LSEVI E R, 2000.
- [2] R. M. Christie., Color chemistry The Royal Society of Chemistry. Cambridge, 2001.
- [3] www.wikipedia.org/wiki/colorant
- [4] Howard L. Needles., Textile fibers, dyes, finishes, and processes a concise guide. Noyes Publications, 1986
- [5] H.E. Fierz-David, Louis Blangey, Fundamental Processes of dye chemistry Interscience Publishers, 1949.
- [6] Z. Howard, Color chemistry-syntheses, properties and application of organic dyes and pigments. New York: VCH publishers, 1991.
- [7] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene, CASRN103-33-3, may 1998
- [8] W. Trevor Haig. Biological treatment of synthetic dye water and an industrial textile waste water containing azo dye compounds. Thesis of Master, Blacksburg Virginia, June 2001.
- [9] C. Maynar, Handbook of industrial chemistry. New York :Van Nostrand Reinhold, 1983.
- [10] A. Vaidya, K. V. Datye, Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibres. colourage ;14: 1982,3-10,.
- [12] M. A. Brown, S.C.Devito., Predicting azo dye toxicity, Critical Rev Environ, Sci Technol, 23, 1993,249–324,.
- [13] P. Gregory, Azo dyes: Structure–carcinogenicity relationships. Dyes Pigments 7, 1986, 45–56,
- [14] J. P. Brown, R J. Brown, Mutagenesis by 9,10-anthraquinone derivatives and related compounds in Salmonella typhimurium. Mutat Res, 40, 1976, 203,
- [15] K. Hunger, U. Sewekow, Health and safety aspects in Hunger K, Industrial dyes: chemistry, properties, applications, Weinheim, Wiley–VCH, 2003,625–641,.
- [16] P. Gregory, High-technology applications of organic colorants, New York, Plenum, 1991.
- [17] CHEBLI Derragi, traitement des eaux usées industrielles dégradation des colorants azoïque par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement

biologique, mémoire de doctorant, soutenue 2012, Uni FERHAT ABBAS

[18] J. J. Donze, Colorants textiles. Chimie organique, Technique de l'ingénieur, DOC K 350

[19] S. E. Manahan, Environmental chemistry, 6^{em} Ed, U.S.A.: Lewis publisher, 1994.

[20] N. J. Willmott., J. T. Guthrie., G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. JSDC, 114, 1998, 38-41,.

[21] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dye stuffs part II: behaviour of dye stuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, 1986, 479-491.

[22] S. J. Culp, F. A. Beland, R. H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. Mutation research, 2002, 506-507, 5563.

[23] Santé Canada., Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars 1999.

[24] http://echa.europa.eu/home_fr.asp

Chapitre 1

Partie B

Décompte électronique dans les complexes

I-Introduction

La chimie organométallique est l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique. Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants.

Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18 électrons est très utilisée.

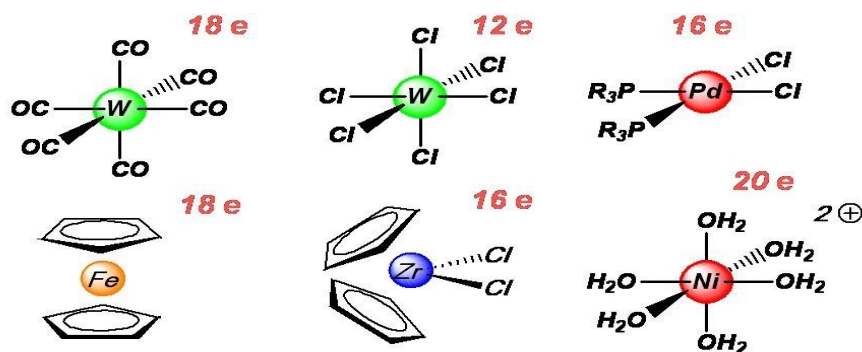
II-Règle des dix-huit électrons :

En réalité cette règle n'est autre que la règle de l'octet appliquée aux complexes organométalliques :

La règle de l'octet implique que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique. Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour n^2p^6

En revanche, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici remplacée par la règle dite des 18 électrons car la sous couche d n'est complète que pour $(n-1)d^{10}ns^2np^6$. Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordination.

La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13,18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité.



II-1-Décompte du nombre d'électrons

Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

-Les électrons du métal de transition: on notera que les électrons de la souscouche ns également comptabilisés, on compte $(n-1)d^x ns^y$, et par extension on note $d^{(x+y)}$

Configuration du Fe: $3d^6 4s^2$

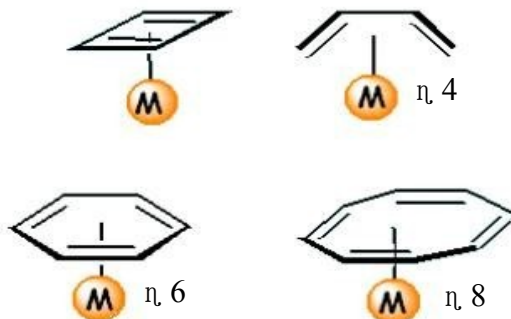
Noté d^8 électrons de valence (EV, couche externe)

-Les électrons des ligands : dans ce cas, on distinguera les ligands chargés de type X^-

des ligands neutres de type I :

ligands de type X^- (fournissent 2 électrons au métal)	ligands de type I (fournissent 2 électrons au métal)
Chargés – Halogénures, CH_3^- , H^- , RO^- ,	Neutres, paire libre CO, PR_3 , NR_3 , ROR,

Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition par le système π (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit l'haptacité, notée η^x , où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique.



Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels NTE et EVM.

-NTE (Nombre Total d'Electrons): C'est la somme de tous les électrons n du ligand et les électrons de valence du métal.

-EVM (nombre d'Electrons de Valence du Métal): Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'hapticité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

III- Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition

Pour décrire la structure électronique d'un complexe de métal de transition, il faut combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. A priori, ceci est très difficile car il y'a beaucoup d'orbitales. Aussi, les ligands ne sont pas tous équivalents électroniquement; ils peuvent contenir des O.M de type sigma et des O.M de type π . Le diagramme Suivant illustre les interactions de type sigma :

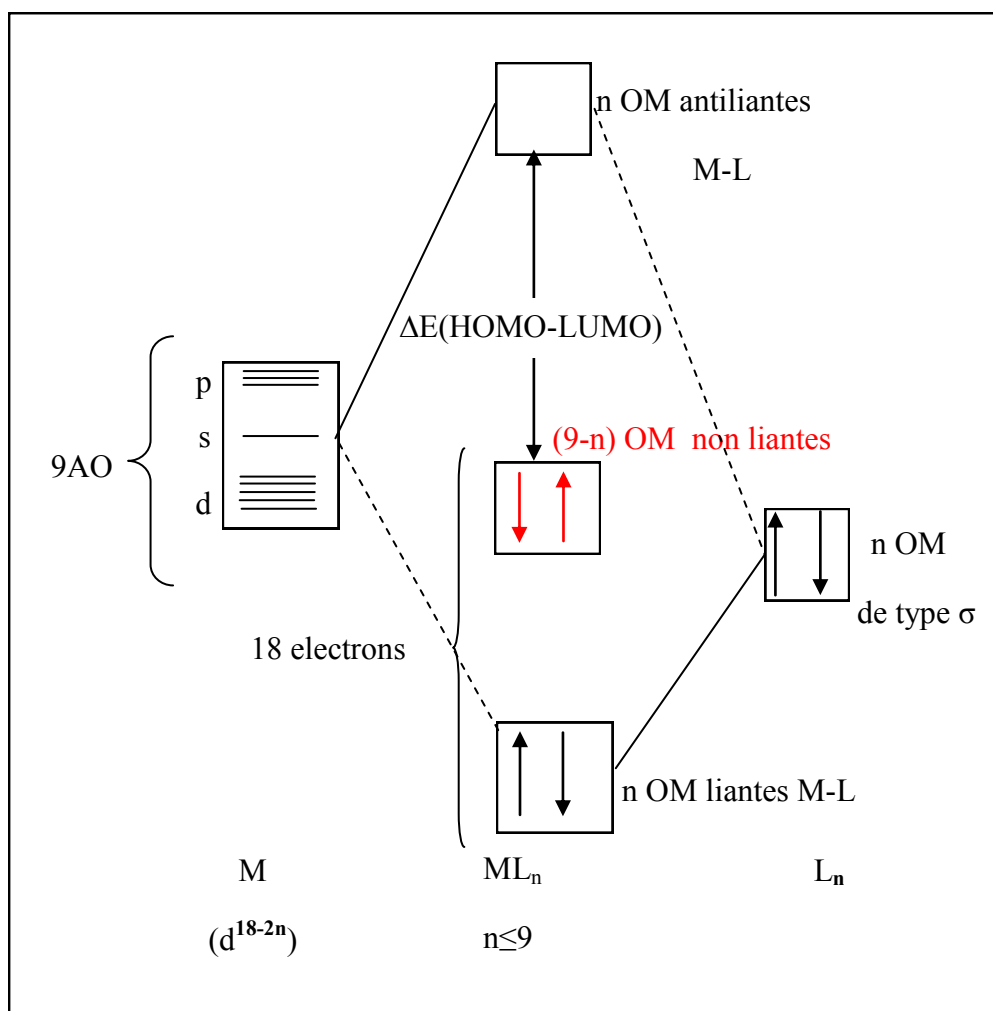


Figure1 : Diagramme d'interaction générale pour un complexe ML_n à 18 électrons

On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets σ . Les ligands possèdent des orbitales moléculaires de symétrie π qui peuvent être vides ou pleines (c'est souvent le cas en chimie organométallique).

On distinguera alors deux types de ligands:

- Les ligands π -donneurs (2 électrons) qui déstabilisent les orbitales d non liantes.
- Les ligands π -accepteurs (orbitale moléculaire vide) qui stabilisent les orbitales d non liantes.

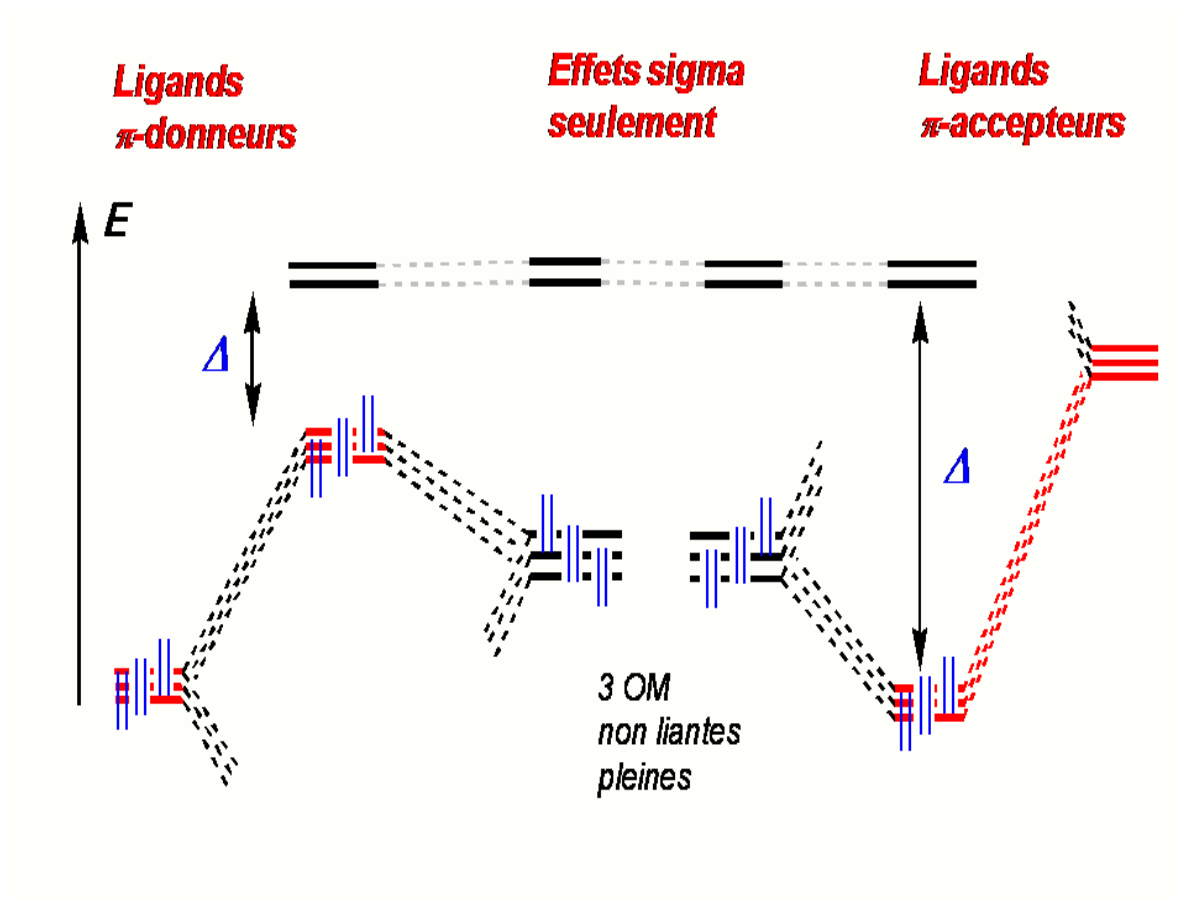


Figure 2: Diagramme d'interaction tenant compte des effets π

Remarque: Δ est l'écart énergétique entre les deux groupes d'orbitales. Plus le recouvrement entre les ligands et le métal est important plus Δ est fort (plus grande est la déstabilisation).

Références

- [1] N. V. Sidwick, the Electronic Theory of Valence, Cornell University Press: Ithaca, (1927).
- [2] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, John Wiley and Sons: New York, (1985).
- [3] Y. Jean, Les Orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, (2003).
- [4] D. Astruc, Chem. Rev. 88 (1988) 1189
- [5] Chimie organométallique et catalyse homogène. Corine Soulié- Ziakovic et Maxim Dossin.
- [6] Introduction à la chimie des métaux de transition CHI431 (cours8) Année (2008-2009).
- [7] Chimie moléculaire des éléments de transition. Un dialogue entre théorie et expérience – Les éditions de l'école polytechnique – François Mathey et Alain Sevin

Chapitre 1

Partie C

Théorie de la fonctionnelle de densité

I-Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue au début du XXI^e siècle l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [1].

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée essentielle de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie.

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie

quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste.

Notion de base

a-Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925[2], appelée l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E \Psi \quad (1)$$

Où H est l'hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

L'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger [3]. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante (que l'on notera E_{II}). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau

(Protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors:

$$H_{\text{el}} = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E \Psi \quad (2)$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T, le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U. L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H_{\text{el}} = [T + V_{\text{ext}} + U] \Psi = E \Psi \quad (3)$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la méthode Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système en densité électronique.

b- Densité électronique

b-1- Définition et propriétés

La probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans un élément de volume $d\vec{r}$ centré sur la position \vec{r} s'exprime comme: $n(\vec{r})d\vec{r}$

Où $n(\vec{r})$ est la densité de probabilité électronique qui est définie comme :

$$n(\vec{r}) = N \int |\langle \vec{r} | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) |^2 ds_1 ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N \quad (4)$$

La densité de probabilité possède notamment deux propriétés importantes:

$$1. n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$$

$$2. \int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

b-2- Densité de paire

La densité de paire est la probabilité de trouver simultanément 2 des N électrons du système dans les éléments de volume $d\vec{r}$ et $d\vec{r}'$ est notée $P_2(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$

$$P_2(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = N(N-1) \int |\langle \vec{r}, \vec{r}' | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) |^2 ds_1 ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N \quad (5)$$

I-Modèle de Thomas-Fermi

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Lewellyn Thomas (1903-1992)[4] et Enrico Fermi (1901-1954)[5] en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque h^3 de volume [6].

Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique d^3r il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au mouvement de Fermi p_f [7] :

$$(4/3)\pi p_f^3(\mathbf{r}) \quad (7)$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(\mathbf{r}) \quad (8)$$

La résolution de cette équation pour p_f et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[\mathbf{n}] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \mathbf{n}^{5/3}(\mathbf{r}) d^3r \quad (9)$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$T_{TF}[\mathbf{n}] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \mathbf{n}^{5/3}(\mathbf{r}) d^3r + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (10)$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie

d'échange d'un atome, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930 [8].

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique [9] :

$$T_w[n] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} dr \quad (11)$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques [10] mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire [11].

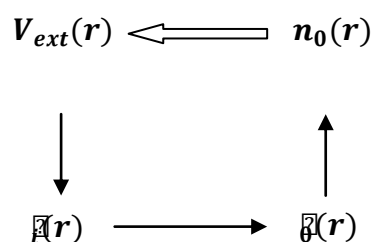
II- Formalisme mathématique

a- Théorèmes et approche de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [12].

Premier Théorème: Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.

Le schéma ci-dessous illustre l'apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Kohn. Les simples flèches indiquent le schéma obtenu dans le cas de la résolution traditionnelle de l'équation de Schrödinger où la connaissance du potentiel externe va permettre de déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique qui lui est associée. Le premier théorème HK, représenté par la double flèche, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.



Second Théorème: Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité Exacte $n_0(r)$, de l'état fondamental.

Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental. [13]

En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la

formulation de la fonctionnelle $F[n]$ et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T[n]$. En effet, il n'est pas possible, pour un système de N électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn (1923-) et Lu Sham ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [14].

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrit comme :

$$E_{HK}[n] = F[n] + \int V(r)n(r)dr \quad (12)$$

Par l'expression suivante :

$$E_S[n] = T_S[n] + V_S \quad (13)$$

où $T_S[n]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et $V_S[n]$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $n_S[r]$ est strictement égale à la densité

apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel $V_S[n]$ externe est défini comme :

$$V_S = V + U + (T - T_S) \quad (14)$$

C'est-à-dire si celui-ci inclut la correction à l'énergie cinétique suite à l'approche de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_S(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (15)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\phi_i(r)$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$\mathbf{n}(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (15)$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_s = V + \int \frac{n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' = V_{xc}[n_s(r')] \quad (16)$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit self-consistent field (ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

b- Résolution numérique des équations de K-S

L'ansatz de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (17)$$

qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations

peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi trois types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT [15]. L'une est purement conceptuelle et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation est d'ordre "technique" et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudopotentiel). Ces deux approches seront brièvement décrites ci-dessous.

III-Approximations

Comme décrit plus haut la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

a- LDA ou approximation de la densité locale

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc} = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n] d\mathbf{r} \quad (18)$$

où $E_{XC}[n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction $E_{XC}[n]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $E_X[n]$ et de corrélation $E_C[n]$:

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [16] :

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (19)$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour local spin density approximation). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [17] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n_\alpha(\vec{r})^{4/3} n_\beta(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (20)$$

où α et β expriment les spins haut et bas.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique établi par Ceperley [18] et par Ceperley et Alder [19] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Hedin- Lundqvist [20], Perdew-Zunger [21] ou Volko-Wilkes-Nusair [22].

« L'approximation LSD est ainsi une approximation "first-principle", dans le sens où ses paramètres ne sont pas interpolés empiriquement à des résultats calculés ou expérimentaux autres que ceux pour lesquels sa forme est exacte ».

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, in fine d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation.

b- GGA ou approximation du gradient généralisé

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{n}_\beta] = \int \mathbf{n}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{n}_\beta, \nabla \mathbf{n}_\alpha, \nabla \mathbf{n}_\beta] d^3r \quad (21)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [23], PW (Perdew-Wang) [24] ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang) [25]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la

base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [26], P (Perdew86) [27] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [28] sont construites de cette manière.

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. On peut citer comme exemple de fonctionnelle m-GGA, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke [29]

c- Fonctionnelle hybride

Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'échange et la corrélation obtenue par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. Les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de fonctionnelles hybrides, on parle alors de fonctionnelles H-GGA (hybrid-GGA functional). La détermination du pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement déterminée de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. La fonctionnelle d'échange- corrélation hybride B3LYP représentait ainsi 80% d'utilisation sur la période 1990-2006. Les fonctionnelles HM-GGA (Hybrid-Meta GGA functional) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle m-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le laplacien de la densité). C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95 [30].

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation peuvent adopter des formes mathématiques souvent complexes. De manière à simplifier les notations, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leur(s) auteur(s) suivi de la date de publication dans le cas où un même groupe a publié plusieurs fonctionnelles différentes. La fonctionnelle d'échange électronique développée par Axel Becke en 1988 est ainsi notée B et la fonctionnelle de corrélation publiée par le même auteur en 1995 est notée B95. Dans le cas où plusieurs auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales de ceux-ci sont utilisées pour symboliser la fonctionnelle. La fonctionnelle de corrélation LYP est ainsi nommée du nom de ses trois auteurs Lee, Yang et Parr.

La description complète de l'échange et de la corrélation électronique est obtenue en combinant une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. La fonctionnelle est alors symbolisée en ajoutant simplement les symboles des fonctionnelles d'échange et de corrélation (toujours dans cet ordre). Dans les cas plus complexe des fonctionnelles hybrides le nombre de paramètres impliqués est également mentionné.

B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. B3LYP signifie Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr et est décrite comme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_{xc}^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_{xc}^{LDA}) + a_c(E_x^{GGA} - E_{xc}^{LDA}) \quad (22)$$

IV- Une méthode ab initio ou semi-empirique ?

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sont considérées à l'heure comme une théorie ab initio par la plupart des scientifiques. En effet, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ainsi que le développement amenant aux équations monoélectroniques de Kohn et Sham sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à d'éventuelles approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation apparaissant dans les équations rend toutes résolutions exactes impossibles, sa forme analytique étant inconnue. Comme décrit plus haut, il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle soit en formulant une forme mathématique approchée de la fonctionnelle ou bien en fittant un certain nombre de données expérimentales. Cette

approche est typique des méthodes semi-empiriques et la méthode DFT pourrait donc tout aussi bien être classée dans cette catégorie. L'énergie totale en DFT est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde. Il est sans doute plus pertinent de considérer la méthode DFT comme une classe à part dans les méthodes numériques de chimie quantique [31].

Références.

- [1] P. A. M. Dirac, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 123, n^o 792, 714-733, 1929
- [2] E. Schrödinger, Phys. Rev., 28, 1049-1070, 1926
- [3] M. Born et R. Oppenheimer, Annalen der Physik, 389, 457-484, 1927
- [4] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23, 542-548, 1927
- [5] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6, 602-607, 1927
- [6] Robert G. Parr et Weitao Yang, op. cit., 47
- [7] Norman H. March, op. cit, 24
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26, (1930), 376-385
- [9] C.F. von Weizsacker, Z. Phys., 96, (1935), 431
- [10] R.P. Feynman, N. Metropolis et E. Teller, Phys. Rev., 75, (1949), 1561-1573.
- [11] E. Teller, Rev. Mod. Phys., 34, (1962), 627-630.
- [12] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964), B864-B871.
- [13] Richard L. Martin, op. cit. 135.
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 140, (1965), A1133-A1138.
- [15] Klaus Capelle. J. Phys., 36, n^o 4A, (2006), 1318-1343.
- [16] Richard L. Martin, op. cit., 120
- [17] J. C. Slater, Phys. Rev., 81, (1951), 385-390.
- [18] D. Ceperley, Phys. Rev. B, 18, (1978), 3126-3138.
- [19] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Rev. Lett., 45, (1980), 566-569
- [20] R.L. Martin, op. cit. 479
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B, 23, (1981), 5048-5079
- [22] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys, 58, (1980), 1200-1211
- [23] A. D. Becke, Phys. Rev. A, 38, (1988), 3098
- [24] J. P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, Phys. Rev. B, 54, (1996), 16533-16539.
- [25] C. Adamo, V. Barone J. Chem. Phys., 108, (1998), 664
- [26] A. D. Becke, Phys. Rev. A, 38, (1988), 3098-3100.
- [27] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B, 33, (1986), 8800-8802
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, (1996), 3865-3868
- [29] Richard L. Martin op. cit. 154-155
- [30] A. D. Becke J. Chem. Phys., 104, (1996), 1040
- [31] WWW.wikipedia.org/théorie_de_la_fonctionnelle_de_la_densité

Chapitre 2 : le colorant 1-phenylazo-2-naphtol et l'équilibre azo/hydrazo

I-Introduction :

Les colorants azoïques sont des colorants caractérisés par le groupe fonctionnel azo(-N=N-), unissant deux groupement alkyles ou aryles, identique ou non (azoïque symétrique ou dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorants, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques.

La synthèse classique de colorants nécessite les étapes suivantes [1]:

- a) Diazotation : action de l'acide nitreux sur les amines pour former le sel diazonium
- b) couplage diazoïque : substitution électrophile par un cation diazonium. La substitution se fait sur le benzène avant le couplage

Des méthodes innovatrices en appliquant les catalyseurs et sans solvants pour aboutir au colorant ont vu le jour mais l'utilisation de NaNO_2 et le couplage demeurent deux étapes essentielles [2], ou soit par une oxydation en une seule étape sans utiliser le NaNO_2 [3].

Dans ce chapitre le choix est porté sur le colorant 1-phényl 2-naphtol, un squelette qui peut subir une substitution des hydrogènes des deux cycles et donne de nouvelles séries mais seule la substitution sur le cycle de phényle sera envisagée.

En premier lieu l'étude de la géométrie des deux formes mères azo et hydrazo en illustrant l'équilibre azo-Hydazo de la molécule non substituée, puis les calculs seront étendus sur les structures substituées.

Dans un autre temps les propriétés optiques et les transitions électroniques à la phase gazeuse dans différents solvants seront déterminées de la structure mère et les isomères les plus favorisés par la DFT et la TD/DFT.

II- La molécule isolée

II-1- Description

La molécule du colorant est constituée d'un pont azoïque reliant un cycle benzénique à un autre naphthalénique qui porte une fonction hydroxyle [4], l'hydrogène de cette dernière peut migrer vers le pont et s'établit ainsi un équilibre entre les deux formes azo et hydrazo de la molécule (Schéma 1).

II-1-1 Etude de la molécule libre

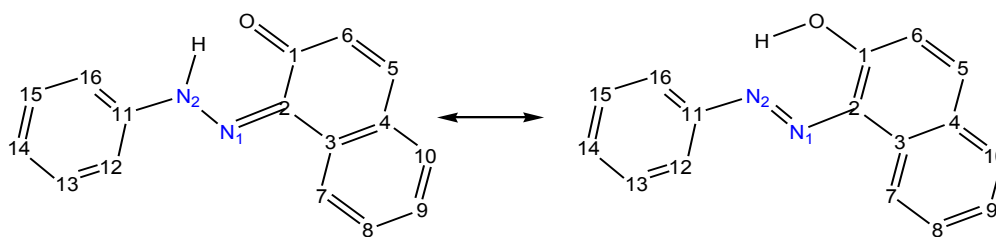


Schéma 1: La numérotation des atomes des deux formes.

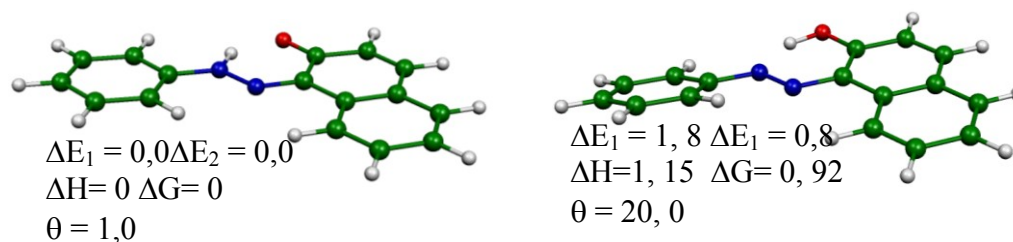


Figure 1 : les deux formes du colorant optimisées

Les deux formes (Figure1) non substituées sont optimisées, de point de vue énergétique la forme hydrizo est la plus favorable (Figure 2) [5-6] (avec une d'énergie de 1,8 kcal/mol et 0,8 kcal/mol obtenues par B3LYP et la méthode HF respectivement le gap HOMO-LUMO est de 3,02eV et 3,18eV pour la forme azo et de la forme hydrizo, respectivement. La forme hydrizo est légèrement plus favorisée, est en accord avec l'expérience donnant lieu à sa cristallisation plutôt que la forme azo, la tautomérie ne demande qu'une faible énergie et que les deux forme sont en équilibre en solution. Les calculs thermodynamiques dans les conditions standards des fonctions d'états l'enthalpie qui et l'énergie libre de Gibbs ont les mêmes tendances que celles des énergies totale. la différence d'enthalpie est liés à la différence des énergies de vibration O-H...N et N-H...O des deux formes [7]. L'état de transition s'éloigne énergétiquement de la forme azo et la forme hydrizo de 0,4 et 2,2 kcal/mol.

La discussion des distances intra-atomiques calculées manifestent une convergence avec les distances expérimentales [8-9]. Les liaisons C-C dans le benzène varient entre 1,400 et 1,383Å pour la forme azo est de 1,397 à 1,386Å pour la forme hydrizo avec une moyenne des distances de 1,392Å du cycle benzénique des deux formes en revanche la moyenne du cycle naphthalénique est de 1,428 et 1,411Å pour la forme azo et la forme hydrizo respectivement, le cycle benzénique est orienté au cycle naphthalénique par un angle de torsion $\theta = 20,0^\circ$, néanmoins celui de la forme hydrizo est de $1,0^\circ$ [10-11]. La distance N-N est de 1,268 et 1,300Å de la forme azo et de la forme hydrizo respectivement

cette différence est due à la migration du proton depuis l'oxygène vers l'azote du pont azo. Une délocalisation de la liaison de puis N1-N2 (1.300Å) vers C11-N2 (1,397Å) et C2-N1 (1.323Å) de la forme hydrazo expliquée par les distances longues de cette forme. Les distances O...H (1,683Å) de la forme hydrazo et N2...H(1,639Å) de la forme azo montrent l'interaction N...H et O...H dans les deux formes [12], la distance N...O de l'état de transition est de 2,463Å marque une réduction comparativement a la forme initiale et finale 2,645 et 1,256Å(B3LYP) respectivement. Les résultats obtenus par la méthode HF ont la même tendance avec ceux calculés par la DFT/B3LYP à l'exception de la distance de la liaison N-N qui est de 1,293Å au lieu de 1,300Å (DFT/B3LYP) de la forme hydrazo, toutefois la liaison N-N de la forme azo marque un rétrécissement de 0,5Å par rapport a celui calculé par DFT/B3LYP

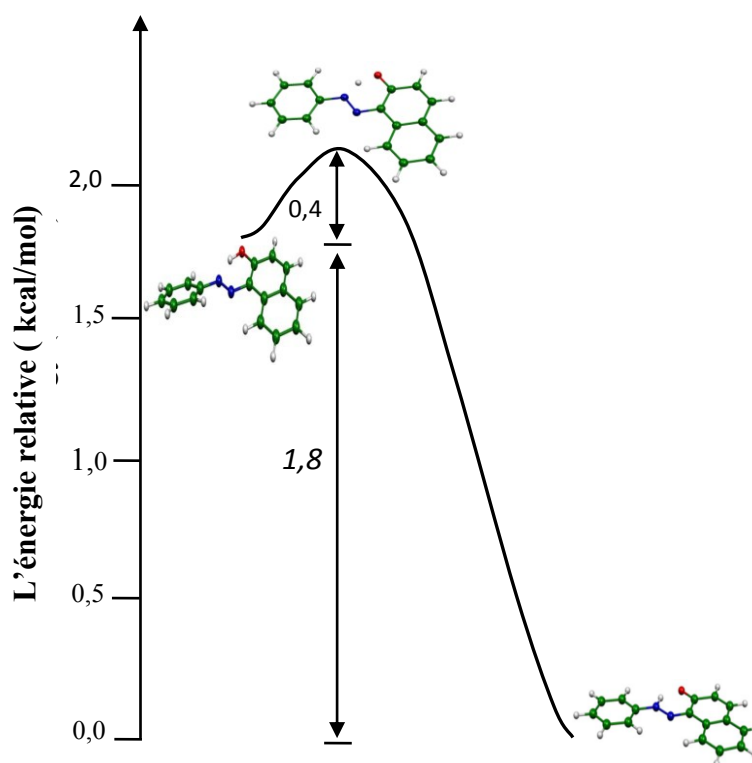


Figure 2 : Profile énergétique de la tautomérie azo-hydrizo de 1-phénol-2naphtol ; a)forme azo ; b) l'état d'excitation ; c) forme hydrazo

II-2- La molécule substituée

La molécule est substituée par des groupes donneurs et accepteurs sur le benzène afin de parvenir à décrypter l'effet de la substitution car la préparation de ces composés est facile, à savoir ces groupes sont Cl, CH₃, NH₂, CF₃et NO₂ (Figure 3).

Les distances varient légèrement d'un isomère à l'autre avec allongement ou rétrécissement des distances de liaisons (Tableau1). Les isomères relatifs aux positions *ortho* sont les moins favorables comparativement aux isomère des positions *para* et *ortho*(C16) et méta, il faut noter aussi que *méta*(C15) a la même tendance que son analogue *méta* (C13).

Une compétition s'avère entre les positions *méta* et *para* à l'exception de NH₂ qui montre une compétition entre *meta* et *ortho*(C16) (Tableu2-3), les isomères de position *ortho*(C12) sont les moins favorables dans tous les cas comparativement à leurs homologues *ortho*(C16).

L'isomère *ortho*-Cl(12) est moins stable de 7,4 kcal/mol par rapport à l'isomère *para*-Cl et *meta*-Cl qui ont la même énergie [13], mais l'isomère *ortho*-Cl (16) est plus stable que son homologue (*ortho*-Cl (13)) de 4,9 kcal/mol, car l'interaction N-H...Cl le stabilise. Les distances calculées pour l'isomère *para*-Cl montrent un rétrécissement de la distance moyenne des liaisons C-C comparativement à la molécule non substituée de 1,391 à 1,385Å pour le cycle benzénique et de 1,431 à 1,428Å pour le cycle naphtalénique, la liaison N-N et la liaison C-N ne sont pas affectées. L'isomère le moins favorable a subi une distorsion et l'angle de torsion est de 44,4° (Tableau 2) dû à la répulsion entre le pont azo et l'atome du chlore qui a une charge négative de -0,056. Contrairement aux autres isomères. Il n y a pas de compétition, entre *para*-NH₂ et *meta*-NH₂ qui est éloigné du premier de 10,1kcal/mol et l'ordre de stabilité est : *para*-NH₂ > *ortho*(C15)-NH₂ > *meta*-NH₂ > *ortho*(C12)-NH₂, NH₂ et un groupe donneur est prévu de rétrécir les liaisons du cycle benzénique contiguë mais la moyenne des distances passe de 1,392 pour la molécule non substituée à 1,400Å pour *para*-NH₂ avec diminution de la densité électronique sur le cycle benzénique. L'isomères *ortho*(C12)-CH₃ a un excès énergétique de l'ordre de 3,8 kcal/mol de l'isomères *meta* et *para* et un excès de 3,3 kcal/mol de l'isomère *ortho*-CH₃(C16), ce faible écart énergétique est relié à l'interaction entre le groupe CH₃ et le pont azoïque an révélant une population moyenne positive pour N-H(CH₃). En outre l'isomère *meta* est défavorable car l'enthalpie et l'énergie libre de Gibbs ($\Delta H = 8.2$ et $\Delta G = 9,4$ kcal/mol) comparativement à l'isomère *para*. L'effet attracteur de Cl et NO₂ stabilise la forme Hydrazo à la position *para* [14].

L'analyse de la population de Mulliken est effectuée dans le but de déterminer l'effet de donation et de rétro donation des substituants attachés au carbone C (14).Ce dernier a une valeur de la charge nette qui est égale à 0,01 avant la substitution, après la substitution le

carbon C(14) atteint la charge positive selon le classement $\text{NO}_2 (+0.140) > \text{CF}_3 (+0.129) > \text{Cl} (+0.113) > \text{NH}_2 (+0.080) > \text{CH}_3 (+0.050)$ qui laisse dire que $\text{NO}_2 (+0.140)$ a l'effet rétro donneur le plus important avec augmentation significative de la charge nette de +0,01 à +0,140 du carbone (C14), par ailleurs CH_3 représente l'effet donneur le plus important qui affecte l'électronégativité du C14 de 0,01 à 0,05. Les différents isomères de position *ortho*(C12) manifestent une distorsion dans l'ordre décroissant suivant $\text{Cl} > \text{NO}_2 > \text{CF}_3 > \text{NH}_2 > \text{CH}_3$. En termes d'effet donneur le groupe méthyle induit la plus petite valeur de l'angle de torsion entre le cycle benzénique et le cycle naphthalénique. Les calculs par la méthode HF convergent vers la même tendance que les calculs obtenus avec B3LYP. Ces calculs confirment la compétition entre les substitutions en position *para* et *meta* et la substitution *ortho*-(C12) reste la moins favorable. La distance $\text{H}\cdots\text{O}$ est influencée par le groupe substituant et donne lieu au classement suivant $\text{NH}_2 < \text{Cl} < \text{CH}_3 < \text{NO}_2 < \text{CF}_3$.

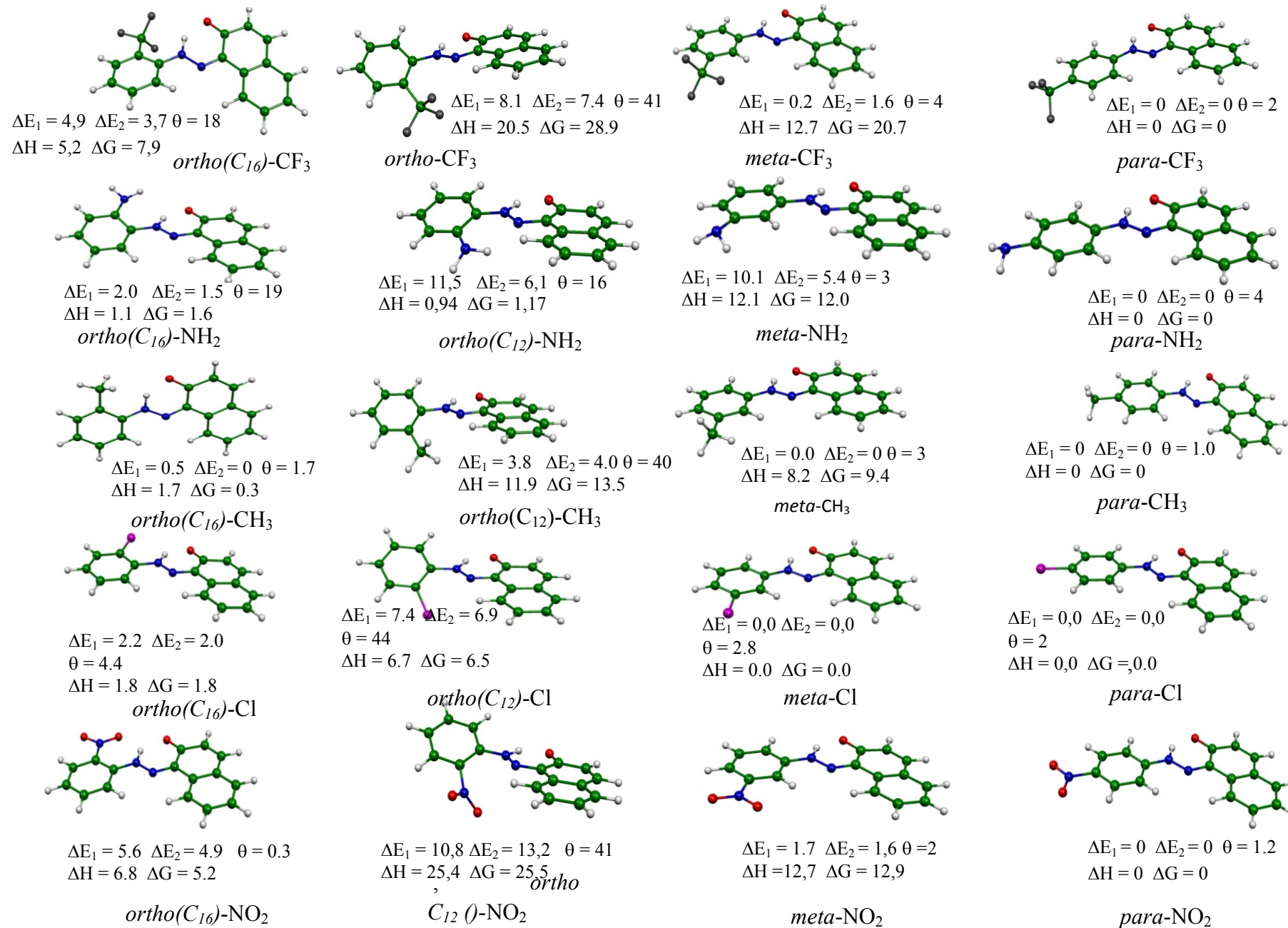


Figure4: géométries des différents isomères optimisés avec les énergies relatives et l'angle de torsion

Tableau1: les distances calculées (DFT/B3LYP) des différents structures en parenthèses distance obtenue expérimentalement du ²¹1-phenylazo-2-naphtol et charge nette de mulliken,

	Azo	Hydrazo	para-CH₃	para-CF₃	para-Cl	para-NO₂	para-NH₂
Distances des liaison (Å)							
C ₁ -C ₂	1,409	1,470 (1,453) ^a	1,469	1,475	1,472	1,480	1,472
C ₂ -C ₃	1,440	1,461 (1,461)	1,460	1,464	1,462	1,465	1,465
C ₃ -C ₄	1,422	1,413 (1,416)	1,414	1,412	1,413	1,412	1,421
C ₄ -C ₅	1,419	1,418 (1,443)	1,438	1,439	1,438	1,440	1,443
C ₅ -C ₆	1,364	1,350 (1,345)	1,350	1,350	1,350	1,349	1,357
C ₆ -C ₁	1,413	1,448 (1,451)	1,448	1,448	1,448	1,448	1,454
C ₃ -C ₇	1,411	1,402 (1,404)	1,402	1,401	1,402	1,401	1,411
C ₇ -C ₈	1,375	1,382 (1,384)	1,382	1,383	1,382	1,383	1,388
C ₈ -C ₉	1,407	1,398 (1,398)	1,398	1,397	1,398	1,397	1,406
C ₉ -C ₁₀	1,372	1,380 (1,377)	1,380	1,380	1,380	1,381	1,386
C ₁₀ -C ₄	1,412	1,404 (1,401)	1,404	1,403	1,404	1,403	1,412
C ₁ -O	1,336	1,256 (1,267)	1,256	1,253	1,255	1,251	1,263
O-H	1,006	1,683	1,687	1,700	1,676	1,689	1,674
N ₂ -H	1,639	1,035	1,035	1,033	1,035	1,033	1,034
C ₂ - N ₁	1,379	1,323 (1,340)	1,324	1,317	1,322	1,316	1,334
N ₁ -N ₂	1,268	1,300 (1,314)	1,299	1,306	1,303	1,310	1,299
C ₁₁ -N ₂	1,409	1,397 (1,415)	1,398	1,394	1,396	1,388	1,402
C ₁₁ -C ₁₂	1,400	1,397 (1,388)	1,397	1,399	1,397	1,400	1,403
C ₁₂ -C ₁₃	1,383	1,386 (1,387)	1,384	1,381	1,386	1,382	1,389
C ₁₃ -C ₁₄	1,395	1,393 (1,388)	1,400	1,396	1,391	1,392	1,409
C ₁₄ -C ₁₅	1,391	1,391 (1,384)	1,394	1,390	1,389	1,391	1,406
C ₁₅ -C ₁₆	1,388	1,387 (1,388)	1,388	1,387	1,386	1,381	1,390
C ₁₆ -C ₁₁	1,396	1,397 (1,395)	1,395	1,396	1,397	1,402	1,403
moyenne C-C du cycle phényle	1,392	1,392 (1,389)	1,393	1,391	1,391	1,391	1,400
La moyenne C-C du Cycle naphtyle	1,411	1,428 (1,428)	1,429	1,431	1,431	1,433	1,435
Mulliken net charges							
Charge moyenne du phényle	+0,673	+0,657	+0,640	+0,763	+0,750	+0,784	+0,623
C(14)	+0,107	+0,101	0,050	+0,129	+0,113	+0,140	+0,080

Tableau2: Les distances calculées par la méthode HF

	Azo	Hydrazo	<i>para</i> - CH₃	<i>para</i> - CF₃	<i>para</i> - Cl	<i>para</i> - NO₂	<i>para</i> - NH₂
Bond distances (Å)							
C ₁ -C ₂	1,379	1,487(1,453) ^a	1,482	1,493	1,490	1,498	1,476
C ₂ -C ₃	1,437	1,479 (1,461)	1,477	1,482	1,479	1,482	1,475
C ₃ -C ₄	1,405	1,396 (1,416)	1,396	1,397	1,395	1,395	1,395
C ₄ -C ₅	1,421	1,459 (1,443)	1,459	1,461	1,460	1,461	1,457
C ₅ -C ₆	1,349	1,328 (1,345)	1,329	1,328	1,328	1,327	1,329
C ₆ -C ₁	1,417	1,468 (1,451)	1,466	1,469	1,466	1,466	1,467
C ₃ -C ₇	1,420	1,395 (1,404)	1,396	1,393	1,394	1,393	1,398
C ₇ -C ₈	1,359	1,376 (1,384)	1,376	1,377	1,376	1,377	1,374
C ₈ -C ₉	1,411	1,390 (1,398)	1,392	1,391	1,390	1,390	1,394
C ₉ -C ₁₀	1,357	1,374 (1,377)	1,374	1,377	1,375	1,375	1,373
C ₁₀ -C ₄	1,417	1,395 (1,401)	1,396	1,394	1,395	1,395	1,398
C ₁ -O	1,333	1,212 (1,267)	1,214	1,210	1,211	1,210	1,215
O-H	0,952	1,858	1,839	1,856	1,849	1,835	1,834
N ₂ -H	1,838	0,995	0,996	0,995	0,995	0,996	0,997
C ₂ -N ₁	1,402	1,261 (1,340)	1,285	1,277	1,277	1,275	1,289
N ₁ -N ₂	1,219	1,293 (1,314)	1,285	1,299	1,297	1,304	1,280
C ₁₁ -N ₂	1,421	1,396 (1,415)	1,398	1,390	1,391	1,383	1,403
C ₁₁ -C ₁₂	1,392	1,389 (1,388)	1,385	1,389	1,388	1,392	1,386
C ₁₂ -C ₁₃	1,378	1,382 (1,387)	1,383	1,383	1,379	1,377	1,380
C ₁₃ -C ₁₄	1,389	1,385 (1,388)	1,388	1,385	1,379	1,383	1,390
C ₁₄ -C ₁₅	1,380	1,384 (1,384)	1,391	1,392	1,378	1,383	1,388
C ₁₅ -C ₁₆	1,386	1,382 (1,388)	1,379	1,375	1,379	1,375	1,381
C ₁₆ -C ₁₁	1,382	1,389 (1,395)	1,388	1,394	1,387	1393	1,384
moyenne C-C du cycle benzénique	1,384	1,385 (1,389)	1,385	1,386	1,391	1,383	1,384
moyenne C-C du cycle naphténique	1,40	1,436 (1,428)	1,434	1,438	1,431	1,438	1,433

Tableau3: Les énergies relatives et l'angle de torsion (θ) $C_2C_1C_{11}C_{16}$ des différents isomères

	CH₃			CF₃			Cl			NO₂			NH₂		
	ΔE_1	ΔE_2	θ	ΔE_1	ΔE_2	θ	ΔE_1	ΔE_2	θ	ΔE_1	ΔE_2	θ	ΔE_1	ΔE_2	θ
<i>Ortho</i> (C ₁₂)	3,8	4,0	40	8,1	7,4	41	7,4	6,9	44	10,8	13,2	44	11,5	6,1	16
<i>Ortho</i> (C ₁₆)	0,5	0,0	2	4,9	3,7	18	2,2	2,0	4,4	5,6	4,9	0	2,0	1,5	19
<i>Meta</i>	0,0	0,0	3	0,2	1,6	4	0,0	0,0	3	1,7	1,6	2	3,1	5,4	10
<i>Para</i>	0,0	0,0	1	0,0	0,0	2	0,0	0,0	2	0,0	0,0	1	0,0	0,0	4

III-Les transitions électroniques

Les propriétés du pont azoïque sont particulièrement étudiées par la spectroscopie UV-visible en utilisant la méthode TD/DFT et la fonctionnel B3LYP premièrement à la molécule isolée puis dans trois solvant : Hexane (solvant non polaire), Éthanol (solvant polaire portique) et DMSO (polaire aprotique). L'identification de la nature de différentes transitions électroniques est basée sur les coefficients des orbitales moléculaires. Les calculs théoriques permettent l'obtention de l'allure et les positions de telles transitions.

III-1-Les transitions de la molécule non substituée

La bande d'absorption de la forme hydrazo est dans l'intervalle 425-450 nm (Figure 6 et Figure4) qui montre un maximum centré à 439 nm correspondant à la transition électronique établit entre la HOMO et la LUMO (65a-66a) avec un pourcentage de 98% et une force de l'oscillateur modérée de 0,470 correspondant à une absorption visible. Cette bande est due à la transition π du système benzénique et naphthalénique et le doublet libre du nitrogène et le système π^* du pont azoïque et π^*C-O (transition de type $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$)[15]. Tandis que la bande principale d'absorption de la forme azo est située à 429 nm, composée par une domination de la transition de la HOMO vers la LUMO (65a \rightarrow 66a, 82%) accompagnée d'une transition faible de la HOMO-2 vers la LUMO (63a \rightarrow 66a, 15%). Cette bande est due a la transition électronique du cycle benzénique, cycle naphthalénique et le groupe azoïque transition de type $\pi-\pi^*$ comme le montre la figure 4. L'écart de 18 nm entre le pic majoritaire de la forme azo et la forme hydrazo est élucidé par la localisation des OMs et les contributions constituant les transitions qui se diffèrent de l'un à l'autre. L'effet du solvant marque l'incrémentement des bandes d'absorption de la forme azo ainsi que celles de la forme hydrazo. La bande d'absorption maximale de la forme hydrazo est centrée à (439 nm) subit un déplacement de 27 nm vers le rouge si le solvant est l'Hexane. L'éthanol ou Le DMSO déplacent la band d'absorption de 61 nm [16]. La force de l'oscillateur de la forme hydrazo est augmentée de 0,470 à 0,599 dans l'Hexane, l'Éthanol et le DMSO l'amènent jusqu'à 0,780et0, 787a.u. La bande d'absorption maximale de la forme azo est centrée à 421 nm (Figure 5 et tableau 4) induit un déplacement jusqu'à 24 nm dans l'hexane, l'éthanol ou Le DMSO déplacent la bande d'absorption de 54 nm. La force de l'oscillateur de la forme azo diminue de 0,388 à 0,296 dans l'hexane, l'Éthanol et le DMSO l'augment jusqu'à 0,730 et 0,744 a.u

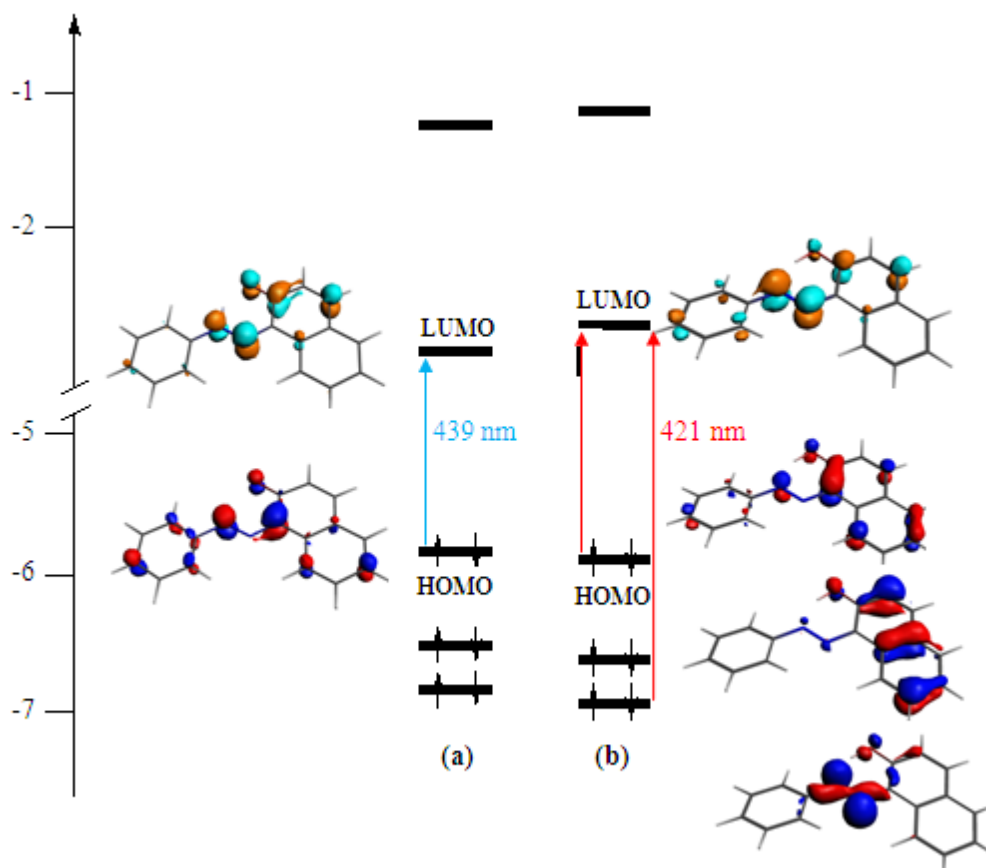


Figure4 : Représentation des orbitales moléculaires du colorant impliquées dans les transitions électroniques : (a) la forme hydrazo, (b) la forme azo.

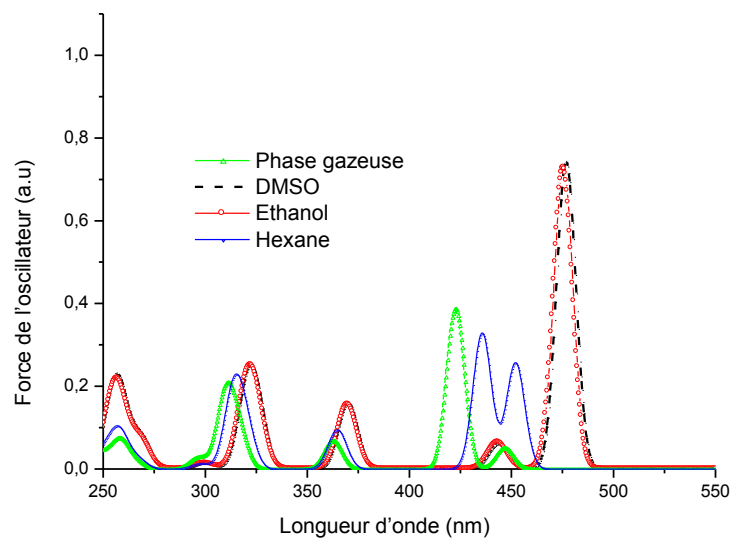


Figure 5 : Spectre électronique de la forme azo obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

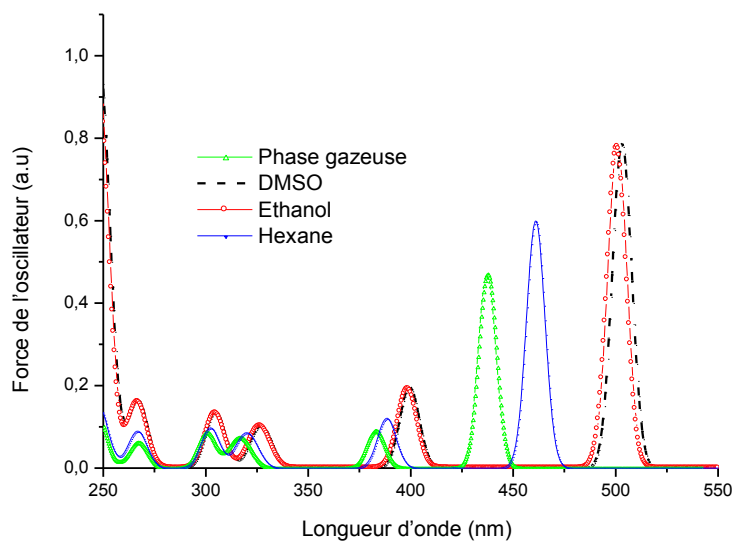


Figure 6 : Spectre électronique de la forme hydrizo obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

III-2-Les transitions de la molécule substituée

Le spectre électronique de l'espèce substituée par Cl, NO₂ et NH₃ de la phase gazeuse (molécule isolée) manifeste un déplacement bathochrome (Tableau4) avec déplacement de l'onde d'absorption de l'espèce non substituée de 19, 17 et 33 nm, en accord avec un faible écart énergétique HOMO-LUMO, Nonobstant CF₃ montre un déplacement vers le bleu de 6 nm. En revanche La substitution par CH₃ ne provoque aucun changement énergétique comparativement aux autres substituants, justifie par une variation énergétique de ΔE (3.00 vs. 3.02 eV), ainsi que la force de l'oscillateur marque un changement (0.500 vs. 0.470 a.u).

Les spectres électroniques des substitutions *para*-Cl (Figure 9), *para*-NH₂ (Figure 10) et *para*-NO₂ (Figure 11) se caractérisent par un déplacement bathochrome des bandes principales comparativement aux spectres obtenus de ces molécules à la phase gazeuse. Les bands d'absorption obtenues pour CH₃ (Figure 7) et CF₃(Figure 8) dans les mêmes solvants sont de 23 nm pour l'Hexane (solvant non polaire), tandis que ceux obtenues dans l'Éthanol et le DMSO marque une incrémentation [17] de 64 nm pour CH₃ et 61nm pour CF₃.

La force de l'oscillateur est sur l'instar de l'absorption marquée d'une hausse de 0,165 ,0.336 et 0,342a.u pour CH₃ dans les solvants Hexane, Éthanol et DMSO respectivement. Une hausse de 0, 177, 0,355 et 0, 362 a.u pour CF₃ dans les solvants Hexane, Éthanol et DMSO respectivement. Reste à indiquer que la variation significative obtenue pour CF₃et CH₃ dans différents solvants est située dans la région à haute énergie (250 nm).

Le spectre électronique du *para*-Cl et du *para*-NH₂ présentent la même allure, mais le pic pour *para*-NH₂ est moins intense dans les solvants DMSO et dans l'éthanol pour la bande apparente à 250 nm, encore plus faible dans l'hexane. L'observation du spectre électronique du *para*-NO₂ montre la disparition de l'intensité à faible longueur d'onde et une forte intensité de la bande centrée à 536 nm qui est comparable à celle du *para*-NH₂ [18].

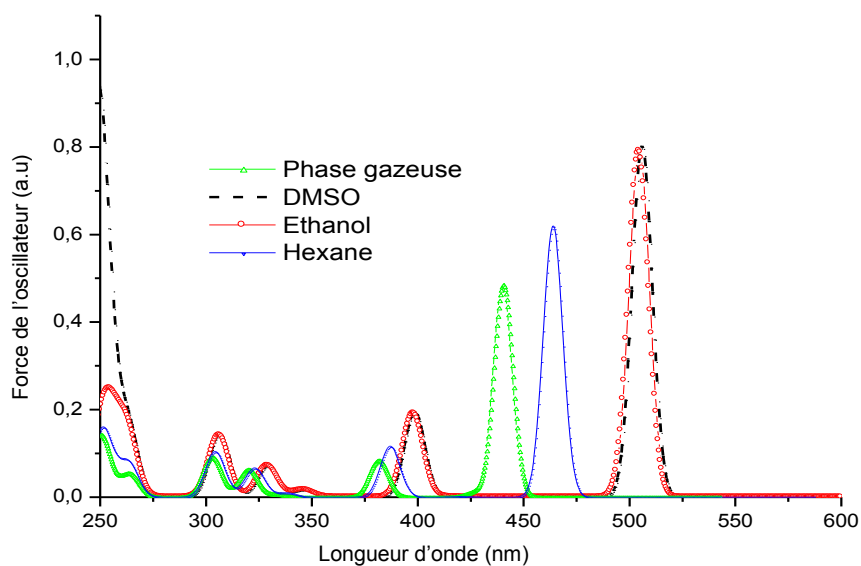


Figure 7 : Spectre électronique de l'isomère *para*_CH₃ en phase gazeuse et dans différents solvants.

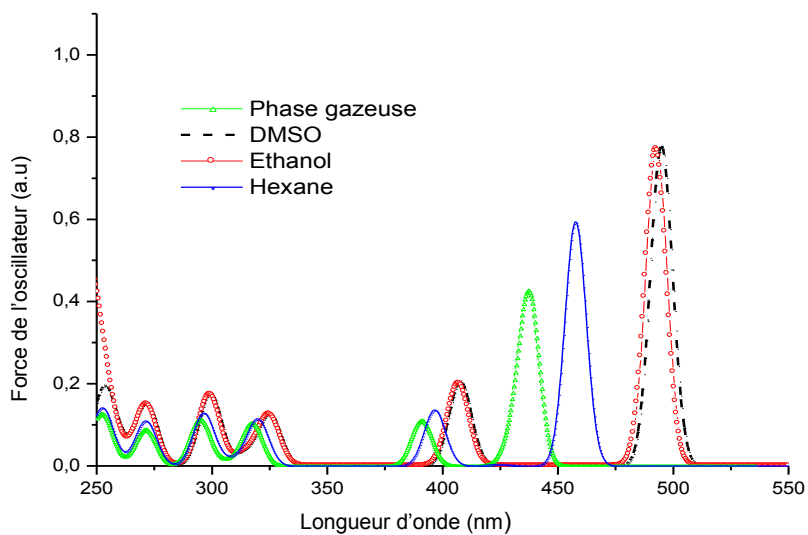


Figure 8: Spectre électronique de l'isomère *para*_CF₃ obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

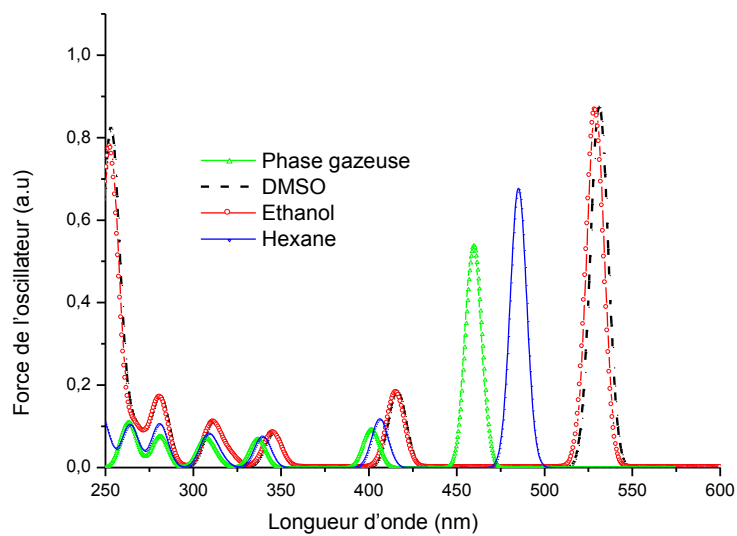


Figure 9 : Spectre électronique de l'isomère *para*_Cl obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

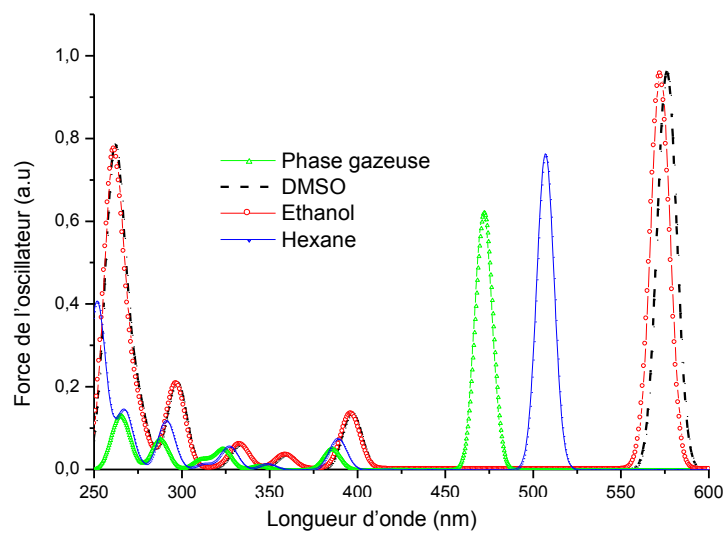


Figure 10 : spectre électronique de l'isomère *para*_NH₂ obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

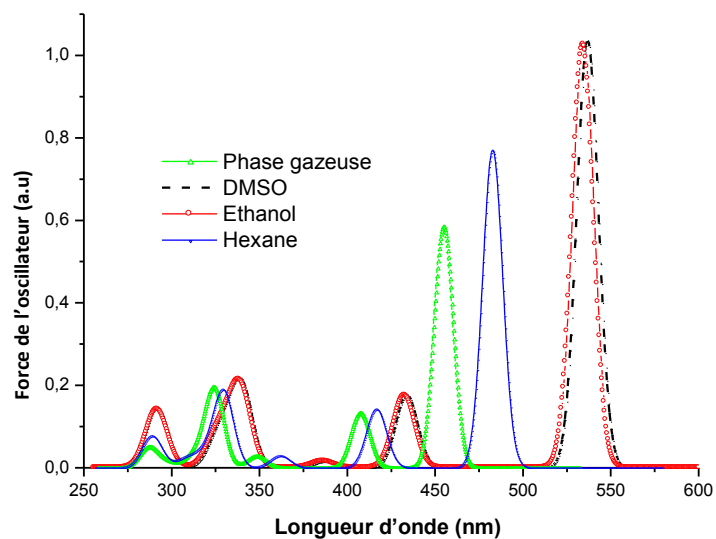


Figure 11 : Spectre électronique de l'isomère *para*_NO₂ obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

Tableau4 :L'énergie HOMO-LUMO en eV, l'énergie du gap ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) et les longueurs d'onde d'absorption Obtenues en cas des molécules isolé ainsi que dans différent solvants

	Hydrazo		Azo		CH ₃		CF ₃		Cl		NO ₂		NH ₂	
	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}
Gas phase	-2,75	-5,77	-2,64	-5,83	-2,64	-5,64	-3,05	-6,10	-2,91	-5,89	-3,29	-6,34	-2,58	-5,33
ΔE	3,02		3,19		3,00		3,05		2,98		2,95		2,77	
λ _{max}	439 (0,470)		429 (0,388)		438 (0,500)		433 (0,417)		458 (0,540)		456 (0,586)		472 (0,622)	
Hexane	-2,79	-5,86	-2,68	-5,86	-2,73	-5,69	-3,01	-6,02	-3,00	-5,87	-3,33	-6,25	-2,64	-5,36
ΔE	3,02		3,12		2,96		3,01		2,87		2,78		2,68	
λ _{max}	466 (0,599)		445 (0,296)		461 (0,665)		456 (0,594)		485 (0,678)		485 (0,771)		506 (0,764)	
Ethanol	-2,87	-5,86	-2,75	-5,95	-2,83	-5,77	-2,98	-6,01	-3,00	-5,87	-3,28	-6,13	-2,77	-5,43
ΔE	2,99		3,20		2,94		3,04		2,87		2,75		2,66	
λ _{max}	500 (0,780)		468 (0,730)		502 (0,836)		494 (0,772)		529 (0,867)		536 (1,027)		575 (0,956)	
DMSO	-2,89	-5,87	-2,76	-5,92	-2,84	-5,77	-2,98	-6,01	-3,00	-5,87	-3,29	-6,13	-2,78	-5,43
ΔE	2,98		3,16		2,93		3,04		2,87		2,74		2,65	
λ _{max}	500 (0,787)		475 (0,744)		502 (0,842)		494 (0,779)		529 (0,877)		536 (1,033)		575 (0,964)	

Conclusion:

Les calculs par la DFT/B3LYP montrent que la forme hydrazo est plus favorable que la forme azo. La substitution en position *ortho*(C12) demeure la moins favorable, tandis que la substitution *ortho*(C16) donne des isomères qui ne sont pas loin des plus stables *meta* et *para*.

Le calcul de la population renseigne d'avantage sur l'électro donation et la retro-donation des différents substituants.

Les transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ ont été obtenues par des calculs en méthode TD-DFT. Pour toutes les espèces calculées le pic majoritaire est attribué à la transition électronique HOMO-LUMO.

La solvation et la substitution par CH_3 et CF_3 de la forme Hydrazo n'est pas accompagnée par un changement notable et cela est en accord avec les paramètres géométriques inchangeables.

Les calculs du gap HOMO-LUMO et les spectres électroniques manifestent un effet bathochrome par rapport à la longueur d'onde avec diminution de l'énergie du gap HOMO-LUMO qui varie selon la séquence suivante : $\text{CF}_3 < \text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{NO}_2 < \text{NH}_2$. Les différentes substitutions en position *para* du cycle phénylique réduisent les gaps et par conséquent l'absorption correspond à des longueurs d'onde relativement longues. Les différents solvants sont des stabilisateurs importants d'énergies des HOMOs et des LUMOs. Le calcul de ΔE de la substitution par CF_3 dans la phase gazeuse n'est pas affecté par l'usage des solvants expliqué par le spectre électronique. L'énergie ΔE de la substitution par CH_3 subit une faible diminution en accord avec un faible déplacement vers le rouge des bandes d'absorption dans différents solvants. La plus petite valeur calculée du gap HOMO-LUMO ainsi que dans différents solvants correspond à l'espèce NH_2 comparativement aux valeurs obtenues des espèces substituées dans les mêmes solvants correspondant, cela est en accord avec les longueurs d'ondes les plus longues.

Le solvant aprotique (DMSO) et le solvant portique polaire (éthanol) agissent de la même façon sur les espèces substituées et non substituées, à part la petite déviation du force de l'oscillateur qui n'excède pas (0,014a.u).

Le pic obtenu à haute énergie est attribué à la transition électronique $\pi-\pi^*$ du cycle naphthyle et n'implique pas le groupe azoïque.

Références

- [1] M. Wang, K. Funabiki, M. Matsui, *Dyes and Pigments*, 57(1), 2003, 77-86.
- [2] A. Bamoniri, A. R. Pourali, R. S. M. R. Nazifi, *Chem. Soc. Ethiopia*. 27(3), 2013, 439-445.
- [3] M. Matsui, K. Shirai, N. Tanaka, K. Funaboki, H. Muramutsu, K. Shibata, Y. Abe, Y. Ohghomri, *J. Mat. Chem*, 9, 1999, 2755-2763.
- [4] Z. Heinrich. *color –syntheses, proprieties and application of organic dyes and pigments*, New York: Van Nostrand Reinhold: 1983
- [5] T. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 53, 1980, 498-501,
- [6] C. Dehari, Y. Matsunga, K. Tani, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 43(11), 1970, 3404-3409.
- [7] M. Snehalatha. N Sekar., V. S. Jayakumar, I. H. Joe, *Spectrochim. Acta, Part A*, 69(1), 2008, 82-90,
- [8] S. Ragnar, K. E. Maltrud, B. F. Pedersen, *Acta. Chem. Scand. A* 42, 1988, 493-499.
- [9] C-Y. Liu, V. Lynch, A. J. Bard, *Chem. Mater.*, 9, 1997, 943.
- [10] Greig. Chisholm., R. A. Kennedy, J. Teat, *Acta Cryst B* 56, 2000, 1046-1053,
- [11] Grainger. C. T, Mcconnell. J. F, *Acta Cryst B* 25, 1969, 1962-1970,
- [12] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bond*. Oxforde University Press. Inc, 1997
- [13] A. Benosmane, A. Mili, H. Bouguerria, A. el kader Bouchoul. *Acta Cryst.*, E69, 2013, o1021,
- [14] A. Whitaker., *Kristallogr. Z, Acta crystallo. sect. +b* 152, 1980, 227-238.
- [15] C. Toro, R. Passicr : *THE JOURNAL PHYSICAL CHEMISTRY A*, 115(7), 2011, 1186-1193,
- [16] L. Antonov., S. Stoyanov, T. Stoyanova, *Dyes and pigments.*, 27(2), 1995, 133-142,
- [17] A. Teimouri, A. Najafi, *Spectrochimica Acta Part A : molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 72(2), 2009, 369-377.
- [18] M. Lakhdar, Z. Bachir, *Canadian Journal of Chemistry*, 93(5), 2015, 509-517,

Chapitre 3 : Une autre série d'isomères est limite de l'équilibre azo/hydrazo

I-Introduction

A lumière des résultats obtenues au premier chapitre, une autre série des colorants mérite d'être étudiée, notamment l'étude de l'influence d'une fonction sur le cycle benzénique similaire à la fonction OH du cycle naphthalénique à afin d'augurer l'effet sur la stabilité énergétique et géométrique. Prévoir aussi l'influence d'hydrogène de la fonction hydroxyle du cycle phénylique sur l'hydrogène de la fonction hydroxyle du cycle naphthalénique.

L'effet d'un groupe encombré tel que le Tertio butyle afin de prédire la planéité de la molécule du colorant que de vient le gap HUMO-LUMO, la migration d'hydrogène de la fonction hydroxyle sur le cycle naphthalénique aura-t-elle lieu pour aboutir à un équilibre azo hydrazo[1-2].

Si le cycle benzénique porte deux fonction l'une est la fonction OH l'autre et le groupe tbut que dévoilent les calculs sur le plant énergétique et géométrique, sera-t-il L'isomère de la forme hydrazo le plus stable. Coïncident –ils les calculs avec l'isomère existant.

Les charges nettes de Millikan auront-elles un effet additif synergique ou antagoniste comparativement aux charges nettes des isomères de la même position des fonctions OH ou le tertio-butyle.

Les transitions électroniques vont-elles-être affectées par l'existence de deux substitutions sur le cycle phénylique.

Les isomères portants la fonction CN sont calculés, mais seul l'isomère *ortho*-CN de la forme Hydrazo existe, une telle fonction favorise quelle forme à l'état solide sera –t-il le produit existant.

Pour le clore ce chapitre, une fonction alcoolate et cétonique OCH_3 et COCH_3 qui sera comparée avec l'isomère *meta* COCH_3 existant.

Les transitions électroniques également les spectres des transitions dans différent solvants seront envisagés, à savoir un solvant portique polaire, un solvant polaire aprotique et solvant non polaire qui seront comparés aux spectres des transitions électroniques en phase gazeuse.

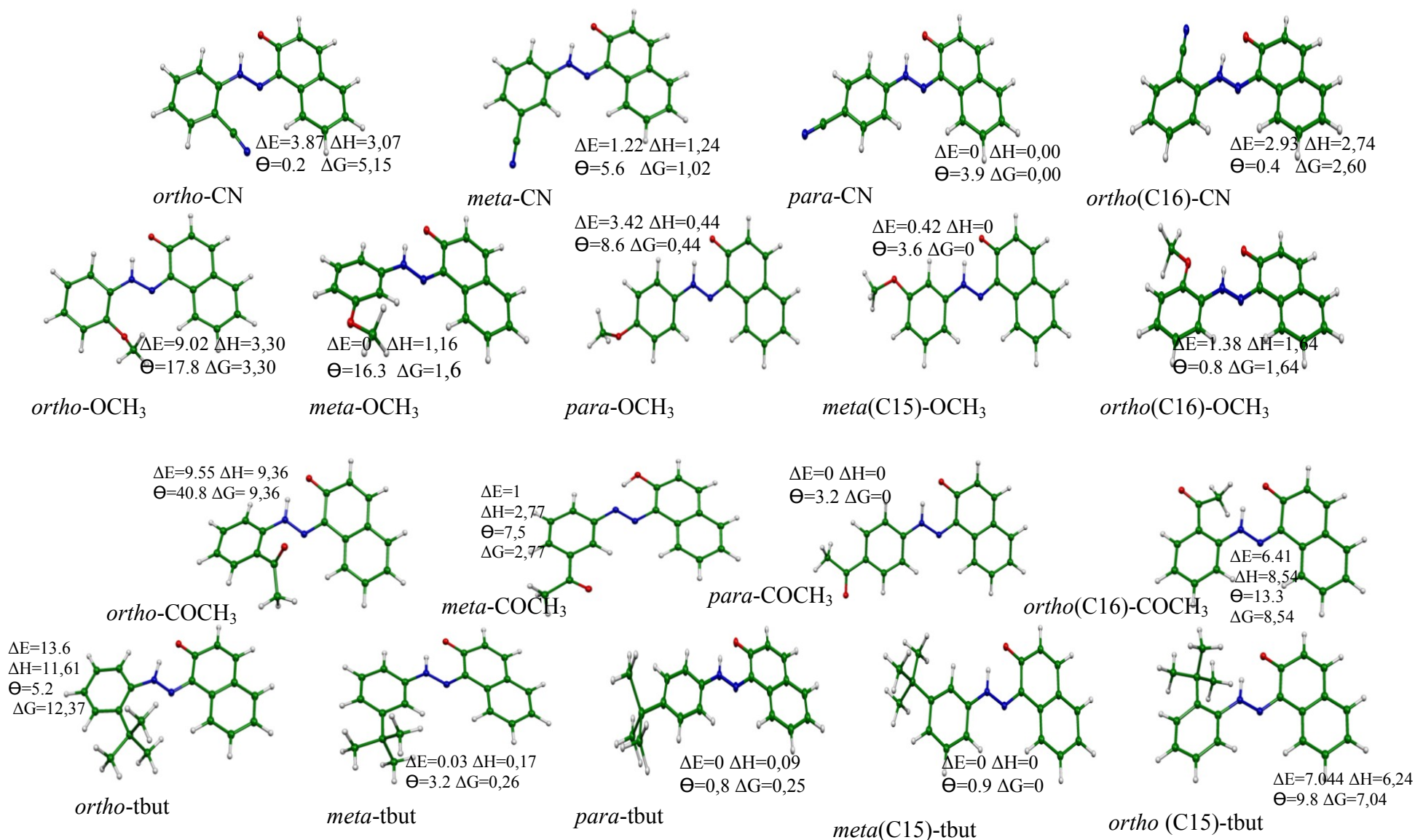


Figure 1 : Géométries optimisées pour les isomères CN, OCH₃, COCH₃ et tbut. les énergies relatives ΔE , ΔH , ΔG en kcal/mol, Θ représente l'angle de torsion C1C2C11C12

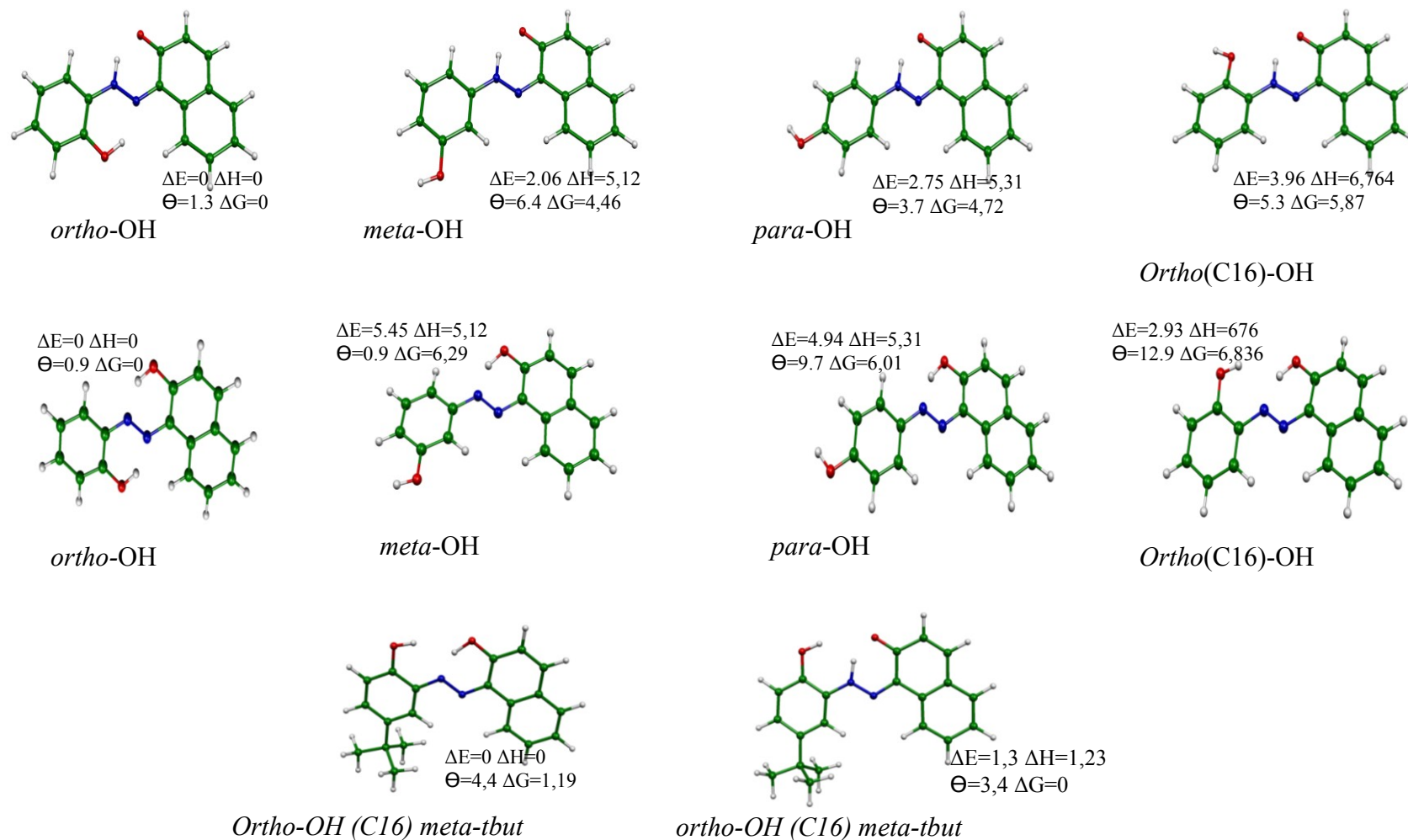


Figure 2 : Géométries optimisées pour les isomères OH forme azo, OH forme hydrazo, OHet tbut forme azo et hydrazo .les énergies relatives ΔE , ΔH , ΔG en kcal/mol, Θ représente l'angle de torsion C1C2C11C12

II-Structures optimisées

De point de vue énergétique la substitution par la fonction OH sur le cycle benzénique montre la stabilité de l'isomère OH-*ortho* de la forme azo, la fonction OH du cycle benzénique entrave l'émigration libre d'hydrogène de la fonction OH du cycle naphthalénique vers le pont azo car la distance OH(du cycle benzénique)..N(2) est égale à 2,259Å et OH (du cycle naphthalénique)..N(2) est égale à 1,669Å, la distance H●●●H entre les deux fonctions hydroxyles est de 2,123Å ce qui révèle une répulsion, cette situation favorise la forme azo(Figure1,Figure 2,Tableau1) [3-4].

L'isomère *ortho*-OH des deux formes sont les plus stables par rapport aux autres isomères et l'ordre de stabilité de la forme hydrazo suit la séquence :

Ortho- OH (0kcal/mol)> *meta*-OH (2,06)> *meta*(15)-OH (2,39)> *para*-OH (2,75)> *ortho*(C16)-OH (3,96)

. Une compétition entre l'isomère *meta*- OH et *meta*(C15)- OH est observée avec une différence énergétique de 0,33kcal/mol.

Les isomères de forme azo suivent la séquence énergétique :

ortho-OH (0kcal/mol)< *para*-OH (4,94)< *meta*-OH (5,45)< *meta*-OH (C15)(5,54)< *ortho*-OH(C16)(5,72)

Une compétition s'avère entre l'isomère *meta*- OH et *meta*(C15) - OH avec une différence énergétique de 0,09kcal /mol.

Pour l'isomère *ortho*(C16)-OH, Un rétrécissement est observé comparativement aux distances des liaisons du cycle naphthalénique et phénylique des deux formes de 0,0094Å et de 0,003Å respectivement. La distance N1-N2 est de 1,227Å de la forme azo et elle devient 1,302Å pour la forme hydrazo [5].

La charge nette de Mulliken, du phényle passe de 0,8497 pour la forme hydrazo à 0,886 du cycle de la forme azo. Le carbone portant la fonction OH de la forme hydrazo, a une charge nette de 0,3912, mais son homologue de la forme azo a une charge nette de 0,407 cela est due la migration du proton ce qui donne une fonction phénolique et cétonique.

La substitution par le tertio butyle favorise la stabilité d'isomère *meta*-tbut(C15) des

deux formes et les isomères de la forme azo sont les plus stables, avec une compétition entre les isomères *para*-tbut et *meta*-tbut dans les deux forme[4].

Pour la forme hydrazo l'écart énergétique obtenu pour l'isomère *para*-tbut est de 0,14kcal/mole et 0,3314kcal/mole par rapport à l'isomère *meta*-tbut. La forme azo a un écart énergétique d'isomère *para* de 0,11kcal/mole et de 0,03 par rapport à l'isomère *meta*-tbut.

La présence de la fonction OH, en position *ortho*(C16) qui est un accepteur et le groupe tbut, qui est un donneur situé en position *meta*, favorise la stabilité de la forme azo, avec un écart énergétique de 1,13kcal/mol calculé par rapport à la forme hydrazo.

L'analyse de la population de Mulliken donne une charge nette de 0,7832 du cycle benzénique et - 0,0420 pour le carbone (C13) lié au tbut et 0,399 pour carbone (C16) lié à la fonction OH.

La présence simultanée des deux fonctions a un effet énergétique stabilisateur comparativement à l'isomère portant une seule fonction[6].

La substitution par la méthoxy OCH₃ favorise la stabilité de la forme hydrazo vis-à-vis de la forme azo. L'isomère *meta*(C15) - OCH₃ de la forme hydrazo est le plus stable. L'isomère *meta*- OCH₃ s'éloigne du plus stable de 0,48kcal/mol.

L'isomère *meta* (C16)- OCH₃ est l'isomère le plus stable de la forme azo avec un éloignement de 0,1kcal/mol d'isomère *meta*-OCH₃ de la même forme.

L'isomère *meta*- OCH₃ est le plus stable de la série hydrazo avec écart énergétique de 0,42kcal/mol de l'isomère *meta*_(C15) et un écart de 0,02kcal/mol de l'isomère *ortho*-C15 ce qui montre une compétition. L'isomère *para*-C15 est le moins favorable avec un écart énergétique de 3,42 kcal/mol.

Les valeurs des distances calculées donnent 1,679 Å pour O-H et 1,034Å pour N-H. La distance de la liaison C-O est égale à 1,256 Å, la moyenne des distances des liaisons C-C du cycle benzénique a une valeur de 1,392Å ce qui laisse dire que la fonction n'a pas un effet notable sur la distance moyenne du benzène [7].

L'effet de la substitution par CN dévoile la stabilité de la forme hydrazo comparativement aux isomères de la même position de la forme azo [8]. Une compétition

vertigineuse entre l'isomère *para*-CN, *meta*-CN et *meta* (C15)-CN de la forme hydrazo ce qui témoignent les écarts énergétiques qui sont de 1,22 et 1,27 kcal/mol respectivement.

Les angles de torsions des molécules calculés pour les isomères de la forme azo montrent une convergence vers la planéité des isomères de substitution OH de la forme azo ainsi que les isomères de la forme hydrazo à l'exception de l'isomère *para*-OH et *ortho*-OH qui ont des angles de torsions supérieur à 9°.

Les isomères de la forme hydrazo *ortho*-OCH₃ et *meta*-OCH₃ adoptent des distorsions, l'isomère *ortho*-OCH₃ possède la plus grande valeur de Θ qui est égale à 17,8° et une valeur de 16,3 pour l'isomère *meta*-OCH₃. La plus petite valeur de Θ est celle de *ortho*(C15)-OCH₃ avec une valeur de 0,8°

Les isomères de la forme hydrazo *ortho*-COCH₃ sont presque plans, la plus grande valeur de l'angle de torsion est celle de l'isomère *ortho*-COCH₃ avec une valeur de 5,2°.

La plus petite valeur de Θ des isomères de substitution CN est égale à 0,2° pour l'isomère *ortho*-CN suivi de Θ de l'isomère *ortho*(C15)-CN avec une valeur de 0,4°, La plus grande valeur de Θ est celle de l'isomère *meta*-CN qui vaut 5,6° ainsi les molécules se convergent vers la planéité [9].

La substitution par COCH₃ marque la distorsion de l'isomère *ortho*-COCH₃ avec une valeur de 40,8° suivi de l'isomère *ortho*(C16)-COCH₃ avec une valeur de 13,3°. La plus petite valeur est celle de l'isomère *meta* (C15)-COCH₃ avec une valeur de 1,2°[10].

L'isomère *ortho*(C15)-OH et *meta* *ortho* de la forme azo sont distordus de 4,4° et ceux de la forme azo sont distordus de 3,4°, ce qui laisse dire que les molécules sont presque planes [11].

Tableau1 : Les distances calculées et les charges nettes de Mulliken

	<i>ortho</i> - OH(C16) (Hydrazo)	<i>ortho</i> - OH(C16) (Azo)	<i>meta</i> -COCH3 (Hydrazo)	<i>meta</i> - tbut(C15) (Hydrazo)	<i>orto</i> (C16)-CN (Hydrazo)	<i>meta</i> -OCH ₃ (Hydrazo)	<i>ortho</i> (C15)-OH- <i>meta</i> -tbut (Azo)
Distances des liaison (Å)							
C ₁ -C ₂	1,471	1,406	1,447(1,474)	1,469	1,48(1,465)	1,470	1,406(1,405)
C ₂ -C ₃	1,462	1,442	1,462(1,453)	1,46	1,465(1,457)	1,461	1,442(1,441)
C ₃ -C ₄	1,413	1,422	1,412(1,413)	1,414	1,412(1,412)	1,414	1,422(1,424)
C ₄ -C ₅	1,439	1,419	1,438(1,451)	1,438	1,441(1,440)	1,438	1,419(1,416)
C ₅ -C ₆	1,349	1,364	1,35(1,341)	1,35	1,348(1,333)	1,35	1,365(1,362)
C ₆ -C ₁	1,449	1,41	1,447(1,455)	1,448	1,449(1,440)	1,448	1,41(1,416)
C ₃ -C ₇	1,402	1,411	1,401(1,407)	1,403	1,4(1,396)	1,403	1,412(1,413)
C ₇ -C ₈	1,382	1,375	1,382(1,375)	1,381	1,383(1,378)	1,382	1,375(1,373)
C ₈ -C ₉	1,397	1,406	1,398(1,394)	1,399	1,397(1,389)	1,39	1,407(1,4)
C ₉ -C ₁₀	1,38	1,372	1,38(1,383)	1,38	1,381(1,368)	1,38	1,372(1,366)
C ₁₀ -C ₄	1,403	1,413	1,404(1,389)	1,404	1,402(1,398)	1,404	1,413(1,416)
C ₁ -O	1,252	1,338	1,255(1,25)	1,257	1,248(1,261)	1,256	1,34(1,34)
O-H	1,713	0,997	1,691(1,91)	1,979	1,704(1,85)	1,679	0,996(0,82)
N ₂ -H	1,032	1,669	1,034(0,86)	1,035	1,03(0,916)	1,035	1,661(1,82)
C ₂ -N ₁	1,321	1,377	1,319(1,324)	1,325	1,313(1,3263)	1,324	1,379(1,399)
N ₁ -N ₂	1,302	1,272	1,303(1,314)	1,299	1,312(1,3173)	1,3	1,272(1,288)
C ₁₁ -N ₂	1,395	1,404	1,397(1,407)	1,399	1,389(1,397)	1,399	1,404(1,402)
C ₁₁ -C ₁₂	1,394	1,403	1,392(1,382)	1,392	1,398(1,3903)	1,398	1,4(1,397)
C ₁₂ -C ₁₃	1,386	1,38	1,393(1,402)	1,386	1,382(1,374)	1,383	1,388(1,537)
C ₁₃ -C ₁₄	1,391	1,399	1,398(1,382)	1,389	1,395(1,386)	1,394	1,403(1,4)
C ₁₄ -C ₁₅	1,39	1,385	1,39(1,397)	1,401	1,382(1,376)	1,395	1,386(1,389)
C ₁₅ -C ₁₆	1,388	1,394	1,386(1,379)	1,392	1,4(1,387)	1,395	1,389(1,391)
C ₁₆ -C ₁₁	1,405	1,409	1,398(1,397)	1,399	1,41(1,40)	1,391	1,407(1,411)
moyenne C-C du cycle phényle	1,392	1,395	1,392(1,3898)	1,393	1,394(1,3857)	1,392	1,3955(1,3975)
moyenne C-C du cycle naphthyle	1,413	1,4036	1,411(1,4122)	1,4132	1,4107(1,4069)	1,412	1,4039(1,4029)
Charges nette de Mulliken							
Phenyl e	0,8597	0,886	0,5954	0,4909	0,6295	0,803	0,7832
C lié à la fonction	0,3912	0,4074	-0,0285	-0,0288	-0,0203	0,3399	-0,0420(C13) 0,399(C16)

III-Les transitions électroniques

La bande d'adsorption maximale d'isomère *ortho-OH(C16)* (Figure 4) de la forme Azo calculée en phase gazeuse est centrée à 449 nm (Tableau2) correspondant à la transition électronique établit entre la HOMO et la LUMO[12] qui représente la combinaison de deux transitions, (69a-70a) avec un pourcentage de 70,5% et (66a-70a) avec un pourcentage de 25.5% avec une force de l'oscillateur modéré de 0,364 . Cette bande est due à deux types de transitions.

La première transition s'établit entre le système π benzénique, naphthalénique, le doublet libre du Nitrogène et les doublets des deux fonctions OH liée soit au cycle benzénique ou naphthalénique et le système π^* du pont azo et π^*_{CO} du cycle naphthalénique [13].

La deuxième transition est de puis le système π du pont azo, le doublet libre soit d'azote du pont azo[14], ou d'oxygène lié au cycle benzénique vers le système (LUMO (a70)).

La deuxième bande est centrée à 448 qui représente la combinaison de deux transitions électroniques (66a-70a (70.9%)) et (69a-70a (26.7%)) avec une force de l'oscillateur de 0,163a.u.

La bande d'absorption maximale subit un déplacement vers le rouge de 54 nm dans le DMSO 52 nm dans l'éthanol et 19 nm dans l'héxane. La force de l'oscillateur est marquée par une élévation de 0,493a.u en DMSO, 0,360a.u pour l'éthanol et 0,24a.u en hexane.

La bande centrée à 425 nm avec une force de l'oscillateur de 0,161a.u, subit un effet bathochrome et Hyperchrome.

Deux bandes se situent dans le domaine visible obtenues pour l'isomère *ortho-(C16)_OH* de la forme hydrazo(Figure 5) sont à l'instar des transitions de la forme azo, mais avec des contributions différentes. La bande d'absorption maximale est centrée à 446 nm, représentant deux transitions, a69-a70 d'un pourcentage de composition de 93,5% et la transition 67a-70a d'un pourcentage de composition de 5% avec une force de l'oscillateur de 0,470a.u. Cette bande est due à la transition électronique du cycle benzénique, naphthalénique, le doublet d'oxygène lié au benzène, le doublet d'oxygène lié

au naphthalène et le doublet libre d'azote du pont azo vers le système π^* du pont azo et π^*_{CO} et le cycle lié à l'oxygène ces transitions sont de type ($\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$) (schéma 1) [15].

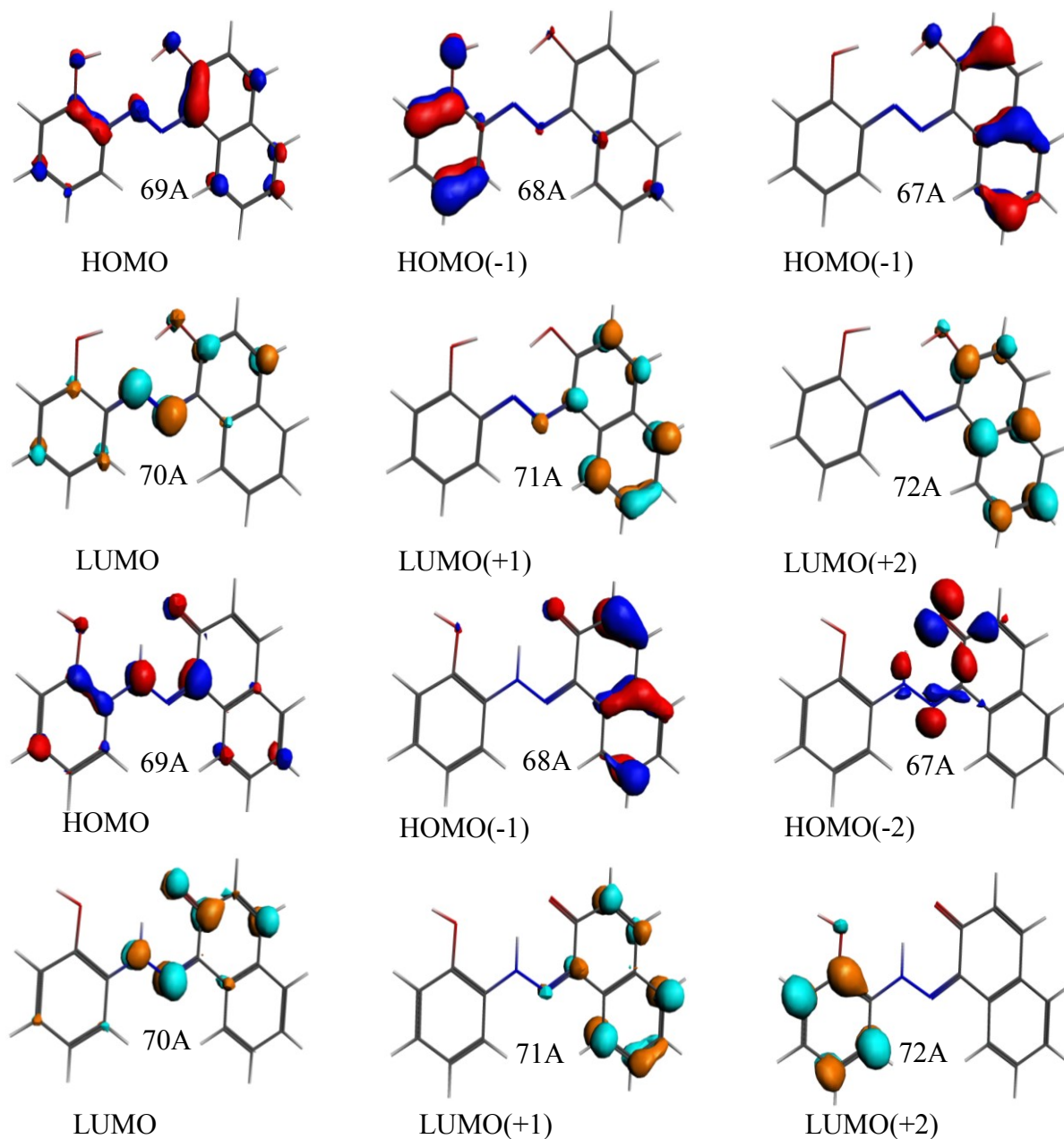


Schéma 1 : La représentation des orbitales moléculaires π de la forme azo et la forme hydrazo d'isomère *ortho*(C16)-OH du colorant. Les valeurs du contour sont $\pm 0.06(e/\text{bohr}^3)^{1/2}$

La figure 5 représente le spectre d'absorption d'isomère *ortho*-OCH₃. A première vue le déplacement vers le rouge de la bande maximale en phase gazeuse est observé, notamment en éthanol et en hexane avec l'ordre de déplacement suivant : 438 nm (phase gazeuse) <460(hexane) <498(éthanol) <500(DMSO), de même pour la force de l'oscillateur qui subit un effet hypochrome suivant l'ordre croissant : 0,451<0,742(éthanol) <0,749(DMSO) <0,579(hexane).

Le spectre d'absorption de l'isomère *ortho*(C16)-CN (figure 6) révèle un déplacement vers le rouge des deux bandes d'absorption situées dans le domaine du visible. La bande maximale centrée à 437 nm est due à deux transitions électroniques, la première transition 69a-72a avec un pourcentage de 65,8% et la transition 71a-72a avec un pourcentage de 32,4%. La solvataion favorise la dominance de la transition 71a-72a avec les pourcentages, (99,1%, DMSO), (99,2%,2 ethanol) et (98,9%, hexane). La force de l'oscillateur est haussée en dévoilant le classement 0,421 <0,553(Héxane) <0,738(Ethanol) <0,745(DMSO), mais pour les longueurs d'onde le classement 437 <458(hexane) <496(éthanol) <498(DMSO) est observé.

Le spectre d'absorption de l'isomère *meta*-COCH₃ en phase gazeuse possède une seule bande dans le domaine visible centrée à 438 nm. Cette bande est due aux transitions électroniques 76a-77a (87,3) et 74a-77a (10,4%). La solvataion favorise la dominance de la transition 76a -77a, (99,1%DMSO, Ethanol), (98,3% Hexane), toute fois en hexane la même dominance est gardée, mais avec un pourcentage de 98,3% pour la transition 76a-77a. La force de l'oscillateur est augmentée selon l'ordre 0,451 <0,579(hexane) <0,742(ethanol) <0,749(DMSO) néanmoins l'ordre 438 nm<460 (hexane) <498(ethanol) <500(DMSO) caractérise la longueur d'onde.

Le spectre d'adsorption (Figure 8) de l'isomère *meta*- tbut forme hydrazo à la phase gazeuse possède une bande maximale centrée à 455 nm, due à la transitions81a -82a de pourcentage 99,3%. Cette bande subit un déplacement vers le rouge sous L'effet de la solvataion et le classement est le suivant :455 nm<480(hexane) <522(ethanol) <525(DMSO) néanmoins la force de l'oscillateur donne le classement : 0,516<0,6(hexane) <0,793(ethanol)<0,799(DMSO).

La force de l'oscillateur est haussée notamment à 250 nm en éthanol et en DMSO pour atteindre 0,944 et 0,960 de puis 0,098 a.u, en hexane la force de l'oscillateur est de 0, 127a.u.

La figure 9 représente le spectre d'absorption d'isomère *ortho*(C16)-OH *meta*-tbut de la forme azo qui possède une bande maximale centrée à 448 nm cette bande est due à la transition électronique établit entre 85a-86a avec un pourcentage de 90,7% et une autre transition minoritaire 82a-86a (5,1%), la force de l'oscillateur est de 0,476a.u. La transition (85a-86a) est depuis π du système benzénique et naphthalénique le doublet libre de l'azote du pont azo, les deux doublets libres d'oxygènes vers π^* du pont azo et π^* CO lié au naphthalène[16-17].

Le déplacement de la bande située à 434 nm (0.048a.u) vers le rouge de 54 nm en DMSO, 52 nm en éthanol et de 49 nm en hexane est observé. La force de l'oscillateur est augmentée suivant le classement :

0,476(phase gazeuse) < 0,640(hexane) < 0,853(éthanol) < 0,863(DMSO).

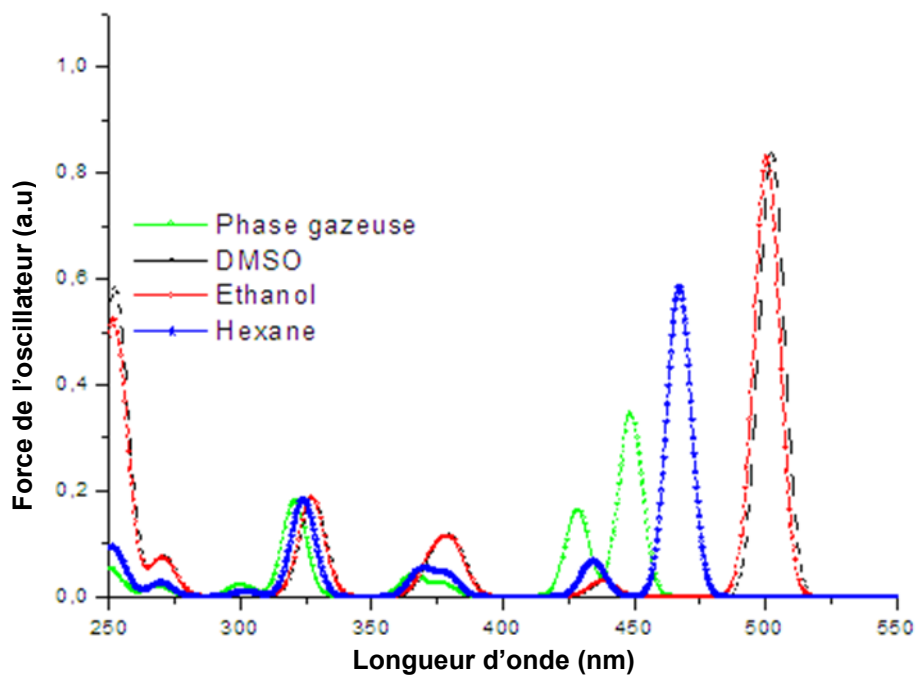


Figure 3: spectre électronique de l'isomère *ortho*(C16)-OH forme azo obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants. différents solvants..

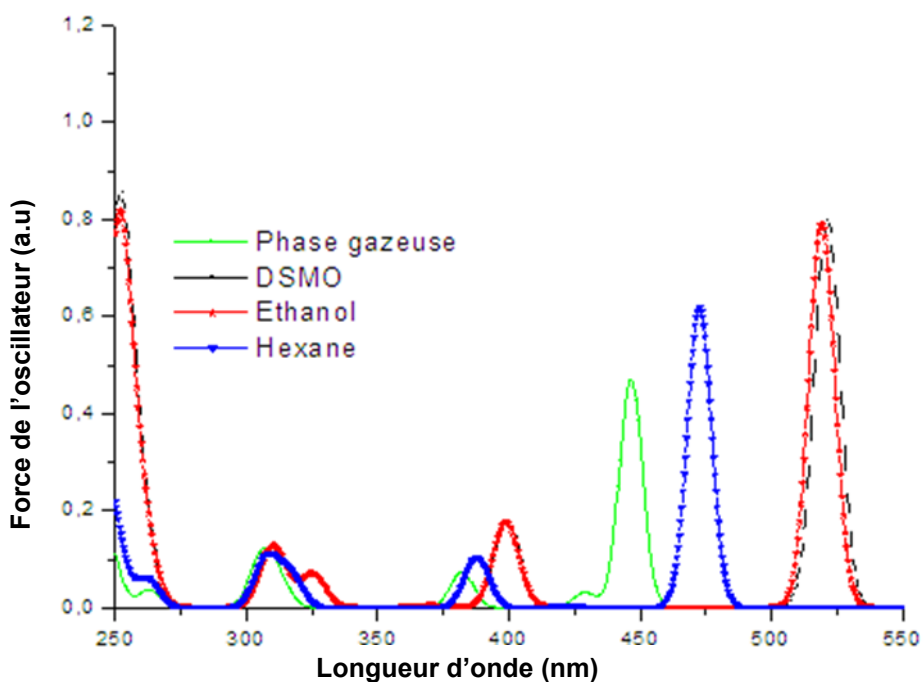


Figure 4: spectre électronique de l'isomère *ortho*(C16)-OH forme hydrazo obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

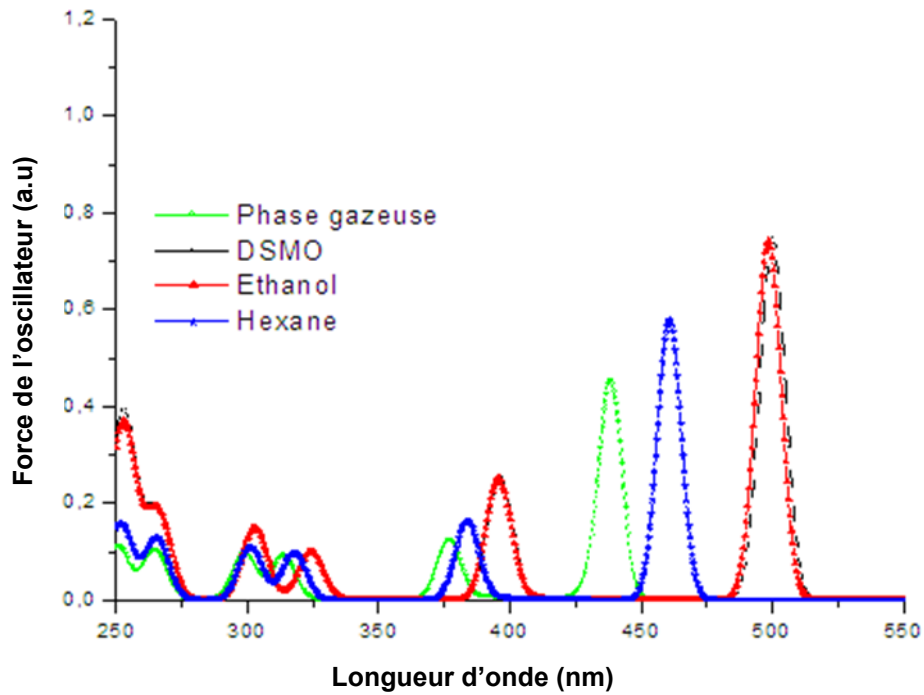


Figure 5: spectre électronique de l'isomère *meta*(C15)-OCH₃ forme Hydrazo obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

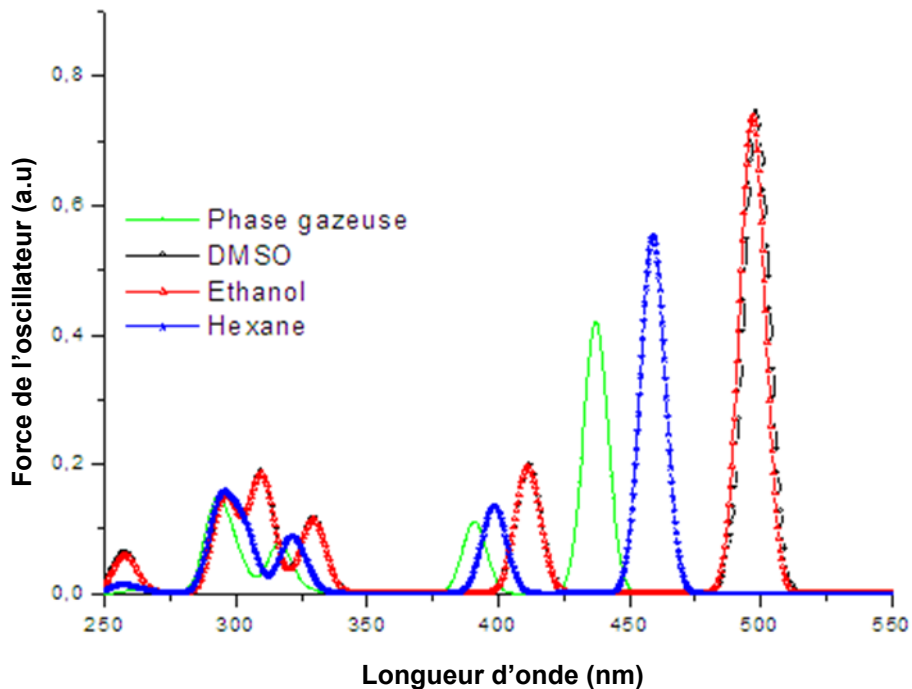


Figure 6 : Spectre électronique de l'isomère *ortho*(C16)-CN forme hydrazo obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants

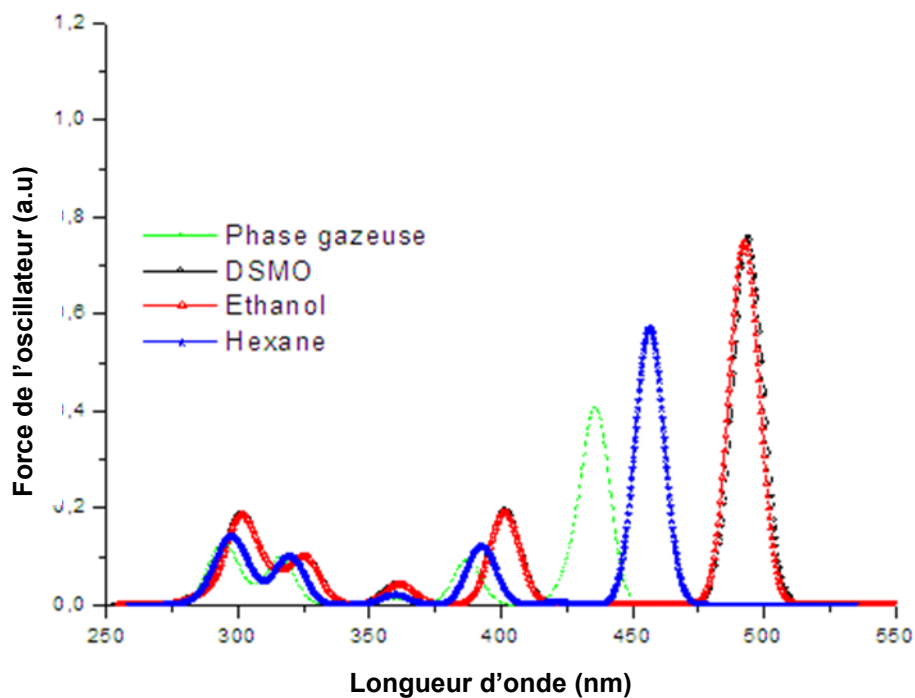


Figure 7: Spectre électronique de l'isomère *meta*(C15)-COCH₃ forme Hydrazo obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

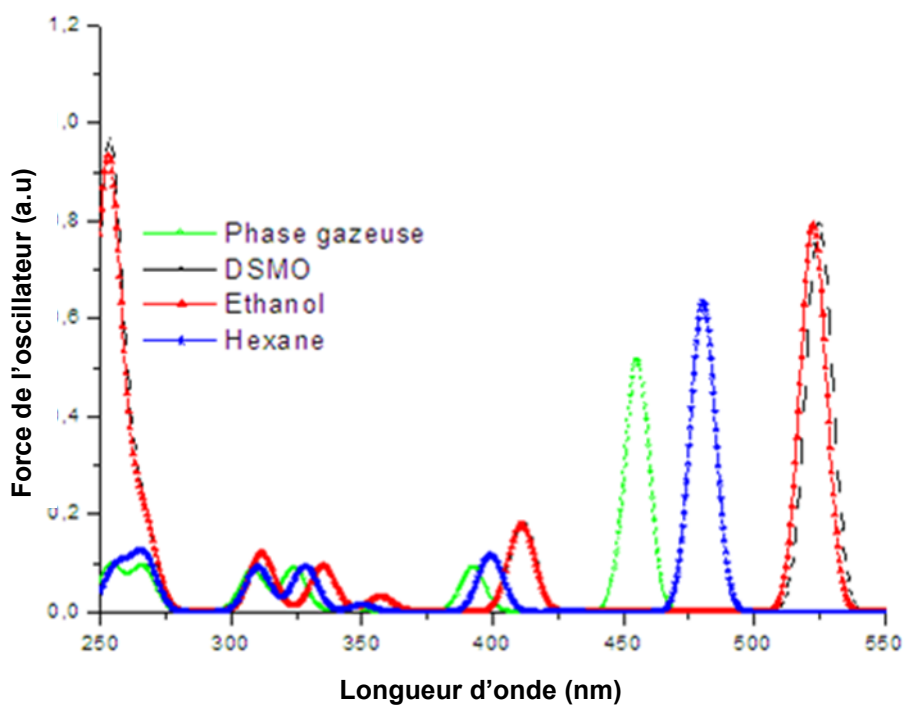


Figure 8 : Spectre électronique de l'isomère *meta*(C15)-tbut forme Hydrazo obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

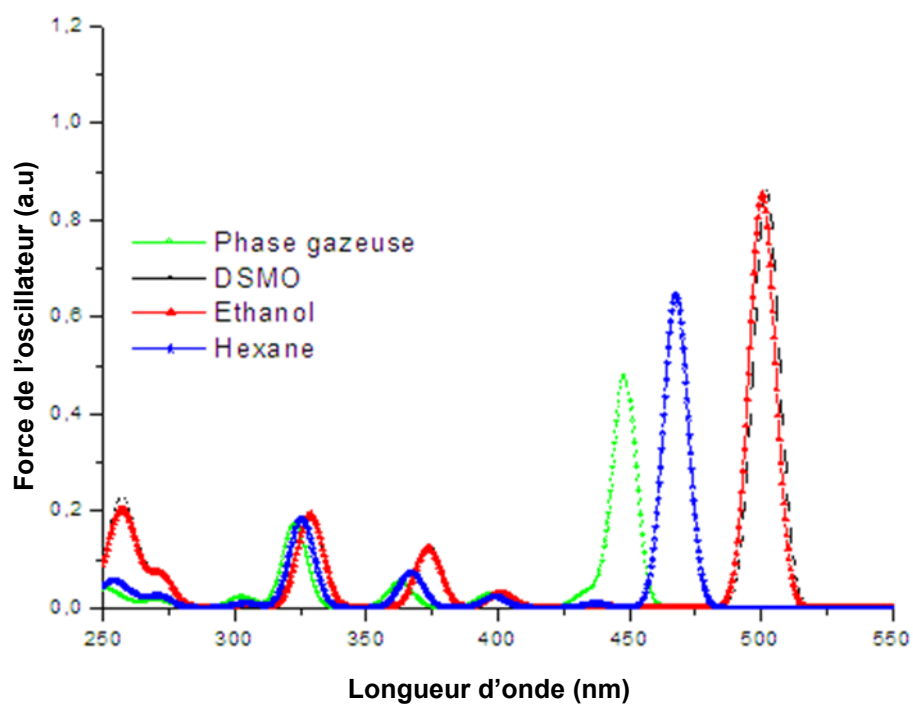


Figure9 : Spectre électronique de l'isomère *ortho*(C16)-OH*meta*-tbut forme azo obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

Tableau2 : Le gap les longueurs d'onde maximales des isomères calculés à la phase gazeuse et différents solvants entre parenthèses la force d'oscillateur

	<i>ortho</i> -OH(C16) (Hydrazo)		<i>ortho</i> -OH(C16) (Azo)		<i>meta</i> -COCH3 (Hydrazo)		<i>meta</i> -tbut(C15) (Hydrazo)		<i>ortho</i> (C16)-CN (Hydrazo)		<i>meta</i> -COH (Hydrazo)		<i>ortho</i> -OH(C16) <i>meta</i> - tbut (Azo)	
	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}
Phase gazeuse	-5,617	-2,645	-5,853	-2,803	-5,889	-2,825	-5,658	-2,780	-6,118	-3,049	-5,715	-2,684	-5,767	-2,729
ΔE	2,975		3,05		3,064		2,898		3,069		3,031		3,038	
λ_{max}	446(0,470)		448(0,346)		435 (0,399)		455 (0,516)		437 (0,421)		438(0,451)		448 (0,476)	
DMSO	-5,776	-2,855	-5,899	-2,837	-5,955	-2,916	-5,845	-2,965	-6,068	-3,034	-5,885	-2,877	-5,880	-2,832
ΔE	2,921		3,062		3,039		2,881		3,034		3,008		3,048	
λ_{max}	521(0,800)		502(0,839)		494(0,757)		525(0,799)		498(0,745)		500(0,749)		502(0,863)	
Ethanol	-5,768	-2,845	-5,895	-2,833	-5,950	-2,950	-5,838	-2,956	-6,066	-3,031	-5,879	-2,871	-5,873	-2,824
ΔE	2,923		3,063		3,000		2,882		3,035		3,008		3,049	
λ_{max}	519(0,792)		500(0,830)		492(0,749)		522(0,793)		496(0,738)		498(0,742)		500(0,853)	
Hexane	-5,673	-2,718	-5,863	-2,807	-5,907	-2,850	-5,730	-2,837	-6,091	-3,031	-5,777	-2,753	-5,807	-2,763
ΔE	2,955		3,056		3,057		2,893		3,06		3,017		30,44	
λ_{max}	472(0,619)		467(0,586)		456(0,572)		480(0,635)		458(0,553)		460(0,579)		497(0,6407)	

Conclusion :

Un rétrécissement ou une élongation est observé lors de la comparaison des distances calculées avec les distances des produits existants.

Aucun des isomères calculés révèle une parfaite planéité.

La présence de la fonction hydroxyle à la position *ortho* (C16) favorise la forme azo avec une stabilité prioritaire des isomères (*ortho*) des deux formes.

Les isomères de la forme azo-OH demeurent les plus stables par rapports aux congénères hydrazo.

Une compétition s'avère entre les isomères *meta* et *meta*(C15) des deux formes.

Les transitions (*ortho*(C16)-OH) 69a-70a est d'un pourcentage de 70,5% et 66a-70a d'un pourcentage de 25% à la phase gazeuse, dans les solvants la première transition devient majoritaire d'avantage au détriment de la deuxième.

L'effet bathochrome est tangible avec une hausse de la force d'oscillateur. l'effet de la solvation est marqué par une augmentation remarquable de la bande centrée à 250 nm pour DMSO et l'éthanol.

La présence d'tbut mène à la stabilité d'isomère *meta*-(C15)- tbut de la forme hydrazo. La transition 81a-82a prédomine. Le déplacement des bandes d'absorption témoigne l'effet bathochrome.

Les forces d'oscillation subissent une hausse et elle est vertigineuse à 250 nm pour L'éthanol et DMSO.

La présence simultanée de la fonction OH et tbut favorise d'avantage la stabilité d'isomère *ortho*-(C16) OH *meta* -tbut de la forme azo.

La transition 81a-82a (99,3%) prédomine à la phase gazeuse est ceci reste respecté pour les solvants et une augmentation de la force de l'oscillateur de la bande concentrée à 250 nm en éthanol et le DMSO, la hausse est atténuée comparativement aux isomères a fonction orpheline avec un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption.

La transition liée à la bande maximale est dépourvue de toute implication du tbut.

La compétition d'effet de solvation manifeste une convergence entre l'éthanol et le

DMSO sur l'ensemble d'isomères calculés est porte sur l'effet d'hexane la polarité des solvants a un effet significatif.

Le gap reste autour de 3eV, marque ainsi la stabilité des isomères calculés.

Références

- [1] T. Hihara, Y. Okada, Z. Morita, *dyes and Pigments*, 59(3), 2003, 201-222,.
- [2] H. Meghezzi., A. Boucekkine, *THEOCHEM*, 257(1-2), 1992, 175-180,.
- [3] X. D. Gong, Y. L. Lu, H. M. Xiao, K. Chang, *Int. J. Quant. Chem.* 79(1), 2000, 25-33.
- [4] B. H. Synthèse et structures de complexes de métaux de transition à ligands azoïques tinctoriaux. Thèse de doctorat, Soutenue le 25 juin 2014. Université Constantine 1.
- [5] L. Antonov, S. Stoyanov, T. Stoyanova, *Dyes and pigments.*, 27(2), 1995, 133-142,
- [6] H. Bouguerria, A. Mili, A. Benosmane, A. del Kader. Boucoul, *Acta Cryst.* E70.2014
- [7] W. Huang, *Dyes and Pigments*, 79(1), 2008, 69-75.
- [8] H. Bouguerria, M. A. Benaouida, S. Bouacida, A. del Kader. Boucoul. , *Acta Cryst.* E69. 2013
- [9] X. Zhao, Y. Liu, Lichuan. Z, Y. Li, M. Chen. Chen, *Journal of Luminescence.* 130(8), 2010, 1431-1436,
- [10] H. Bouguerria, Ali. Benaouida, M. A. Benouida, S. E. Bouaoud, AbdelKader. Boucoul, *Acta Cryst.* E69. 2014
- [11] C. Bustos, C. Sanchez, R. Martinez, R. Ugart, E. Schott, D. Mac-leod Carey, M. T. Garland, L. Espinoza, *Dyes and Pigments*, 74(3), 2003, 615-621.
- [12] V. Udayakumar, S. Periandy, M. Karabacak, S. Ramalingam, *Spectroscopica acta part A*, 83(1), 2001, 575-586.
- [13] K. K. Rrohatgi-Mukherjee, *FUNDAMENTALS OF PHOTOCHEMISTRY*, NEW AGE INTERNATIONAL (P) LIMITED, PUBLISHERS, 1978, p85
- [14] C. Toro, R. Passier, C. Diaz, T. Tuuttila, K. Rissanen, J. Huuskonen, F. E Hernandez, *J. Phys. Chem A*, 115, 2011, 1186-1193,.
- [15] D. A. Skoog, F. James. Holler, *PRINCIPES D'ANALYSE INSTRUMENTALE*, De boeck, 8 janvier 2003, p332
- [16] H. A. Dabbagh, A. Teimouri, A. N. Chermahini, M. Shahraki, *spectrochimica Acta Part A*, 69(2), 2008, 449-459,
- [17] D. Cowan, Ronald. L. D, *Elements Of Organic Photochemistry*, PLENUM PRESS, 1942, p15

Chapitre 4 : Le colorant comme ligand et la migration haptotrope

I-Introduction

Vu leurs compositions, les colorants offrent une possibilité de coordinence sur les hydrocarbures cycliques et le pont azo, cette variation correspond à la réorganisation ou à la migration haptotropique dans laquelle le fragment métallique ML_n est considéré comme le groupe mobile [1-6] en se déplaçant entre les cycles et de puis les cycles vers le pont azo et vis vers sa [7]. La migration haptotropique est liée aux interactions orbitales et le compte électronique, cette explication fut donnée en 1983 après une étude au moyen de la méthode semi-empirique Huckel étendue (EHT) [8].

Dans ce chapitre l'étude et la discussion des résultats des calculs de la coordinence du ligand 1-phenylazo-2-naphtol aux fragments $(CO)_3M$ ($M=Cr, Fe, Mn$) et CpM ($M=Co$)

Seront envisagées

II- Le colorant libre

II-1-Description des orbitales du colorant

Le schéma 1 représente la localisation des orbitales moléculaires du colorant (ligand). La HOMO est localisée principalement sur le cycle naphthalénique, avec une contribution considérable de l'atome d'oxygène, d'azote du pont azo. L'HOMO-1 est localisée sur le cycle naphthalénique avec une contribution de l'oxygène. L'HOMO-2 est localisée principalement sur le pont azo, une participation négligeable du cycle benzénique, naphthalénique et l'oxygène [9]. L'HOMO-3 est presque localisée équitablement sur le cycle benzénique et naphthalénique, avec une petite contribution d'azote. La HOMO-4 est localisée sur le cycle benzénique, la HOMO-6 est localisée sur le cycle naphthalénique, avec une participation de l'oxygène.

La LUMO est principalement localisée sur le pont azo et s'étend au benzène le cycle du naphthalène lié au pont azo et l'oxygène. La LUMO+1 est localisée principalement sur le cycle naphthalénique, avec une participation de l'azote du pont azo lié à ce cycle [10].

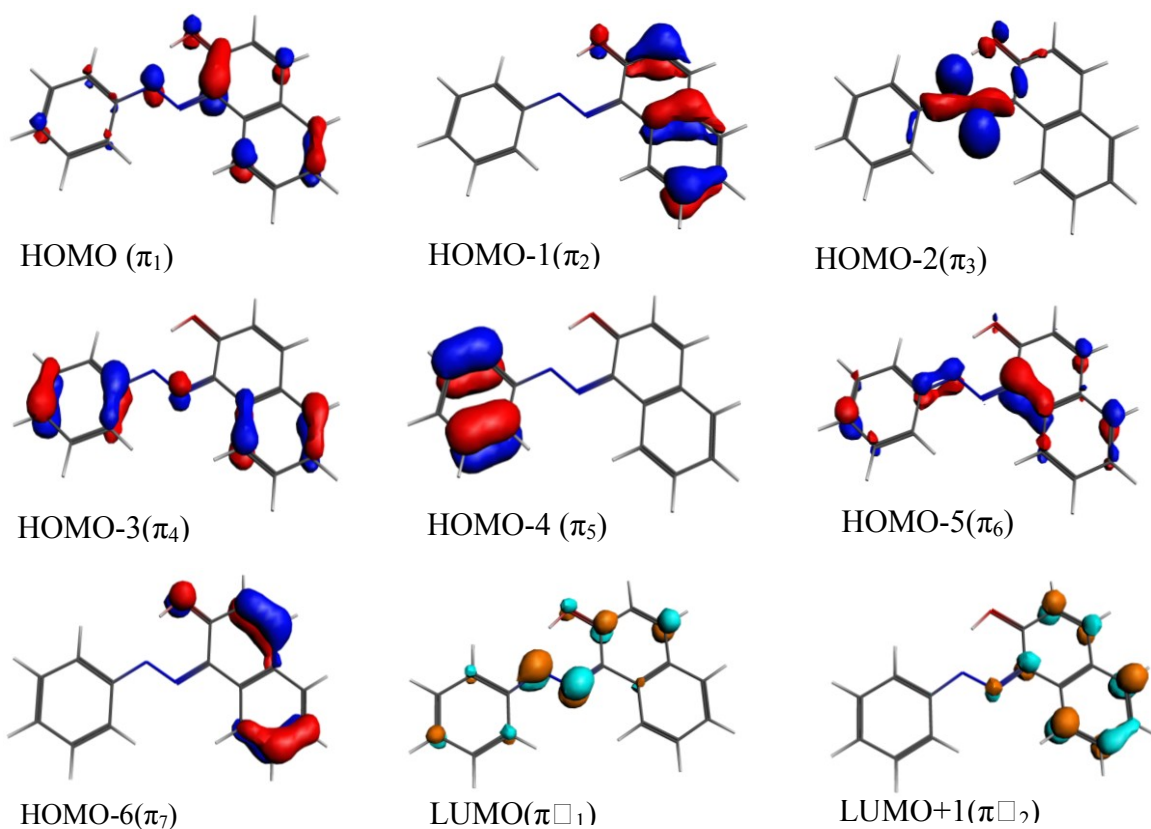


Schéma1 : La représentation des orbitales moléculaires π de la forme azo du colorant. Les valeurs du contour sont $\pm 0.06(e/\text{bohr}^3)^{1/2}$

III-Les complexes de type $\text{CO}_3\text{M}[\text{PhNaph}]_2$

La structure du colorant riche en électron laisse prédire des modes de coordination divers. De ce fait, les structures de type a,b, c et d (Schéma 2) peuvent être envisagées pour les complexes hypothétiques de formule générale $\text{L}_n\text{M}([\text{PhNaph}])[\text{L}_n=\text{CO}_3, \text{Cp}]$

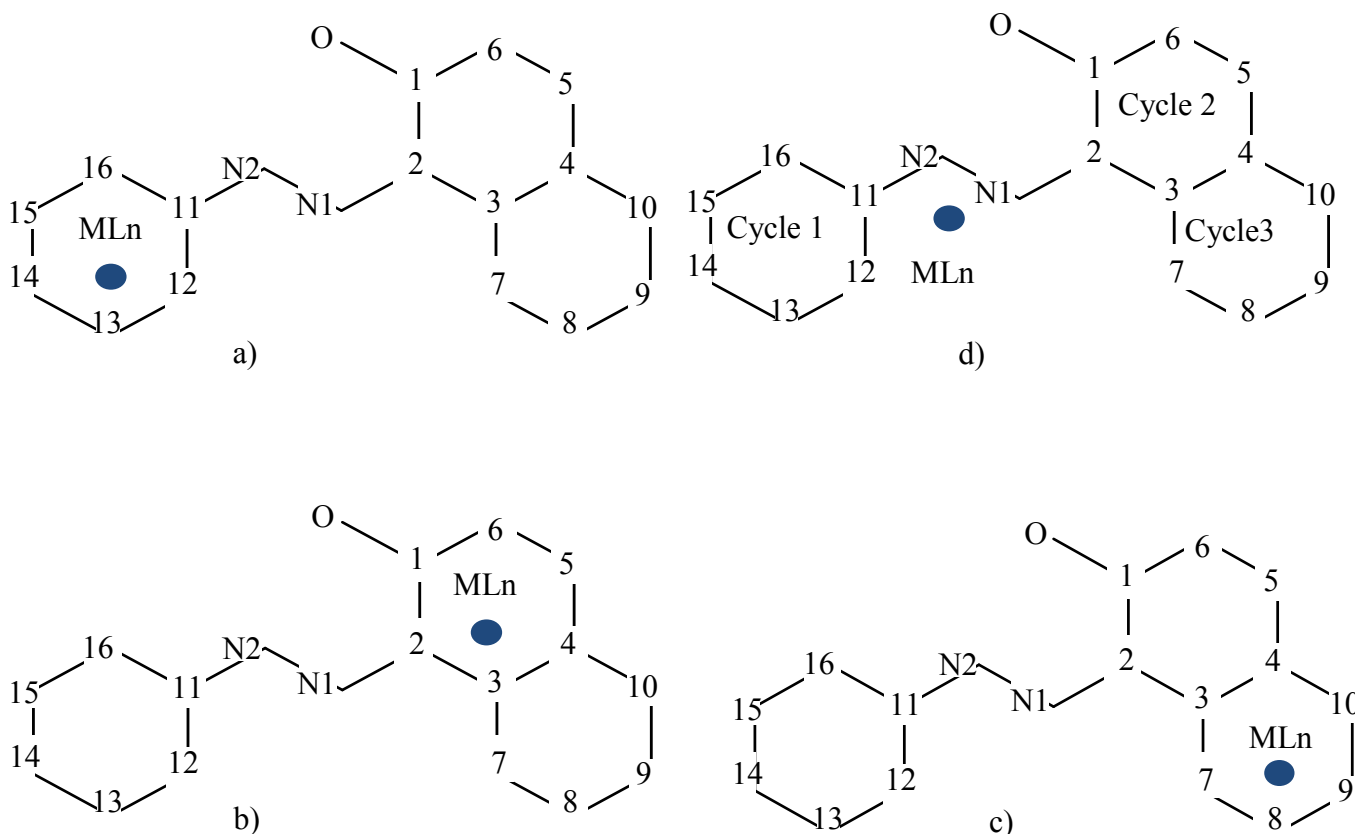


Schéma 2 : Projection des structures des complexes hypothétiques de formule $\text{L}_n\text{M}([\text{PhNaph}])$ [$\text{L}_n = \text{Cp}^-$, $(\text{CO})_3$] de type a), b), d) et c)

En effet, le ligand azo offre au fragment ML_n trois cycles différents et un pont azo comme site de coordination.

III-1-Les complexes $\text{CO}_3\text{Fe}([\text{PhNaph}])$ et $\text{CpCo}[\text{PhNaph}]$

Les structures optimisées, les données énergétiques et les distances interatomiques des complexes isoélectriques $\text{CO}_3\text{Fe}(\text{azo})$ et $\text{CpCo}(\text{azo})$ sont représentées respectivement sur la Figure 1 et dans le Tableau 1.

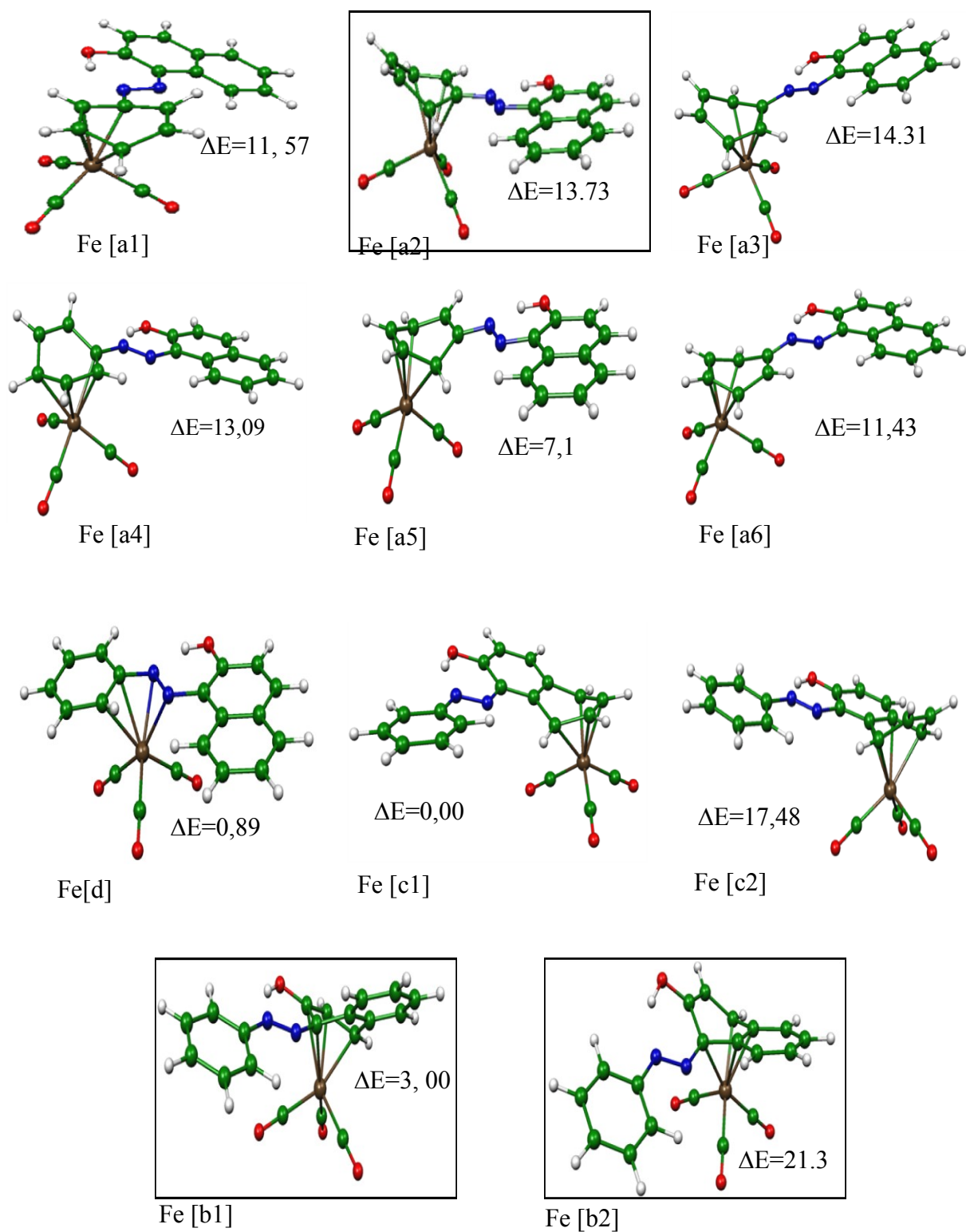


Figure 1: Géométries optimisées pour $\text{CO}_3\text{Fe}([\text{PhNaph}])$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol

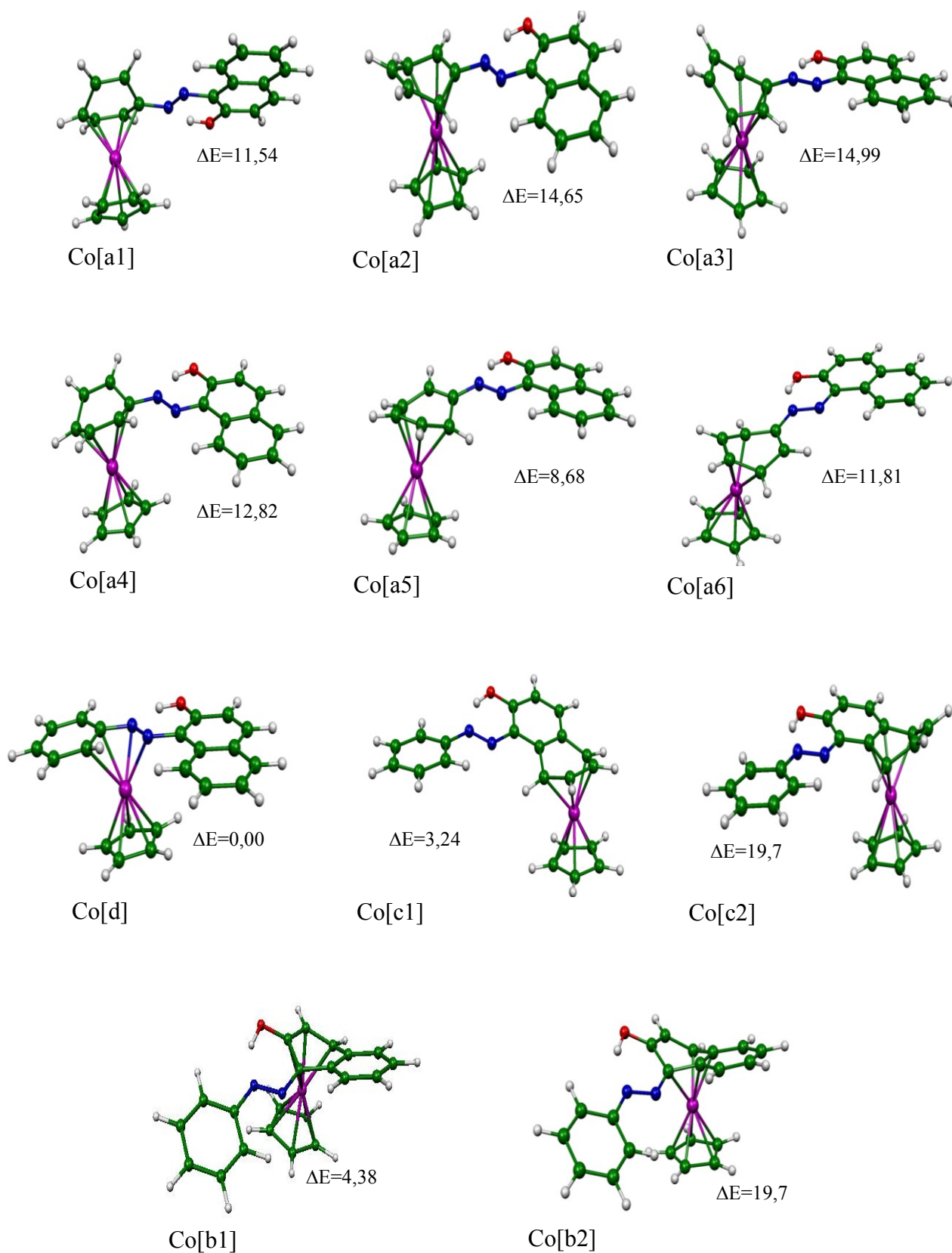


Figure 2: Géométries optimisées pour CpCo([PhNaph]). Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol

Les différentes capacités des liaisons des fragments CO_3M et CpM résultent de leurs orbitales frontières qui sont différentes. Ces orbitales ont des énergies et des formes différentes. Le colorant doit fournir 4 et 6 électrons π aux centres métalliques $\text{Fe}(3d^6)$, $\text{Co}(3d^7)$ et $\text{Cr}(3d^4)$ $\text{Mn}(3d^5)$ respectivement, pour que ces métaux satisfassent la règle des 18 électrons (EVM)[11].

Tandis que, l'optimisation de $\text{CO}_3\text{Fe}([\text{PhNaph}])$ et $\text{CO}_3\text{Co}([\text{PhNaph}])$ a été réalisée sans restriction de symétrie et conduit à deux modes de coordinations η^4 et $\mu^2-\eta^2$ donnant lieu ainsi à 22 espèces à 18 électrons.

Le modèle $\text{CO}_3\text{Fe}(\eta^4-[\text{PhNaph}])$ coordonné à l'extrémité du cycle naphthalénique est le modèle le plus stable, représentant un écart énergétique HOMO-LUMO de 2,791eV. La HOMO est constituée d'un pourcentage métallique de 38,66%, mais la LUMO est d'un pourcentage de 1,65 %. Le modèle $\text{CO}_3\text{Fe}(\eta^2-\mu^2-[\text{PhNaph}])$ s'éloigne de 0,89 kcal/mol du modèle le plus favorisé tandis que le modèle $\text{Fe}[c2]$ est moins stable de 17,78kcal/mol. Ainsi la migration haptotropique $\eta^4-\eta^4$ du fragment CO_3Fe de l'extrémité vers l'extrémité liée au cycle phénolique pourrait s'effectuer avec perte d'énergie. La migration haptotropique $\eta^4-(\eta^2-\mu^2)$ de puis le plus stable pourrait s'effectuer avec perte d'énergie (0.89kcal/mol). La migration haptotropique $(\eta^2-\mu^2)-\eta^4$ vers le cycle benzénique peut s'accomplir avec perte d'énergie [12].

L'écart énergétique HOMO-LUMO (Schéma3) des espèces calculées est supérieur à 2,3eV indique la stabilité de ces espèces. Les longueurs de liaisons Fe-C sont confinées entre 2,086 et 2,262Å^o montrent ainsi une forte interaction Fe-C de l'espèce $\text{Fe}[c1]$ des deux atomes médiaux, mais les distances 2,205-2,188Å^o des deux carbone d'extrémité montrent une faible interaction. Les deux distances N-M du modèle $\text{Fe}[d]$ sont 2,093 et 2,057Å^o[13], toutefois les deux distances C-M sont 2,173 et 2,313Å^o (Tableau2) montrant l'électro-attraction du fragment métal-carbonyle avec le pont azo.les distances N-N sont entre 1,263-2,093Å, cette variation est due à l'implication de la liaison π du pont azo, pour le reste des modèles le glissement du fragment métal carbonyle n'a pas pratiquement d'influence sur la distance de la liaison N-N.

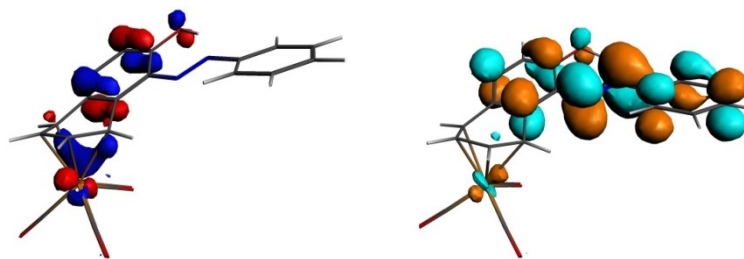


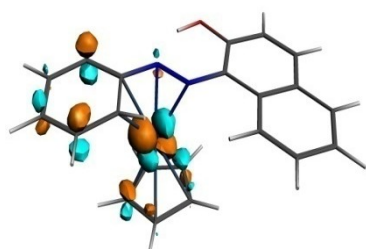
Schéma 3:a) HOMO et b) LUMO de Fe[d]. Les valeurs du contour sont $\pm 0.06(e/\text{bohr}^3)^{1/2}$

Le modèle $\text{CpCo}(\mu^2\text{-}\eta^2)(\text{PhNaph})$ est le plus stable avec un gap de 2,66 eV, présentant une HOMO localisée sur le métal avec un pourcentage de 18,41%. Le modèle Co[c1] manifeste une compétition avec un écart énergétique de 3,24 kcal/mol et un gap de 2,35 eV (Tableau 2).

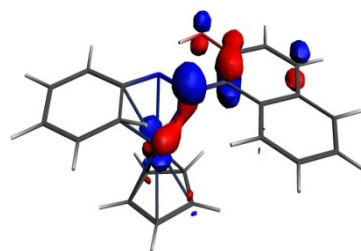
Le modèle Co[b2] est le moins favorable, situé à 22,17 kcal/mol plus haut que le minimum global avec un écart énergétique HOMO-LUMO (Schéma4) de 2,19 eV. Les modèles calculés où le fragment métallique est greffé au cycle benzénique révèlent une stabilité du modèle Co[a5]. Ainsi, la migration haptotropique $\eta^4\text{-}(\mu^2\text{-}\eta^2)$ à partir du cycle benzénique est accompagnée par un gain d'énergie, tandis que la migration haptotropique $(\mu^2\text{-}\eta^2)\text{-}\eta^4$ vers le cycle naphthalénique est accompagnée par une perte d'énergie.

Les longueurs M-C se trouvent dans l'intervalle 2,278-1,993Å, mais les deux distances de liaisons N-M du modèle Co[d] sont de 2,006 et 1,951Å ce qui montre un effet électro-attracteur.

La distance de la liaison, du pont azo s'étend de 1,266 à 2,093Å témoigne d'une variation liée à la position du fragment métallique. La distance de la liaison N-M du modèle Co[d] vaut 1,951Å. Les valeurs moyennes des distances C-C du cycle benzénique des modèles Co[a] sont influencées par la position du fragment métallique de 10Å, les distances moyennes des liaisons du cycle 3 sont figées. La moyenne des distances du cycle 1 du modèle Co[b1] est de 1,394Å témoignant d'un rétrécissement lié à une forte attraction du fragment métallique, néanmoins la moyenne des distances du modèle Co[b1] égale à 1,405Å témoigne d'une attraction atténuée due à l'éloignement de la fonction hydroxyle[15].



a)



b)

Schéma4 :a) HOMO et b) LUMO du modèle Co[d]. Les valeurs du contour sont $\pm 0.06(e/\text{bohr}^3)^{1/2}$

Tableau1 : Données calculées pour CO₃Fe[PhNaph] et CpCo[PhNaph] complexes du cycle 1.

Isomère	Fe[a1]	Fe[a2]	Fe[a3]	Fe[a4]	Fe[a5]	Fe[a6]	Co[a1]	Co[a2]	Co[a3]	Co[a4]	Co[a5]	Co[a6]
HOMO	-5,352	-5,476	-5,476	-5,357	-5,282	-5,191	-4,839	-4,791	-4,802	-4,778	-4,671	-4,613
LUMO	-2,754	-2,795	-2,836	-2,764	-2,71	-2,853	-2,365	-2,522	-2,522	-2,489	-2,445	-2,582
Gap (eV)	2,598	2,681	2,64	2,593	2,572	2,338	2,474	2,269	2,28	2,289	2,226	2,031
ΔE (kcal/mole)	11,57	13,73	14,31	13,09	7,1	11,43	11,54	14,65	14,99	12,82	8,64	11,81
Dis (A°)												
Cycle2	1,411	1,411	1,411	1,411	1,410	1,400	1,410	1,411	1,404	1,411	1,4115	1,412
Cycle3	1,4	1,399	1,399	1,354	1,399	1,399	1,400	1,4005	1,400	1,4005	1,4005	1,400
C ₂ -N ₁	1,378	1,377	1,378	1,38	1,377	1,372	1,387	1,382	1,383	1,383	1,379	1,379
N ₁ -N ₂	1,272	1,27	1,268	1,272	1,279	1,277	1,272	1,267	1,267	1,273	1,283	1,281
C ₁₁ -N ₂	1,401	1,411	1,411	1,407	1,379	1,389	1,397	1,409	1,407	1,4	1,378	1,381
C ₁ -O	1,338	1,334	1,335	1,335	1,338	1,337	1,342	1,338	1,338	1,339	1,339	1,337
O-H	1,001	1,002	1,002	1,005	1,003	1,006	1,005	1,004	1,006	1,007	1,005	1,011
H-N	1,663	1,653	1,653	1,637	1,651	1,639	1,64	1,648	1,636	1,638	1,643	1,611
C ₁₁ -M	2,316	2,103	2,112	2,262			2,141	2,002	1,999	2,157		
C ₁₂ -M		2,176	2,106	2,114	2,207			2,079	2,009	2,009	2,106	
C ₁₃ -M			2,229	2,101	2,099	2,247			2,123	2,006	2,011	2,137
C ₁₄ -M	2,199			2,216	2,095	2,101	2,1			2,104	2,008	2,008
C ₁₅ -M	2,085	2,24			2,235	2,105	2,003	2,14			2,153	2,011
C ₁₆ -M	2,121	2,107	2,202			2,214	2,003	2,011	2,079			2,099
angle(°)							2,141	2,002	1,999	2,157		
C ₁₁ -N ₂ -N ₁	115,8	115,2	115,4	116,9	115,9	117,4	173,8	115,7	115,8	117	115,9	117,8
C ₂ -N ₁ -N ₂	177,2	117,7	117,5	117,2	117,2	115,9	116,7	117,3	117	117,1	116,9	116,6
Angle de torsion												
C ₁ C ₂ C ₁₁ C ₁₆	216,1	44,1	218,1	209	334,9	308,4	355,6	177,4	341,4	347,7	353	371,8
C ₁₁ N ₂ N ₁ C ₂	175,3	175,9	177	180,1	184	185	181	181	181	179,9	174,4	3,7
N ₂ N ₁ C ₂ C ₁	352	356	356	3,9	4,7	1,1	3,4	22	1,2	0,1	355	0,4
N ₂ N ₁ C ₂ C ₃	175	178,7	178,4	184	183	178	183	182	180,3	181	178,2	2,0
N ₁ N ₂ C ₁₁ C ₁₆	184	198	194	204	184	166,5	173,8	176,3	168,6	170,2	179,4	3,0
N ₁ N ₂ C ₁₁ C ₁₂	339	9,9	15,5	359	6,2	353	14,9	351	344	10,9	353	1,0

Tableau2 : Données calculées pour CO₃Fe[PhNaph] et CpCo[PhNaph] griffés aux, cycle 1,cycle 2,cycle3 et le pont [PhNaph]

Isomère	Fe[b1]	Fe[b2]	Co[b1]	Co[b2]	Fe[c1]	Fe[c2]	Co[c1]	Co[c2]	Fe(d)	Co(d)
HOMO	-5,601	-5,155	-4,973	-4,638	-5,419	-6,138	-4,772	-4,714	-5,251	-4,879
LUMO	-2,785	-2,684	-2,525	-2,451	-2,628	-5,432	-2,423	-2,66	-2,493	-2,221
Gape(eV)	2,816	2,471	2,448	2,187	2,791	0,706	2,349	2,054	2,758	2,658
ΔE(kcal/mole)	3	21,56	4,37	22,17	0	17,48	3,24	19,7	0,89	0
Dista(A°)										
Cycle3	1,392	1,358	1,393	1,393	-	-	-	-	1,403	1,402
Cycle1	1,392	1,392	1,394	1,406	-	-	-	-	1,401	1,401
Cycle2	-	-	-	-	1,400	1,414	1,432	1,431	1,408	1,408
C ₂ -N ₁	1,394	1,39	1,385	1,379	1,38	1,378	1,382	1,372	1,406	1,406
N ₁ -N ₂	1,264	1,263	1,268	1,271	1,264	1,268	1,266	1,272	2,093	1,365
C ₁₁ -N ₂	1,41	1,41	1,411	1,409	1,41	1,407	1,41	1,4	2,173	1,394
C ₁ -O	1,339	1,348	1,346	1,349	1,343	1,333	1,345	1,333	1,358	1,356
O-H	0,999	0,987	0,998	0,991	0,997	1,008	0,998	1,01	0,986	0,989
H-N	1,713	1,771	1,716	1,750	1,682	1,634	1,675	1,624	1,772	1,709
C ₁ -M	2,181		2,055	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ -M	2,244	2,207	2,160	2,121	-	-	-	-	-	-
C ₃ -M	-	2,147	-	2,050	-	2,158	-	2,05	-	-
C ₄ -M	-	2,149	-	2,060	-	2,13	-	2,024	-	-
C ₅ -M	2,134	2,193	2,072	2,091	-	-	-	-	-	-
C ₆ -M	2,093	-	2,006	-	-	-	-	-	-	-
C ₇ -M	-	-	-	-	2,188	2,173	2,098	2,091	-	-
C ₈ -M	-	-	-	-	2,086	-	1,993	-	-	-
C ₉ -M	-	-	-	-	2,095		2,005	-	-	-
C ₁₀ -M	-	-	-	-	2,205	2,16	2,105	2,068	-	-
C ₁₁ -M	-	-	-	-	-	-	-	-	2,173	2,089
C ₁₂ -M	-	-	-	-	-	-	-	-	2,313	2,278
N ₁ -M	-	-	-	-	-	-	-	-	2,093	2,006
N ₂ -M	-	-	-	-	-	-	-	-	2,057	1,951
angle(°)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₁ -N ₂ -N ₁	116,8	117,2	64,4	115,6	116,2	116,8	116,3	116,3	111,2	110,7
C ₂ -N ₁ -N ₂	116,5	115,8	62,3	117	117	116,8	117,4	117,2	115,1	114,9
∠(°)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁ C ₂ C ₁₁ C ₁₆	12,6	252,1	46,5	259,2	349	175,9	14	8,2	25,4	3,8
C ₁₁ N ₂ N ₁ C ₂	184	182,1	1	182	178,1	180,2	182	181	176,4	179,6
N ₂ N ₁ C ₂ C ₁	1,4	353	21	357	356	360	2,7	2,4	356	6,8
N ₂ N ₁ C ₂ C ₃	205	199	1	198	176	182	183	181	179,4	7,5
N ₁ N ₂ C ₁₁ C ₁₆	188	185	9	190	164,1	185	192	186	182,4	179,8
N ₁ N ₂ C ₁₁ C ₁₂	205	5,5	8,6	10,6	343	184,3	14	6,4	7,6	352,4

III-2-Les modèles du type $\text{CO}_3\text{Cr}[\text{PhNaph}]$ et $\text{CpMn}[\text{PhNaph}]$

Les résultats des calculs des structures optimisées correspondant aux modèles de types $\text{CO}_3\text{Cr}[\text{PhNaph}]$ et $\text{CpMn}[\text{PhNaph}]$ sont regroupés dans la Figure 3 et le Tableau 3. Sept isomères à l'état singlet ayant des minimums énergétiques possédant 18-EVM de coordination η^6 et un modèle Mn avec 16 électrons de coordination $\eta^2-\mu^2$, ont été trouvés.

Les modèles $\text{CO}_3\text{Cr}(\eta^6\text{-}[\text{PhNaph}])$ et $\text{CpMn}(\eta^6\text{-}[\text{PhNaph}])$ coordonnés au cycle benzénique sont les modèles les plus stables comparativement aux autres modèles calculés de même type.

Le modèle Cr[b] est moins stable énergétiquement de 5,32 kcal/mol, mais le modèle Cr[c] montre une forte compétition avec un écart énergétique de 0,5 kcal/mol. Dans ce contexte la migration haptotropique $\eta^6\text{-}\eta^6$ peut avoir lieu accompagnée d'une faible énergie.

L'écart énergétique HOMO-LUMO de 2,54 eV calculé pour $\text{CO}_3\text{Cr}(\eta^6\text{-PhNaph})$ (Schéma5) dévoile une faible capacité d'électro-attraction du fragment métal-carbonyle. Les longueurs de la liaison Cr-C allant de 2,208 à 2,279Å marquent le glissement du fragment métallique vers les distances les plus courtes. Ainsi le fragment métallique du modèle Cr[b] se déplace vers la liaison C2-C3.

Le modèle $\text{CO}_3\text{Mn}(\eta^6\text{-PhNaph})$ (Mn[a]) est le plus stable calculé avec un écart énergétique HOMO-LUMO de 2,772 eV (Tableau3).

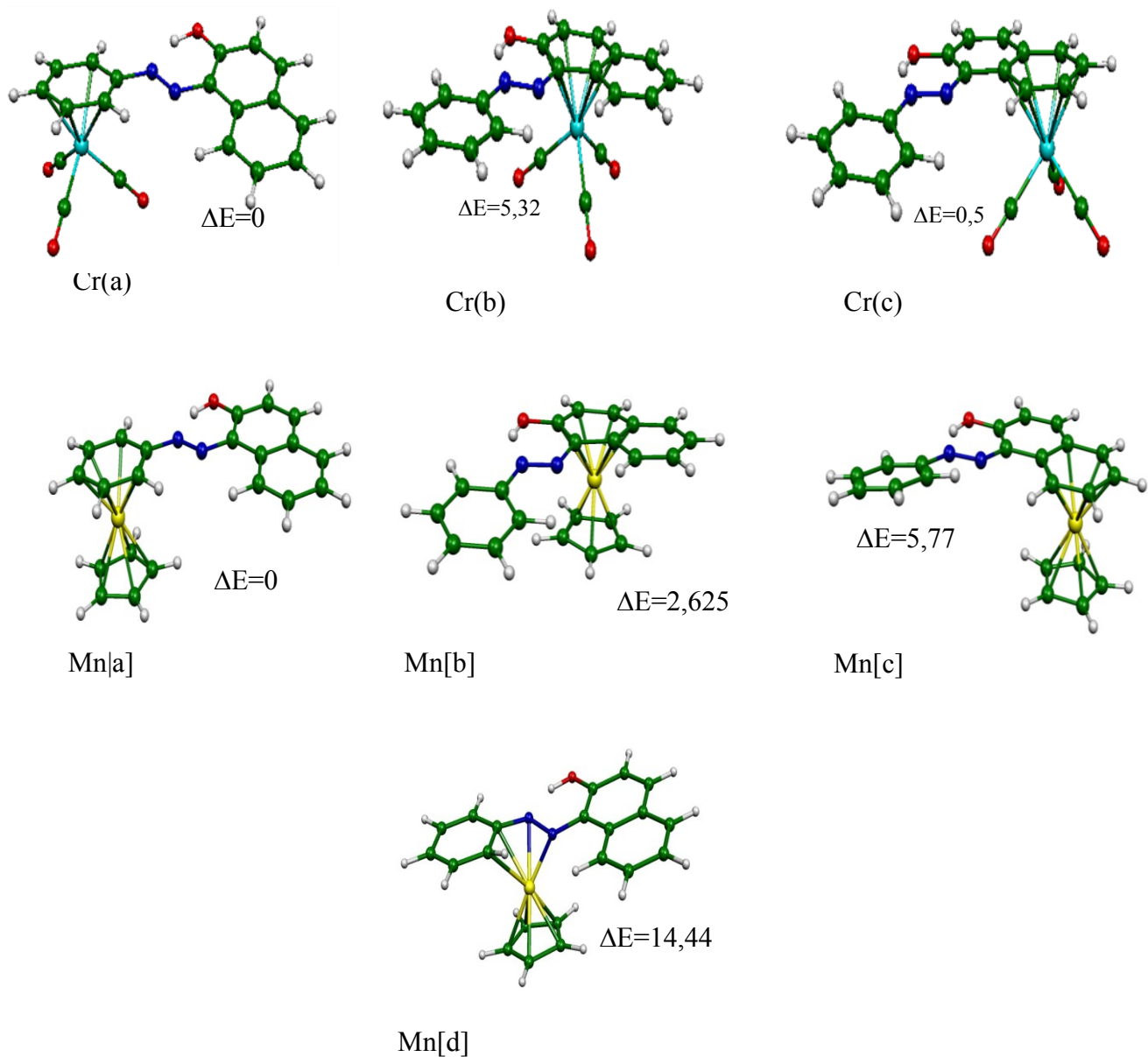


Figure3 : Géométries optimisées pour $\text{CO}_3\text{Cr}[\text{PhNaph}]$ et $\text{CpCo}[\text{PhNaph}]$. Les énergies relatives entre les isomères sont données en kcal/mol

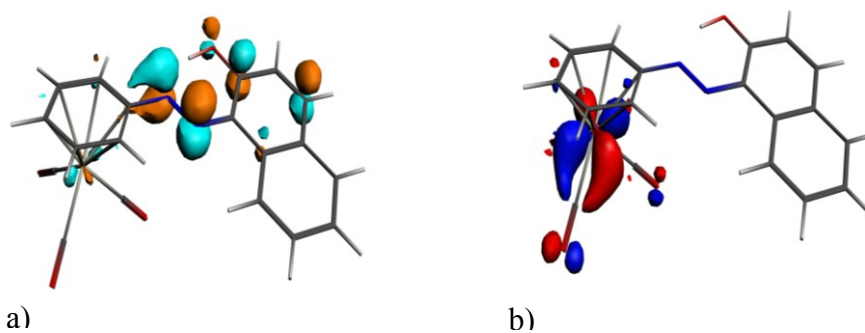


Schéma5 : a) HOMO et b) LUMO de Cr[a] Les valeurs du contour sont $\pm 0.06(\text{e}/\text{bohr}^3)^{1/2}$

Le modèle $\text{CO}_3\text{Cr}(\eta^6\text{-[PhNaph]})$ coordonné au cycle benzénique et le modèle le plus stable comparativement aux autres modèles calculés.

Le modèle Cr(b) est moins stable énergétiquement de 5,32 kcal/mol mais le modèle Cr(c) montre une forte compétition avec un écart énergétique de 0,5kcal/mol comparativement au modèle le plus stable. Dans ce contexte la migration haptotropique $\eta^6\text{-}\eta^6$ puisse avoir lieu accompagnée d'une faible énergie.

L'écart énergétique HOMO-LUMO (2,542eV) des modèles $\text{CO}_3\text{Cr}(\eta^6\text{-[PhNaph]})$ montre une faible capacité d'électro-attraction du fragment métal-carbonyle. Les longueurs de la liaison Cr-C, allant de 2,208 à 2,354 Å signifient que les interactions, entre le métal et les atomes du complexe sont très importantes pour les courtes distances, avec un glissement du fragment métallique. Pour le modèle Cr[b] la distance M-C allant de 2,354 (C1-Cr) à 2,208 Å (Cr-C5) et le glissement est vers la liaison C5 (0,086)-C6(0,031), les charge nette de Millikan donnent C2(-0,034),C3(-0,008),C4(-0,088)[16] cela justifie l'effet d'électro-attraction à savoir que la charge nette du Mulliken, du fragment métallique accepteur(CrCO_3) est -0,0549 mais celle du Cr est 0,1825.

L'écart énergétique HOMO-LUMO du modèle le plus stable énergétiquement, est égale à 2,542eV, la HOMO est localisée d'un pourcentage de 39,13% sur le métal, avec une faible contribution du benzène, cependant la LUMO est localisée principalement sur le pont azo et le cycle lié à la fonction hydroxyle, le métal est impliqué de 3% cette situation rend le métal donneur d'électrons. Les distances M-C allant de 2,279 à 2,241Å témoignant d'un glissement du fragment metal-carbonyl[17]. Les attractions sont très importantes avec les carbones et l'analyse de la population de Mulliken donne les charges nettes du C14 et C 13.

Pour les modèles $\text{CO}_3\text{Mn}(\eta^6\text{-PhNaph})$, le (Mn[a]) est obtenu en tant qu'un minimum global affichant un écart énergétique HOMO-LUMO de 2,77 eV, où la HOMO est localisée sur le métal avec un pourcentage de 42,17 %, par contre la LUMO (Figure 4-9) est localisée majoritairement sur le pont azo (43.49 %) et une faible contribution métallique (7,25%) et aussi une contribution du cycle lié à la fonction hydroxyle. Le modèle Mn[d] s'éloigne énergétiquement de 14,44 kcal/mol du modèle le plus stable, alors que le modèle Mn[b] s'éloigne de 10,8 kcal/mol et le modèle Mn[c] marque une différence de 5,8 kcal/mol. Les longueurs de liaisons C-M allant de 2,098 à 2,214 Å et les deux valeurs N-M sont de 1,854 et 2,056 Å révélant ainsi glissement du fragment.

L'analyse de la population de Mulliken pour le fragment métal carbonyle qui a une charge de 0,246, laisse dire que ce fragment est un donneur d'électron, les charges des carbones C11, C12, C13, C14, C15, C16 sont respectivement 0,062 ; 0,056 ; 0,101 ; 0,06 ; 0,062.

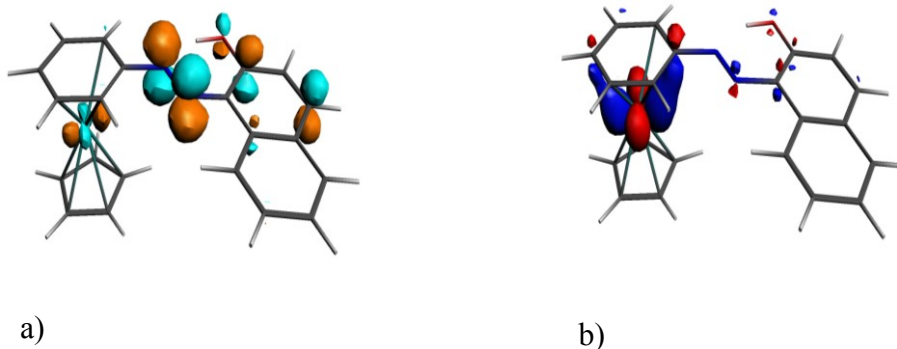


Schéma6 :a) LUMO et b) HOMO de Cr[a] c) HOMO et d) LUMO de Mn[a] ; Les valeurs du contour sont $\pm 0.06(e/\text{bohr}^3)^{1/2}$

Tableau3 : Données calculées pour les modèles des complexes CO₃Cr [PhNaph] et CpMn[PhNaph]

Isomère	Cr[b]	Cr [c]	Cr [a]	Mn[b]	Mn[c]	Mn[a]	Mn[d]
HOMO	-5,576	-5,495	-5,63	-5,017	-4,826	-5,125	-5,06
LUMO	-3	-3,044	-3,088	-2,392	-2,611	-2,433	-2,338
Gap(eV)	2,576	2,451	2,542	2,625	2,215	2,692	2,772
Energie(kcal/mole)	5,32	0,54	0	10,78	5,77	0	14,44
Distance de la liaison (Å°)							
Cycle1	1,391	1,392	1,409	1,393	1,392	1,414	1,402
Cycle2	1,425	1,412	1,367	1,428	1,418	1,410	1,403
Cycle3	1,403	1,416	1,399	1,405	1,422	1,399	1,399
C2-N1	1,386	1,378	1,37	1,383	1,369	1,385	1,398
N1-N2	1,265	1,268	1,272	1,267	1,275	1,269	1,373
C11-N2	1,407	1,408	1,409	1,409	1,406	1,404	1,337
C1-O	1,33	1,33	1,333	1,352	1,331	1,335	1,352
O-H	1,005	1,09	1,004	0,996	1,016	1,005	0,995
H-N	1,652	1,631	1,641	1,698	1,602	1,635	1,7
C1-M	2,354			2,178			
C2-M	2,335			2,128			
C3-M	2,362	2,369		2,201	2,171		
C4-M	2,334	2,345		2,214	2,152		
C5-M	2,208			2,092			
C6-M	2,274			2,141			
C10-M		2,236			2,108		
C9-M		2,252			2,126		
C8-M		2,242			2,112		
C7-M		2,271			2,112		
C11-M			2,273			2,108	2,195
C12-M			2,27			2,108	2,275
C13-M			2,242			2,124	
C14-M			2,261			2,126	
C15-M			2,244			2,123	
C16-M			2,279			2,112	
N1-M							1,854
N2-M							2,056
angle(°)							
C11-N2-N1	119	116,5	115,2	116,3	116,3	116,4	113,4
C2-N1-N2	117	117,1	117,8	117,2	117,4	117	18,1
Angle de torsion(°)							
C1C2C11C16	165,5	23,8	161,4	138,6	184,2	205,2	9,1
C11N2N1C2	181	117,2	183	178,6	181	178,2	353
N2N1C2C1	176,2	358	4,1	176,3	3,8	2	193
N2N1C2C3	359	179,4	182	355	182	183	171,5
N1N2C11C16	181	171,8	186	177,1	189	182	186
N1N2C11C12	1,3	351	7,5	357	9,7	358	359

IV-Les transitions électroniques

La figure 10 représente le spectre théorique des transitions électroniques du modèle Fe[C1], qui est caractérisée par cinq bandes d'absorption, une bande intense, une bande modérée elles absorbent à basse énergie et trois bandes à intensité faible ou chaque bande d'adsorption inclut deux transitions électroniques avec une majoritaire.

La bande centrée à 577 nm et celle centrée à 475 nm ont les mêmes transitions électroniques avec des pourcentages différents, de même pour la bande centrée à 439 nm et la bande centrée à 373 nm. L'effet de solvation est immédiatement marqué par l'effet bathochrome et l'effet hyperchrome, pratiquement le solvant DMSO a un effet similaire avec le solvant éthanol qui portent la bande d'absorption maximale de 373 nm (Tableau 5) et la force de l'oscillateur de 0,616 a.u en phase gazeuse vers une longueur d'onde de 414 nm et une force de l'oscillateur de 0,838 au, cette bande implique deux transitions la première 98a-100a avec un pourcentage de 72,6% et la seconde 97a (HOMO-2)-100a avec un pourcentage de 7,9%. L'orbitale 98a est formée d'un faible pourcentage métallique de 4,28%, le pourcentage métallique impliqué dans la formation de l'orbitale 97a (HOMO-2) est de 1,01%. L'orbitale 100a(LUMO) a un pourcentage métallique de 1,62%, alors le transfert de charge de ces deux transitions et de puis le métal et l'orbitale π du ligand vers l'orbitale π^* du ligand et D(M) du métal, elle est de type $D(M) + \pi(\text{ligand})\pi^* + D(M)$ (ligand MLLMCT (Metal ligand ligand Metal Charge Transfer))[18].

Dans l'hexane, la bande d'absorption maximale est déplacée vers 389 nm, mais elle est à la frontière du domaine visible, avec une force de l'oscillateur de 0,751 a.u. Le pourcentage des transitions varie à son tour en fonction du solvant. Le DSMO et l'éthanol ont un effet bathochrome et hyperchrome et la bande est déplacée vers 414 nm avec une force de l'oscillateur de 0,838et 0,841a.u. Les deux bandes centrées à 577 nm (0,018a.u) et 475 nm (0,0148a.u) (Tableau 4-4) sont des bandes faibles, dues essentiellement à deux transitions ; la transition électronique 99a-101a avec un pourcentage de composition de 12,7% et de74,0% respectivement, toutefois l'inversement de la dominance est observé et les pourcentages de la deuxième transition sont 99a(HOMO)-100a 48.4%(577 nm) et 6,3%(475 nm). Ces deux transitions sont de type $D(M) + \pi\pi^*(\text{ligand}) + D(M)$, puisque l'orbitale antiliante101a est formée d'un pourcentage métallique de 20,59%.

Les bandes centrées a 439 nm et 373 nm ont une faible intensité d'une part, d'autre part impliquent deux transitions 97a-100a avec un pourcentage 87,7%(439) et 7,9%(373 nm). La deuxième transition est de puis l'orbitale 98a vers l'orbitale 100a les pourcentages

sont 9,4%(439 nm) et 72,6%(373 nm), ainsi le transfert de charge aura lieu de puis D du métal et π du ligand vers D du métal et π^* du ligand elles sont de type $D(M)+\pi - D(M)+\pi$ \square (ligand).

La bande centrée à 333 nm a une force de l'oscillateur modérée de 0,118 a.u. Elle implique essentiellement deux transitions électroniques la première 99a-102a de pourcentage de composition de 46,1% et la seconde 93a-103a de pourcentage de composition de 12,4%, l'orbitale 103a est formée d'un pourcentage métallique de 10,99%. L'orbitale 92a est localisée de 10,25% sur le métal. Cette situation laisse dire que le transfert de charge ce fait de puis l'orbitale D du métal π du ligand vers l'orbital D du métal et π^* du ligand de type $D(M) +\pi-D(M) +\pi$ \square (ligand).

L'analyse de la population du Mulliken donne les valeurs des charges nettes de -0,1447 en phase gazeuse, -0,1615 dans le DMSO, -0,1619 dans l'éthanol et -0,1517 dans l'hexane, ce qui laisse déduire que la solvatation influe sur le métal et que le DMSO et éthanol gardent le même effet.

Tableau4 : Principales données spectrales du complexes Fe(C1) des bandes A, B, C.

Bande		λ (nm)	ΔE	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
A	Phase gazeuse	755	2,791 3,818	0,018	99a 100a(48,4) 99a 101a(12,7)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	DMSO	606	2,709 3,885	0.069	99a 100a(92,9) 99a 101a(5,7)	
	Ethanol	605	2,711 3,885	0,067	99a 100a(92,8) 99a 101a(5,8)	
	Hexane	585	2,748 3,845	0,032	99a 100a(88,1) 99a 101a(9,7)	
B	Phase gazeuse	475	3,818 2,791	0,0148	99a 101a(74) 99a 100a(13,9)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	DMSO	477	3,885 2,709	0.027	99a 101a(82,5) 99a 100a(6,3)	
	Ethanol	477	3,885 2,711	0,027	99a 101a(82,4) 99a 100a(6,3)	
	Hexane	476	3,845 2,748	0,02	99a 101a(77,7) 99a 100a(10,7)	
C	Phase gazeuse	439	4,104 3,605	0,020	97a 100a(87,7) 98a 100a(9,4)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	DMSO	445	4,13 3,584	0,201	96a 100a(65,7) 98a 100a(28,4)	
	Ethanol	445	4,13 3,584	0,186	96a 100a(66,8) 98a 100a(27,0)	
	Hexane	441	4,093 3,582	0.045	97a 100a(81,9) 98a 100a(12,6)	

Tableau5 : Principales données spectrales du complexes Fe(C1) des bandes D, E

Bande		λ (nm)	ΔE	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
D	Phase gazeuse	373	4,104 3,605	0,616	98a 100a(72,6) 97a 100a(7,9)	D(M) + π -D(M)+ π \square (l)
	DMSO	414	3,584 5,306	0,838	98a 100a(69,3) 96a 100a(26,1)	
	Ethanol	413	3,584 4,13	0,841	98a 100a(70,7) 96a 100a(24,60)	
	Hexane	389	3,582 4,093	0,751	98a 100a(73,3) 97a 100a(13,6)	
E	Phase gazeuse	333	5,167 5,986	0,118	99a 102a(46,1) 99a 103a(12,4)	D(M) + π -D(M)+ π \square (l)
	DMSO	336	5,357 6,113	0,295	99a 102a(63,4) 99a 103a(16,83)	
	Ethanol	336	5,353 6,108	0,288	99a 102a(63,1) 99a 103a(16,7)	
	Hexane	334	5,241 6,007	0,166	99a 102a(53,9) 99a 103a(13,1)	

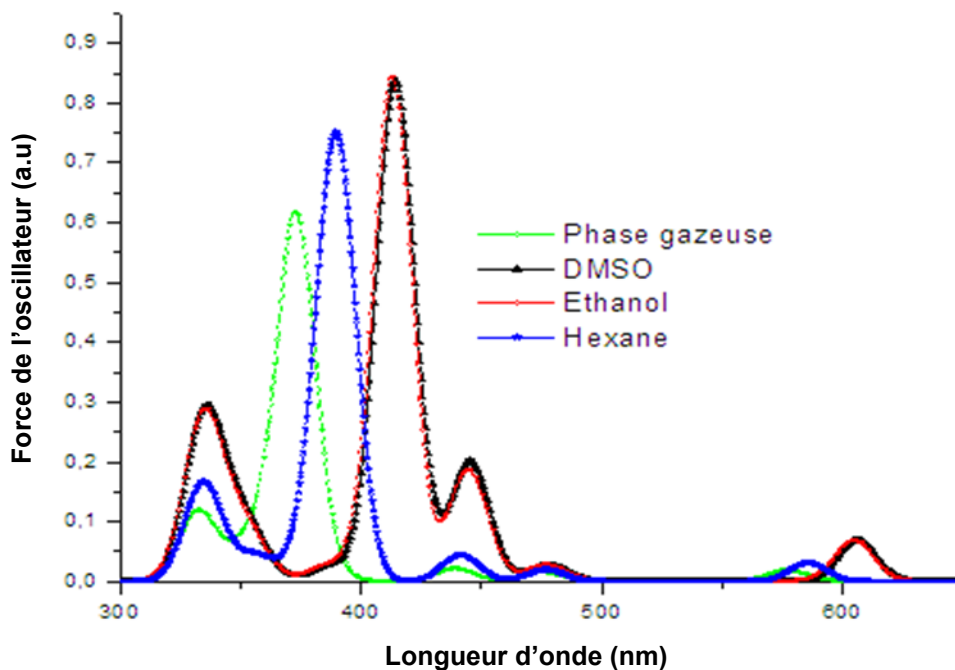


Figure 4 : Spectre électronique du modèle Fe[C1] obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

La Figure 5 représente le spectre théorique du modèle Co[d] qui est caractérisé par chevauchement des bandes pour la phase gazeuse et l'hexane. Les bandes ont une absorbance faible. L'observation de l'apparence et de la forme des bandes aboutit au constat d'un effet hyperchrome. Quatre bandes faibles sont apparues dans le domaine visible. En phase gazeuse la bande maximale dans le domaine visible est centrée à 435 nm, la force de l'oscillateur de la bande maximale a la valeur de 0,102 a.u qui devient 0,2438 en DMSO, 0,2444 a.u dans l'éthanol et celle de l'hexane vaut 0,150 a.u (Tableau 6).

La bande maximale inclut quatre transitions principales, sans dominance d'une d'entre elles qui sont 95a (HOMO-1)-98a (LUMO+1) son pourcentage de composition est de 30,7%. L'orbitale 95a est d'un pourcentage métallique de 11,08%, la 98a est d'un pourcentage métallique de 28,90%. La deuxième transition 92a (58,95% métallique)-98a avec un pourcentage de composition de 24,5%, 96a-98a (24,0%) et 95a-97a (5,8%), le transfert de charge est de puis $D(M) + \pi$ (ligand) vers $D(M) + \pi^*$ (ligand) ces transitions sont de type $D(M) + \pi$ (ligand) vers $D(M) + \pi^*$ (ligand).

L'effet de la solvation par le DMSO est sur l'instar d'effet d'éthanol soit sur les transitions électroniques ou les pourcentages de compositions des transitions qui sont 95a-98a (34,2%), 92a-98a (26,3%), 96a-98a (22,0%) et 94a-97a (3,5%).

L'effet d'hexane sur les transitions a son tour n'est pas marqué d'une dominance d'une des transitions qui sont 95a-98a de pourcentage 31,9%, 92a-98a (25,4%), 96a-98a (24,9%) et 95a-97a (4,2%).

L'analyse de la population de Mulliken donne une charge nette de 2,221 en phase gazeuse, 2,240 en DMSO, la valeur de 0,2395 en éthanol et celle de l'hexane vaut 0,2342, le solvant protique polaire et le solvant aprotique polaire ont pratiquement le même effet, le solvant apolaire influe d'une manière moins importante comparativement au deux derniers.

Tableau6 : Principales données spectrales du modèle Co[d] de la bande maximale

Bande	λ (nm)	ΔE (eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
Phase gazeuse	435	3,971	0,102	95a 98a(30,7%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (I)
		4,873		92a 98a(24,5%)	
		3,09		96a 98a(24,0%)	
		3,971		95a 97a(5,8%)	
DMSO	433	4,011	0,2438	95a 98a(34,2%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (I)
		4,846		92a 98a(26,3%)	
		3,154		96a 98a(22,4%)	
		4,170		94a 97a(3,5%)	
Ethanol	435	4,011	0,2440	95a 98a(34,2%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (I)
		4,848		92a 98a(26,4%)	
		3,152		96a 98a(22,4%)	
		4,167		94a 97a(3,5%)	
Hexane	434	3,989	0,150	95a 98a(31,9%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (I)
		4,864		92a 98a(25,4%)	
		3,12		96a 98a(24,9%)	
		3,989		95a 97a(4,2%)	

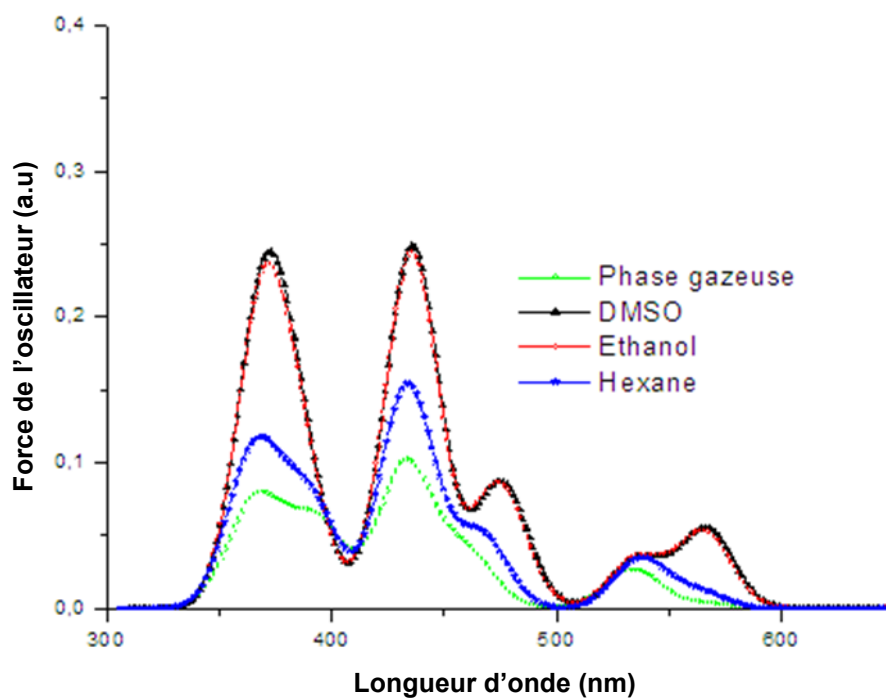


Figure 5: Spectre électronique du modèle Co [d] obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

La Figure 6 représente le spectre théorique des transitions électroniques du modèle Cr[a] qui se caractérise par cinq bandes, trois dans le Domaine visible parmi eux la bande d'adsorption maximale, à la phase gazeuse elle est centrée à 430 nm avec un f force de l'oscillateur de 0,284 a.u subissant un effet bathochrome et hyperchrome à la fois sous l'influence des solvants. Le DMSO la déplace vers 458 nm et l'amplifie jusqu'à 0,485 a.u mais l'effet d'éthanol marque un déplacement vers 457 nm et une force de l'oscillateur de 0,477a.u. L'hexane a l'effet le moins importants, comparativement aux deux solvants et la bande maximale subisse ainsi un déplacement vers 440 nm et une amplification de la force de l'oscillateur jusqu'à 0,357 a.u(Tableau7).

La bande maximale calculée à la phase gazeuse inclut une seule transition électronique majoritaire 95a(HOMO-3)-99a(LUMO), avec un pourcentage de composition de 91,0%, la HOMO-3 est constituée d'un pourcentage métallique de 2,03%. La LUMO est constituée d'un pourcentage métallique de 3,40%,le transfert de charge est de puis D du métal, π du ligand vers D du métal et π^* du ligand elle est de type $D(M) \pi(\text{ligand})- D(M) +\pi^*(\text{ligand})$. Le pourcentage de la transition majoritaire varie selon le solvant et les valeurs sont (95,5%,DSMO),(95,3%,Éthanol) toutefois l'hexane a deux transition 95a-99a avec un pourcentage de composition de 57,7% et 93a-99a avec un pourcentage de composition de 39,5% et elle s'établit entre l'orbitale π du ligand et l'orbitale D du métal vers $\pi^*(\text{ligand})$ puisque l'orbitale 93a est libre de toute implication métallique [19].

La figure7 représente le spectre théorique des transitions électroniques du modèle Mn[a] qui se caractérise par la présence de deux bandes principales dans le domaine visible subissant un effet bathochrome et hyperchrome sous l'effet de la solvatation. La bande maximale est centrée à 568 nm correspondant principalement à la transition électronique 95a(HOMO)-96a (81,6%) avec une force de l'oscillateur de 0,1970a.u(Tableau8) et un pourcentage métallique de 42,17% mais la 96a est d'un pourcentage métallique de 7,34 %, le transfert de charge est de type $D(M)+\pi-D(M)+\pi^*(\text{ligand})$ [20]

En hexane la bande maximale subit un déplacement vers 636 nm et la force de l'oscillateur est haussée à 0,3216a.u. Le DSMO et l'éthanol ont l'effet le plus important. La bande maximale est déplacée vers 639 nm et une force de 0,3259 a.u correspondant ainsi à deux transitions 95a-96a de pourcentage de composition de 62,2% et 93a(58,19% métallique)-96a de pourcentage de composition de 28,3% en DSMO. L'éthanol la déplace vers 636 nm et la force de l'oscillateur est haussée à 0,3216a.u correspondant à deux transitions principales qui sont 95a-96a(63,6%) et 93a-96a(26,8%).

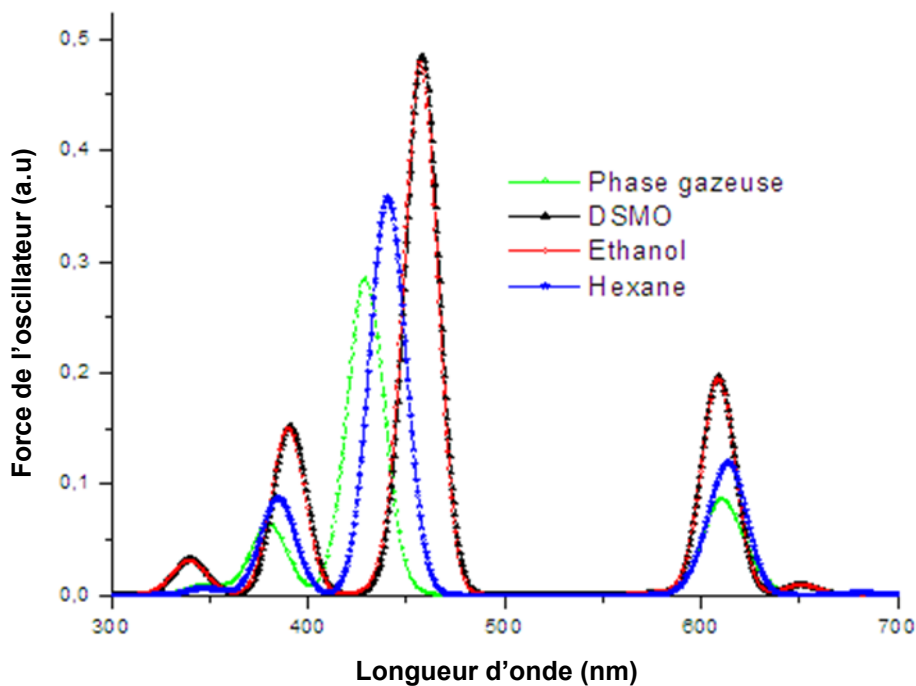


Figure6: spectre électronique du modèle Cr [a] obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

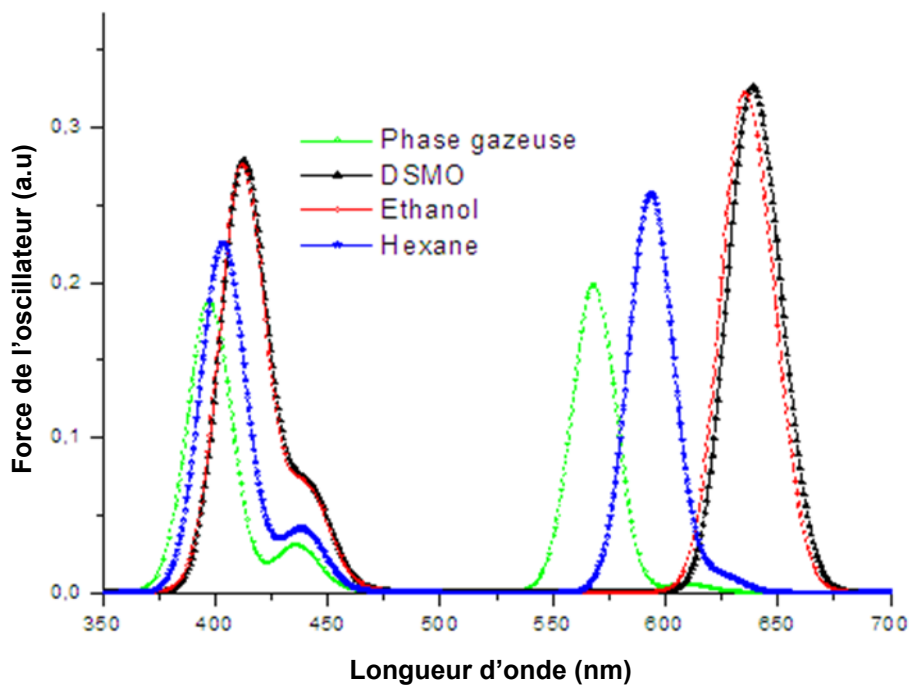


Figure7: Spectre électronique du modèle Mn [a] obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

Tableau7: Principales données spectrales des bandes du modèle Cr[a].

Bande		λ (nm)	ΔE (eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
A	Phase gazeuse	611	2,542 2,815 2,580	0,086	98a 99a(75,1%) 96a 99a(14,1%) 97a 99a(6,7%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	DMSO	608	2,664 2,952 2,674	0,196	98a 99a(34,2%) 97a 99a(26,3%) 96a 99a(3,3%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	Ethanol	608	2,662 2,949 2,7	0,194	98a 99a(86,3%) 96a 99a(7,5%) 97a 99a(3,4%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	Hexane	613	2,586 2,865 2,623	0,119	98a 99a(68,9%) 96a 99a(21,8%) 97a 99a(4,7%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
B	Phase gazeuse	430	3,815 4,065	0,2838	95a 99a(91%) 93a 99a(4,3%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	DMSO	458	3,252 4,07	0,485	95a 99a(95,6%) 93a 99a(2,2%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	Ethanol	457	3,252 4,07	0,475	95a 99a(95,3%) 93a 99a(2,5%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	Hexane	440	3,244 4,067	0,356	95a 99a(57,7%) 93a 99a(39,5%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)

Tableau8: Principales données spectrales des bandes du modèle Mn[a].

Bande		λ (nm)	ΔE (eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
A	Phase gazeuse	568	2,692 3,175	0,1970	95a 96a(81,6%) 93a 96a(3,6%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	DMSO	639	2,589 3,065	0,3259	95a 96a(62,2%) 93a 96a(28,3%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	Ethanol	636	2,595 3,071	0,3216	95a 96a(63,8%) 93a 96a(26,8%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	Hexane	593	2,654 2,958	0,2566	95a 96a(83,0%) 93a 96a(5,20%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
B	Phase gazeuse	397	3,549	0,1866	92a 96a(93,6%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	DMSO	412	3,567	0,279	92a 96a(92,0%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	Ethanol	412	3,567	0,274	92a 96a(92,4%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)
	Hexane	403	3,559	0,2247	92a 96a(94,5%)	D(M) + π - D(M)+ π □ (l)

Conclusion

Une série de modèle de formule générale $L_nM([PhNaph])[L_n=CO_3,Cp], M=Fe,Mn,Cr,Co$, a été calculée par la méthode DFT /B3LYP et la TD/DFT.

Les modèles $Fe[C1]$ de hapticité η^4 , $Cr[a]$ de hapticité η^6 , $Co[d]$ de hapticité, $\mu^2-\eta^2$ et $Mn[a]$ de hapticité, η^4 sont les modèles les plus favorisés.

Onze structure $[PhNaph]FeCO_3$ ont été calculés, Le $CO_3Fe(\eta^4-[PhNaph])$ coordonné à l'extrémité du cycle naphthalénique est le modèle le plus stable, l'écart énergétique HOMO-LUMO est égale à 2,791eV la LUMO est d'un pourcentage métallique de 38,66% néanmoins la LUMO est d'un pourcentage métallique de 1,65%.

La migration haptotropique de puis le plus favorisé peut avoir lieu avec dissipation d'énergie. Les longueurs de liaison Fe-C sont dans la limite de 2,086 à 2,262Å. Les deux distances N-M du modèle $Fe[d]$ sont 2,093 et 2,057Å.

la bande maximale du modèle $Fe[C1]$ est centrée à 373 nm correspondant à deux transitions majoritaires 98a-100a(72,6%) et 97a-100a(7,9%) de type $D(M) + \pi-D(M) + \pi(L)$ subi un effet bathochrome et hyperchrome avec changement des pourcentages de composition. Le DMSO et l'éthanol agissent d'une façon similaire, l'hexane a le même effet mais moins important.

Le modèle $CpCo((\mu^2-\eta^2)[PhNaph])$ est le modèle le plus stable parmi onze modèles calculés, avec un gap de 2,658 eV avec une HOMO localisée de 18,41% sur le métal, le modèle $Co[C1]$ manifeste une compétition avec un écart énergétique de 3,24 kcal/mol et un gap de 2,349eV

La migration haptotropique $\eta^4-(\mu^2-\eta^2)$ de puis le Cycle benzénique est accompagnée par gain d'énergie en revanche la migration haptotropique $(\mu^2-\eta^2)-\eta^4$ vers le cycle naphthalénique est accompli par perte d'énergie.

Les longueurs de liaisons Co-C sont confinées dans l'intervalle 2,278- 1,098Å mais N-M sont 2,006Å et 1,951Å du modèle $Co(d)$.

Les bandes d'absorption du modèle $Co[d]$ subissent un effet hyperchrome seulement la bande concertée à 435 nm correspond principalement à trois transitions 95a-98a(30,7%) ; 92a-98a(24,5%) et 96a-98a(24,0%), l'ordre de dominance reste le même sous l'effet de la

solvatation mais avec changement des pourcentages de compositions.

Le type de transition de la bande est de puis $D(M) + \pi$ (ligand) vers $D(M) + \pi^*$ (ligand).

Trois modèles de type $CO_3Cr[PhNaph]$ ont des minimums d'énergie avec un mode de coordination η^6 . Le modèle Cr[a] est le plus favorisé avec un écart énergétique HOMO-LUMO de 2,542eV, la HOMO est localisée de 39,13% sur le métal avec une faible contribution du benzène mais la LUMO est localisée principalement sur le pont azo, mais le métal est impliqué de 3%.

Les longueurs de la liaison Cr-C allant de 2,208 à 2,279Å marquent le glissement du fragment métallique. Les distances M-C allant de 2,279 à 2.241Å

Le calcul des transitions électroniques du modèle Cr(a) dévoile cinq bandes, la bande maximale est centrée à 430 nm elle est principalement due à deux transitions 98a-99a (75,1%) et 96a-99a (14,1%), les bandes d'absorption subissent un effet bathochrome et hyperchrome sous l'effet de la solvatation. Aussi un changement de dominance des transitions en DMSO et en éthanol est observé.

Quatre modèles de type $CpMn[PhNaph]$ ont été calculés trois de modes de coordinations η^6 a dix-huit électrons et un de hapticité $\eta^2-\mu^2$ à seize électrons. Le modèle $CO_3Mn(\eta^6-[PhNaph])$ (Mn[a]) est le plus favorable, avec un écart énergétique HOMO-LUMO de 2,772 eV la HOMO est localisée de 39,13% sur le métal et la LUMO est de 7,25% métallique.

Les liaisons C-M allant de 2,098Å à 2,214Å et les deux valeurs N-M sont 1,854Å et 2,056Å

Le calcul des transitions électroniques du modèle Mn[a] dévoile l'apparition de deux bandes principales .la bande maximale est centrée à 568 qui corresponde à la transitions 95a-96a (81,6%) elle est de type $D(M) + \pi$ (ligand) - $D(M) + \pi^*$ (ligand), Subit un effet bathochrome et hypochrome avec changement de compositions en DMSO et l'éthanol, 95a-96a (62,2%) et 93a-96a (28,3%) en éthanol 95a-96a (63,3%) et 93a-96a (26,8%).

Références

- [1] Y. F. Oprunenko, *Usp. Khim.* 69(8), 2000,744-766.
- [2] Y. F. Oprunenko, *Russ. Chem. Rev.* (8), 2000,683-704.
- [3] M. J.McGlinchey., *Can. J. Chem.* 79(9),2001,1295-1309.
- [4] K. H. Dötz, H. C. Jahr, *Chem Records* 4(2), 2004,61-71.
- [5] K. H. Dötz, B.Wenzel., H. C.Jahr., *Top. Curr. Chem.* 63, 2005,248-303,.
- [6] I. D. Gridnev, *Coord. Chem. Rev.* 252(15-17), 2008,1798-1818,.
- [7]P. Hegele, B.Santhamma, G.Schnakenburg, R.rolchlichF, Olgat.K, M. Nieger, K. Kotsis, F. Neese, 29(13), 2010,6172-6185,.
- [8]T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. Peter Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.*,105 (11), 1983,3396–3411,
- [9] L. Antonov,; S. Stoyanov, T. Stoyanova, *Dyes and pigments.*, 27(2), 1995, 133-142,
- [10]M. Lakhdar, Z. Bachir, *Canadian Journal Of Chemistry*, 93(5), 2015,509-517.
- [11]TAYEB-BENMACHICHE. A, Etude des propriétés électroniques des complexes de métaux de transition,. Université mentouri Constantine, Thèse de doctorat, Soutenue le 11 decembre2012.
- [12] A. Benmachiche, M. Zendaoui, S-B, S.-E. Bouaoud, B.Zouchoune., *International Journal of Quantum Chemistry.* 113(7), 2012,985-996.
- [13] F. Corazza and C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1987,709-714,
- [14]A. Kochem, Synthèse et caractérisation de complexes de coordination contenant des ligands rédox-actifsL’UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, Thèse soutenue publiquement le 26 octobre 2012.
- [15] P. Shuvam, R. Sima., T. Ghorui, .Ganguly, P. Kausikisankar , *Dalton Transactions*, 43(14), 2014, 5317-5334,
- [16]S. Farah, S- M. Zendaoui, J. Y.Saillard, B. Zouchoune, *THEOCHEM*,953(1), 2010,143-150,
- [17]N. Bouchakri, A. Benmachiche, B. Zouchoun, *Polyhedrone*, 30(16), 2011,2644-2653,
- [18] L. D. Lat_v_i Max., V. Alfredo, H. Andreas, F. Antony., *E.C Mark,ChemPhysChem*,6(7), 2005,1393-1410,
- [19] Sébastien. L, DEVELOPPEMENT DE LUMINOPHORE A BASE D’IRRIDIUM(III) ET OPTIMISATION DE LEURES PROPRIETESNCOMME MATERIAUX FONCTIONNELS, Thèse de doctorat, Sherbrooke, Québec, Canada,octobre2013
- [20] A. B. P. Lever., *J. Chem. Educ.*, 51 (9), 1974,612-616,

**Chapitre 5 : les modèles mono-
métalliques diazoïques de type
 $M[\text{PhNaph}]_2$**

I-Introduction:

Les dérivées du colorant 1-phénol-2-naphtol sont largement utilisés dans le Domaine industrielle comme colorant d'aspect orange-rouge des huiles, paraffine (cire), solvants, cirage...Etc.

Ce colorant est qualifié d'être un ligand car il possède des doublets libres sur l'oxygène, l'azote et les doublets π des cycles aromatiques nécessaire pour désaltérer la soif des métaux de transition. Dans ce contexte, Le choix du métal et le premier critère dictant les propriétés du complexe métallique ou de coordination, les métaux de transition lourds ont été particulièrement étudiés et parmi les plus populaires, on trouve notamment le Pt[1], il sera question dans l'étude.

Par ailleurs Les composées de type M diligand ont trouvé des applications dans le Domaine de la catalyse, le couplage d'époxyde et le CO₂ [2] par les complexes du cuivres, le couplage de Suzuki –Miyaura par les complexes du Palladium[3] car ces complexes donne un plan carré entre le métal, l'azote et l'oxygène du colorant, ainsi le métal reste déficitaire de deux électron pour reprendre à la règle de dix-huit électrons, dans Cette situation le complexe agit comme acide de Lewis.

II-Le ligand libre

Le ligand est un colorant azoïque possédant deux cycles, naphthalénique est benzénique (Figure1, Schéma1). Un groupement méthyle a la position méta du benzène et une fonction Hydroxyle contigüe au cycle naphthalénique ce qui laisse un équilibre azo hydrazo avoir lieu [4][5]. Ainsi l'oxygène et l'azote du pont azo peuvent fournir des électrons au métal et une liaison de coordinence s'établit.

La forme hydrazo est la forme la plus favorisée de point de vue énergétique [6] avec un écart de 0,95 kcal/mol. L'écart énergétique HOMO-LUMO des deux formes est toujours important [7]. Pour la forme hydrazo est de 3,037 eV, la HOMO (69a) de cette forme est localisée principalement sur le cycle benzénique, N2 du pont azo L'oxygène et le cycle naphthalénique à L'exception du carbone C5et C6. Quand à la HOMO (-1) elle est localisée principalement sur le cycle naphthalénique à l'exception de C2, C1 elle s'étend à l'oxygène. La LUMO est localisée principalement sur le pont azo l'oxygène, le cycle2 et elle s'étend en quelque mesure au benzène. La LUMO (+1) est localisée sur le naphtalène s'étend jusqu'à N1 du pont azo.

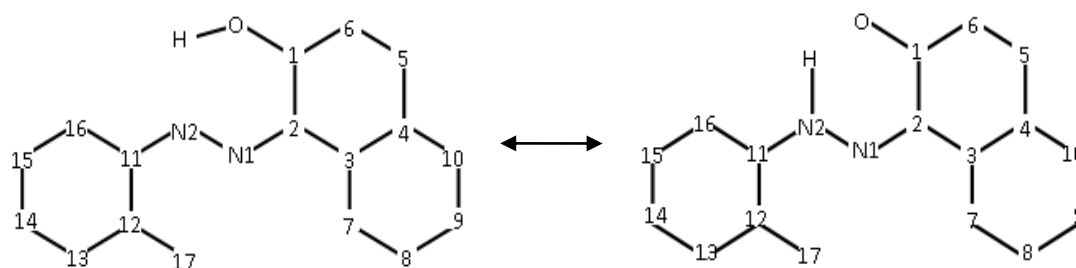


Schéma1: La numérotation des atomes des deux formes.

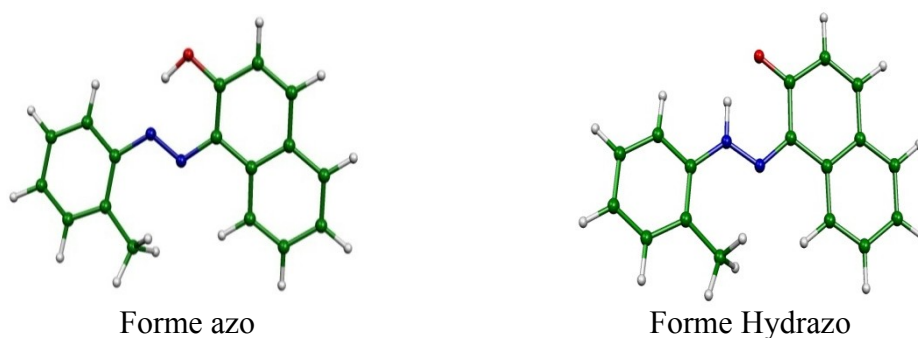


Figure1 : les deux formes du colorant optimisées

L'écart énergétique HOMO-LUMO de la forme azo est de 3,232kcal/mol. La HOMO est localisée principalement sur le cycle naphthalénique, N2 du pont azo et s'étend en quelque mesure au benzène (Schéma2). La HOMO (-1) est localisée principalement sur le pont azo et s'étend en quelque mesure à C1, C2 et l'oxygène et C11 et C12 du benzène. La LUMO est localisée principalement sur le pont azo, le cycle connecté à la fonction hydroxyle, l'oxygène et s'étend en quelque mesure au benzène. La LUMO (+1) est localisée principalement sur le cycle naphthalique à l'exception du C3, C4, C1 et elle s'étend à N1 du pont azo.

La moyenne des distances du cycle2 de la forme hydrazo est la plus grande moyenne des cycles avec une valeur de 1,430 Å, et celle du cycle2 de la forme azo est de 1,412Å. La moyenne des distances du cycle 3 est marquée par un changement moins important et les valeurs sont respectivement 1,400Å et 1,397Å pour la forme azo et la forme hydrazo.

La moyenne des distances du cycle1 des deux formes se convergent, le benzène ne

subit pas l'influence de l'équilibre azo/hydrazo. La forme azo et la forme hydrazo subissent une distorsion justifiée par l'angle de torsion C1C2C11C16 pour la forme azo est de 19,3° et celui de la forme hydrazo est de 13,3°. Le déplacement du proton influe sur les angles C11N2N1 et C2N1N2 des deux formes (Hydrazo, 119,1°, 124,7°), (Azo, 119,1, 116,6°) [3].

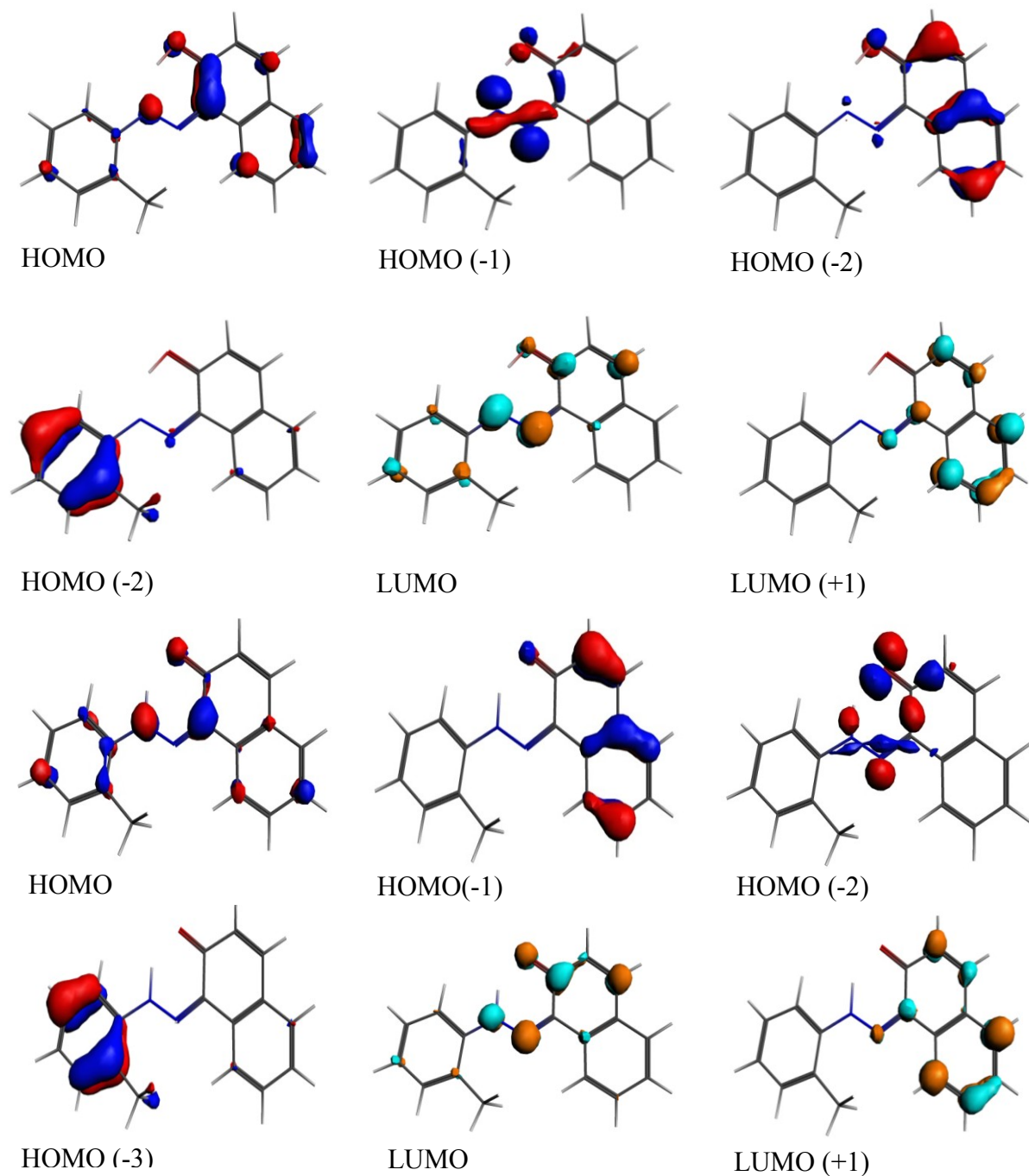


Schéma2 : HOMO et LUMO de la forme hydrazo/azo d'isomère Ortho-CH₃; Les valeurs du contour sont $\pm 0.06(e/\text{bohr}^3)^{1/2}$

III-Les complexes modèles $M[\text{PhNaph}]_2$

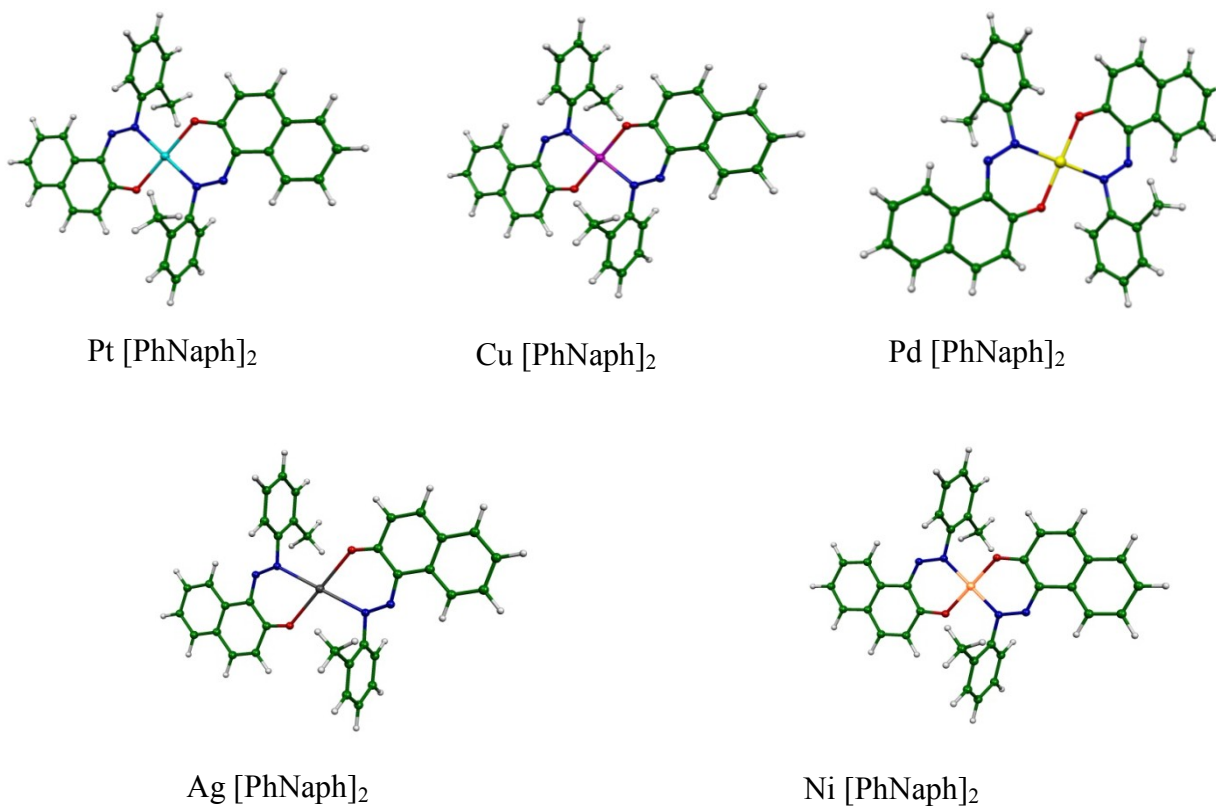
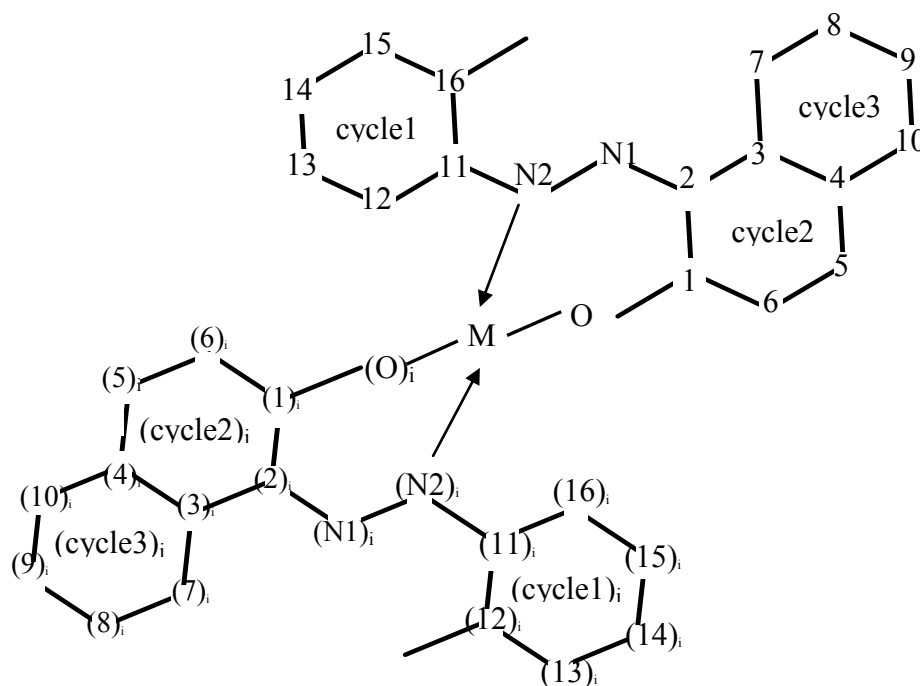


Figure 2: Géométries optimisées pour les modèles $M[\text{PhNaph}]_2$.



Shéma 3: La numérotation des atomes des modèles $M[\text{PhNaph}]_2$

A la première lecture des résultats des calculs obtenus pour les modèles M[PhNaph]₂ (représentés sur la Figure 3 et la Figure 4), il en ressort de l'utilisation du colorant comme ligand influe sur l'écart énergétique HOMO-LUMO notamment des modèles chargés, l'écart énergétique (SOMO-LUMO) pour Ag [PhNaph]₂ est de 1,639eV calculé à l'état triplet (S=1), 1,123 eV pour [Ag[PhNaph]₂]⁺¹ et 3,14eV pour [Ag[PhNaph]₂]⁻¹. Ainsi la charge positive abaisse l'écart HOMO-LUMO (Tableau 1) et (Schéma 5).

Pour les modèles Cu[PhNaph]₂, le modèle le plus stable est calculé à l'état triplet S=1, avec un écart énergétique SOMO-LUMO de 3,324eV cette valeur devient 1,686eV pour le modèle [Cu[PhNaph]₂]⁺¹, pour les modèles Ni[PhNaph]₂, Pt[PhNaph]₂ et Pd[PhNaph]₂ les valeurs des écarts énergétiques HOMO-LUMO, sont respectivement 3,15 ; 3,072 et 3,084eV, les HOMOs de ces modèles débutent de -5,5 eV, les LUMOs débutent de 2,3eV toutefois les HOMOs du modèle [Cu[PhNaph]₂]⁺¹ commencent de -8,717eV, les LUMO débutent de -7,051eV Schéma4.

Les HOMOs du modèle [Ag[PhNaph]₂]⁻¹ sont plus énergétiques, les HOMOs débutent de -2.242eV, les LUMOs débutent d'une valeur positive de 0,904eV. Cette différence énergétique est due à la nature du métal et la charge.

Ainsi les HOMOs (76_{ag} jusqu'à 72_{au}) du modèle Cu[PhNaph]₂⁺¹ sont exemptées de toute implication métallique, mais l'implication métallique constitue 21,9% de l'orbitale 77_{ag}. La présence d'une charge négative du modèle [Ag[PhNaph]₂]⁻¹ se traduit par une implication métallique de 15,59% dans l'orbitale 83_{ag}, les orbitales 82_{ag}, 78_{au}, 77_{au}, 81_{ag} et 76_{au} sont dépourvues de toute participation métallique de même pour les LUMOs (79_{au}, 84_{ag}, 80_{au}, 85_{ag}). L'implication métallique dans la HOMO des modèles Pd[PhNaph]₂, Pt[PhNaph]₂ et Ni[PhNaph]₂ est observée mais avec des pourcentages faibles, la LUMO de ces modèles est libre de toute participation métalliques. la LUMO(+1), LUMO(+2), LUMO(+3) se constituent d'un pourcentage métallique, le plus importants est celui de la LUMO(+2) et les valeurs sont 45,5 % du modèle Ni[PhNaph]₂, 37,5 % lié au modèle Pt[PhNaph]₂ et 36,98% pour le modèle Pd[PhNaph]₂(Schéma3),

La SOMO Du modèle Cu[PhNaph]₂ (S=1) est localisée principalement sur C2, N1, s'étend en quelque mesure au cycle3 et leurs homologues par symétrie C_i la contribution métallique est de 3,5%. La LUMO est localisée principalement sur les atomes liés au métal N1 et(N1); des deux ponts azo (Figure4, Schéma4).

La HOMO du modèle [Cu[PhNaph]₂]⁺¹ est localisée principalement sur le cycle3, (cycle3)_i et les atomes liés au métal C2, (C2)_i; néanmoins la LUMO est localisée sur le métal et son périphérique immédiat, N1 et (N1)_i.

Les distances des deux modèles calculés subissent une élongation ou un rétrécissement comparativement aux distances du composé Cu[PhNaph]₂ existant[8].la distance Cu-N2 est 2,02Å pour le modèle Cu[PhNaph]₂(S=1) et 1,983Å pour le modèle [Cu[PhNaph]₂]⁺¹ mais celle du composé existant est 1,988Å.la distance O-Cu du modèle calculé à l'état triplet est égale à 1,921Å, celle du modèle [Cu[PhNaph]₂]⁺¹ est égale à 1,847Å mais la distance Cu-O du composé existant est 1,924Å. La distance O-C1 du modèle [Cu[PhNaph]₂]⁺¹ converge vers la valeur du composé existant à l'opposé du modèle Cu[PhNaph]₂(S=1) qui marque une divergence. L'angle de torsion θ est égale à 97,5° pour le modèle Cu[PhNaph]₂(S=1), 90,1°pour le modèle [Cu[PhNaph]₂]⁺¹ toutefois celui du composé existant est égale à 57,6°.

L'angle de torsion N2, O, (N2)_i, (O)_i est égale à zéro pour les trois modèles, d'où un plans carré est obtenu.

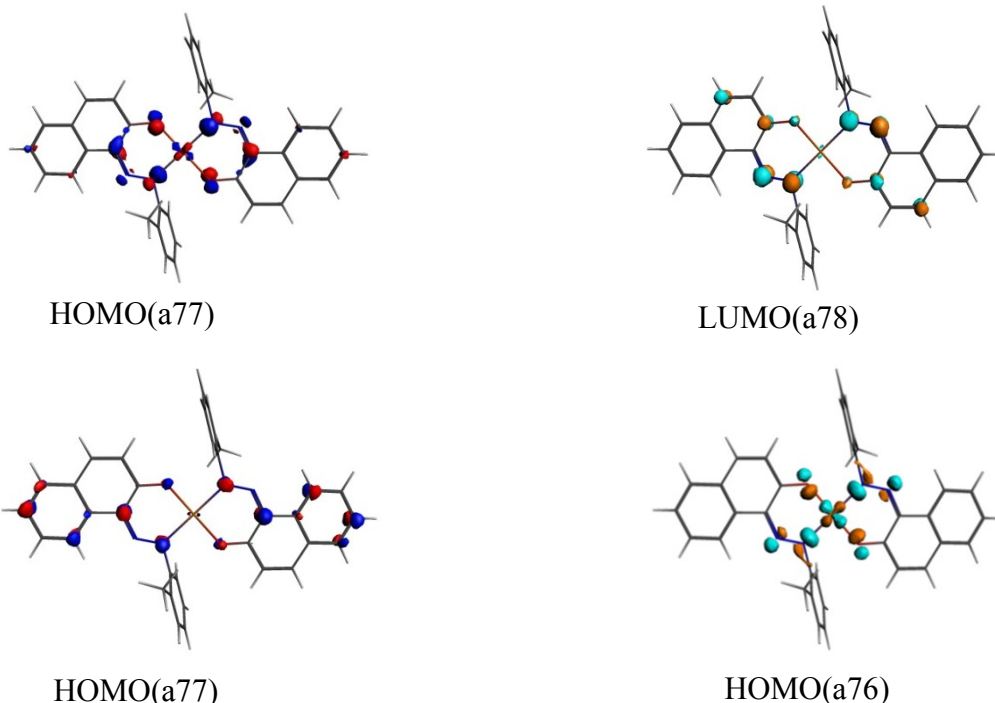


schéma4 : HOMO et LUMO du modél Cu[PhNaph]₂(S=1) ; Les valeurs du contour sont $\pm 0.06(e/\text{bohr}^3)^{1/2}$

Trois modèles à base d'Argent sont calculés le plus stable énergétiquement est le modèle Ag [PhNaph]₂⁻¹ suivie du modèle Ag[PhNaph]₂(S=1) calculé à l'état triplet avec une différence de 70,57 kcal/mol, le modèle Ag[PhNaph]₂ est le moins favorisé et s'éloigne de 211,23 kcal/mol du modèle le plus favorable. L'écart énergétique HOMO-LUMO du plus stable est 1,338eV. La HOMO est localisée sur le métal (17,88%) les atomes périphériques immédiats, N1 et (N1)_i. La HOMO (-1) est localisée sur les atomes contigus au métal C2,(C2)_i et s'étend en quelque mesure au cycle3,(cycle3)_i et elle est exemptée de toute participation métallique.

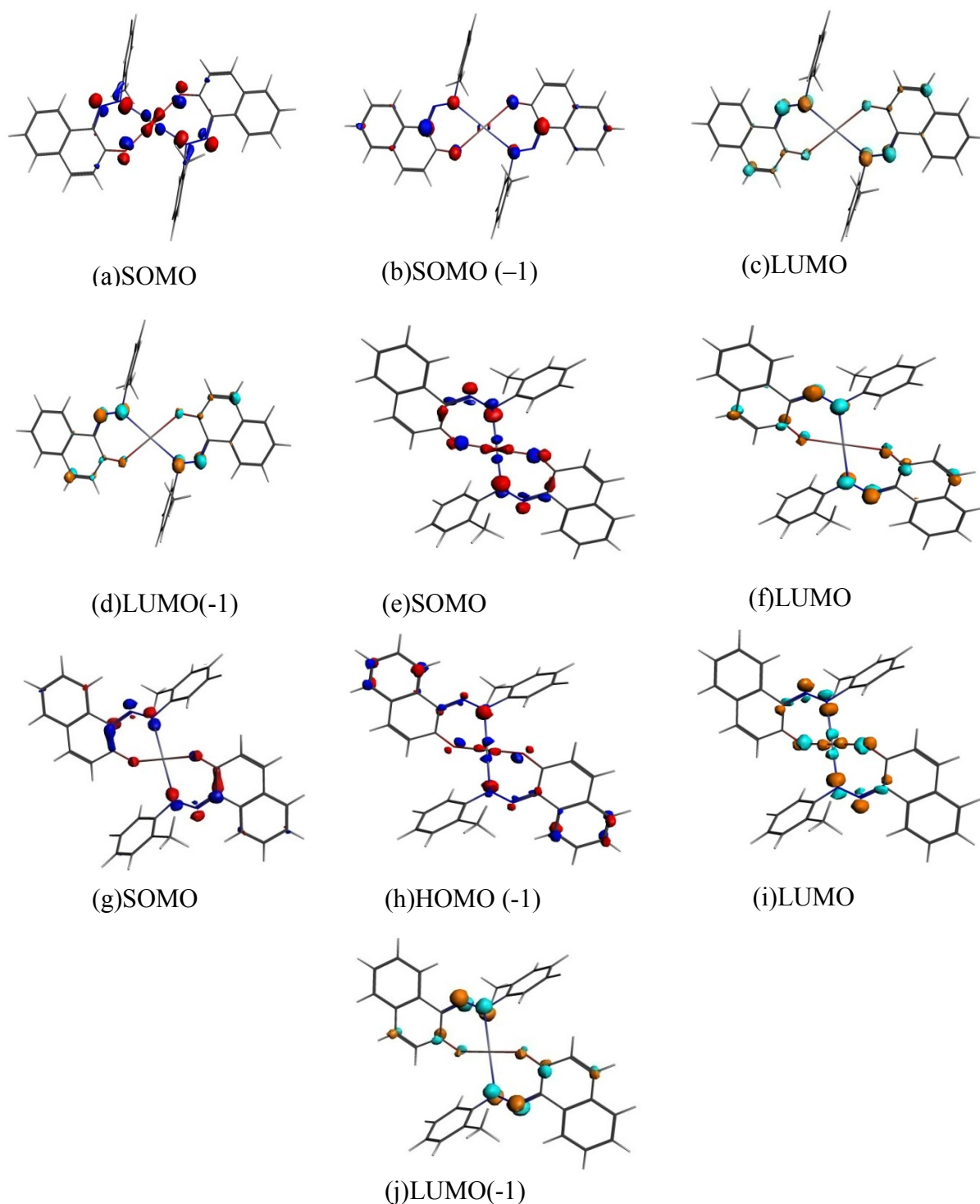
La LUMO est localisée sur les atomes contigus au métal N1, (N1)_i et s'étend en quelque mesure au cycle2,(cycle2)_i et elle est exemptée de toute implication métallique. à son tour La LUMO(-1) est localisée sur les atomes contigus au métal N1,(N1)_i et s'étend en quelque mesure, aux cycle2,(cycle2)_i, elle est dépourvue de toute implication métallique. la LUMO et la LUMO(-1) ont la même localité et se différencient en pourcentage

La SOMO du modèle Ag [PhNaph]₂ calculée à l'état triplet (S=1) est localisée sur le métal les atomes contigus au métal, N1,(N1)_i et C2, (C2)_i. La LUMO est localisée principalement sur les atomes attachés au métal, N1,(N1)_i; C2,(C2)_i et C5,(C5)_i,

La HOMO du modèle [Ag[PhNaph]₂]⁺¹ est localisée sur le métal son périphérique immédiat C1,(C1)_i et C2,(C2)_i. La HOMO(-1) est localisée sur le métal son périphérique immédiat, N2,(N2)_i et s'étend en quelque mesure au cycle 3,(cycle3)_i. Toutefois la LUMO est localisée sur le métal, les atomes contigus au métal N2, (N2)_i et C2, (C2)_i.

La LUMO(+1) est localisée sur les atomes liés au métal (N1),(N1)_i et s'étend en quelque mesure aux C1,(C1)_i et C5, (C5)_i et elle est dépourvue de toute implication métallique (Schéma5).

les distances (Ag-N2, Ag-O) du modèle calculé à l'état triplet sont (2,274Å, 2,215Å), deviennent (2,332Å, 2,159Å) pour le modèle [Ag[PhNaph]₂]⁺¹ et (2,44Å, 2,376Å) pour le modèle [Ag[PhNaph]₂]⁻¹. Les distances calculées pour le modèle [Ag[PhNaph]₂]⁻¹ subissent une élongation comparativement aux deux autres modèles.



Shème5 : (a),(b)HOMO et(c),(d) LUMO du modèle $\text{Ag}[\text{PhNaph}]_2^{-1}$, (e) SOMO et(c) LUMO du modèle $\text{Ag}[\text{PhNaph}]_2(\text{S}=1)$, (g),(h)HOMO et(i),(j) LUMO du modèle $\text{Ag}[\text{PhNaph}]_2^{+1}$; Les valeurs du contour sont $\pm 0.06(\text{e}/\text{bohr}^3)^{1/2}$

La HOMO du modèle Pd[PhNaph]₂, Pt[PhNaph]₂ et Pd[PhNaph]₂ est localisée sur le métal, les atomes liés au métal N₂,(N₂)_i et s'étend en quelque mesure au cycle (cycle3)_i. La HOMO(-1) des trois modèles est localisée sur les atomes liés au métal C₂,(C₂)_i et s'étend en quelque mesure au cycle3,(cycle3)_i. La LUMO des trois modèles est localisée sur les atomes liés au métal N₁,(N₁)_i et C₅,(C₅)_i. La LUMO(+1) des trois modèles est localisée de la même manière que la LUMO mais elle est dépourvue de toute implication métallique.

La distance moyenne du cycle1 calculé pour le modèle Pd[PhNaph]₂ coïncide avec celle du composé existant [9] ainsi que C1-O, la valeur de l'angle de torsion θ du modèle calculé est 94,4° mais celui du composé existant est 95,2° pour les autres distances une élongation et un rétrécissement sont observés.

La distance moyenne du cycle1 calculée des deux modèles Pt[PhNaph]₂ et Ni[PhNaph]₂ sont 1,391Å et 1,392Å pour le cycle3 est 1,398Å des deux modèles, le métal agit de la même manière sur les distances moyennes des liaisons des cycles loin du métal néanmoins les distances (O-M;N₂-M) pour le modèle Ni[PhNaph]₂ sont (1,842Å;1,919Å) et (2,077Å ;2,103), ce qui laisse dire que cette variation est due à la nature du métal. Les deux modèles possèdent un angle de torsion des deux cycles naphthalénique et benzénique de 105,2° pour Ni[PhNaph]₂ et de 97,5° pour le modèle Pt[PhNaph]₂ les deux modèles sont loin de la planéité.

Tableau 1 : les distances calculées (DFT/B3LYP) des différents structures en parenthèses distance obtenue expérimentalement du modèle Cu[PhNaph]₂ et Pd[PhNaph]₂.

Modèle	azo	hydrazo	Ag (S=1)	Ag(+1)	Ag(-1)	Cu(S=1)	Cu(+1)	Ni	Pt	Pd
Gape(eV)										
HOMO	-5,772	-5,695	-5,385	-8,102	-2,242	-5,656	-8,717	-5,468	-5,471	-5,487
LUMO	-2,54	-2,658	-3,746	-6,979	-0,904	-2,332	-7,031	-2,318	-2,399	-2,403
Gape(eV)	3,232	3,037	1,639	1,123	1,338	3,324	1,686	3,15	3,072	3,084
Energie(kcal/mole)	-5879,51	-5880,46	-11578,33	-11437,16	-11648,39	-11627,54	-11475,57	-11722,48	11688,14	-11608,84
Distance de la liaison (A°)										
cycle1	1,396	1,395	1,392	1,394	1,393	1,391(1,3925)	1,391	1,391	1,392	1,3925(1,3925)
cycle2	1,412	1,430	1,423	1,423	1,433	1,419(1,423)	1,416	1,418	1,421	1,423 (1,4233)
cycle3	1,400	1,397	1,397	1,398	1,400	1,3975(1,4005)	1,396	1,398	1,398	1,4005(1,4005)
C1-C2	1,408	1,468	1,444	1,455	1,488	1,43(1,408)	1,43	1,422	1,436	1,438(1,412)
C2-C3	1,445	1,459	1,455	1,448	1,454	1,454(1,455)	1,454	1,451	1,458	1,459(1,453)
C3-C4	1,422	1,414	1,415	1,416	1,42	1,415(1,408)	1,414	1,416	1,415	1,418(1,416)
C4-C5	1,42	1,438	1,428	1,43	1,43	1,428(1,419)	1,414	1,428	1,427	1,431(1,414)
C5-C6	1,363	1,351	1,352	1,355	1,35	1,355(1,353)	1,361	1,356	1,354	1,354(1,347)
C1-C6	1,412	1,448	1,443	1,435	1,458	1,436(1,419)	1,423	1,433	1,437	1,44(1,433)
C4-C10	1,412	1,404	1,406	1,404	1,407	1,408(1,403)	1,407	1,408	1,408	1,408(1,412)
C10-C9	1,372	1,38	1,375	1,38	1,377	1,375(1,346)	1,374	1,376	1,376	1,38(1,357)
C9-C8	1,407	1,399	1,401	1,4	1,404	1,402(1,386)	1,401	1,403	1,402	1,406(1,393)
C8-C7	1,375	1,382	1,377	1,379	1,378	1,377(1,372)	1,379	1,378	1,378	1,378(1,379)
C7-C3	1,412	1,403	1,408	1,407	1,414	1,408(1,401)	1,402	1,407	1,408	1,413(1,399)
C2-N1	1,383	1,327	1,346	1,335	1,362	1,346(1,366)	1,329	1,347	1,351	1,35(1,371)
N1-N2	1,269	1,299	1,263	1,259	1,272	1,271(1,274)	1,259	1,272	1,265	1,266(1,279)
C11-N2	1,407	1,401	1,432	1,413	1,432	1,446(1,452)	1,442	1,453	1,444	1,444(1,451)
C11-C12	1,416	1,41	1,404	1,412	1,403	1,398(1,386)	1,4	1,397	1,397	1,399(1,391)

Tableau 2 : les distances calculées (DFT/B3LYP) des différents structures en parenthèses distance obtenue expérimentalement du modèle Cu[PhNaph]₂ et Pd[PhNaph]₂

Modèle	azo	Hydrazo	Ag (S=1)	Ag (+1)	Ag(-1)	Cu (S=1)	Cu(+1)	Ni	Pt	Pd
C11-N2	1,407	1,401	1,432	1,413	1,432	1,446(1,452)	1,442	1,453	1,444	1,444(1,451)
C11-C12	1,416	1,41	1,404	1,412	1,403	1,398(1,386)	1,4	1,397	1,397	1,399(1,391)
C12-C13	1,396	1,396	1,394	1,393	0,394	1,395(1,396)	1,394	1,395	1,396	1,399(1,397)
C13-C14	1,39	1,389	1,39	1,389	1,391	1,39(1,356)	1,389	1,39	1,389	1,387(1,376)
C14-C15	1,39	1,389	1,389	1,391	1,389	1,389(1,354)	1,391	1,389	1,39	1,392(1,356)
C15-C16	1,382	1,382	1,386	1,382	1,389	1,389(1,375)	1,386	1,389	1,388	1,386(1,382)
C16-C11	1,402	1,401	1,391	1,399	1,392	1,387(1,379)	1,39	1,387	1,389	1,392(1,38)
N2-H	1,629	1,038								
O-H	1,008	1,663								
C1-O	1,336	1,258	1,271	1,274	1,259	1,236(1,309)	1,29	1,286	1,284	1,284(1,284)
O-M			2,215	2,159	2,376	1,921(1,924)	1,847	1,842	2,077	2,069(1,969)
N2-M			2,274	2,332	2,44	2,02(1,988)	1,983	1,919	2,103	2,105(2,03)
angle(°)										
C11-N2-N1	119,1	124,7	114,2	116,5	112,2	112(112,6)	116,2	110,8	113,5	113,4(111,2)
C2-N1-N2	116,6	119	126,3	128,4	123,5	124,3(121,2)	127,5	123,8	125,8	126(122,8)
Angle de torsion(°)										
C1C2C11C16	19,3	13,3	92,3	90,3	98,4	97,5(57,6)	90,1	105,2	97,8	94,4(95,2)

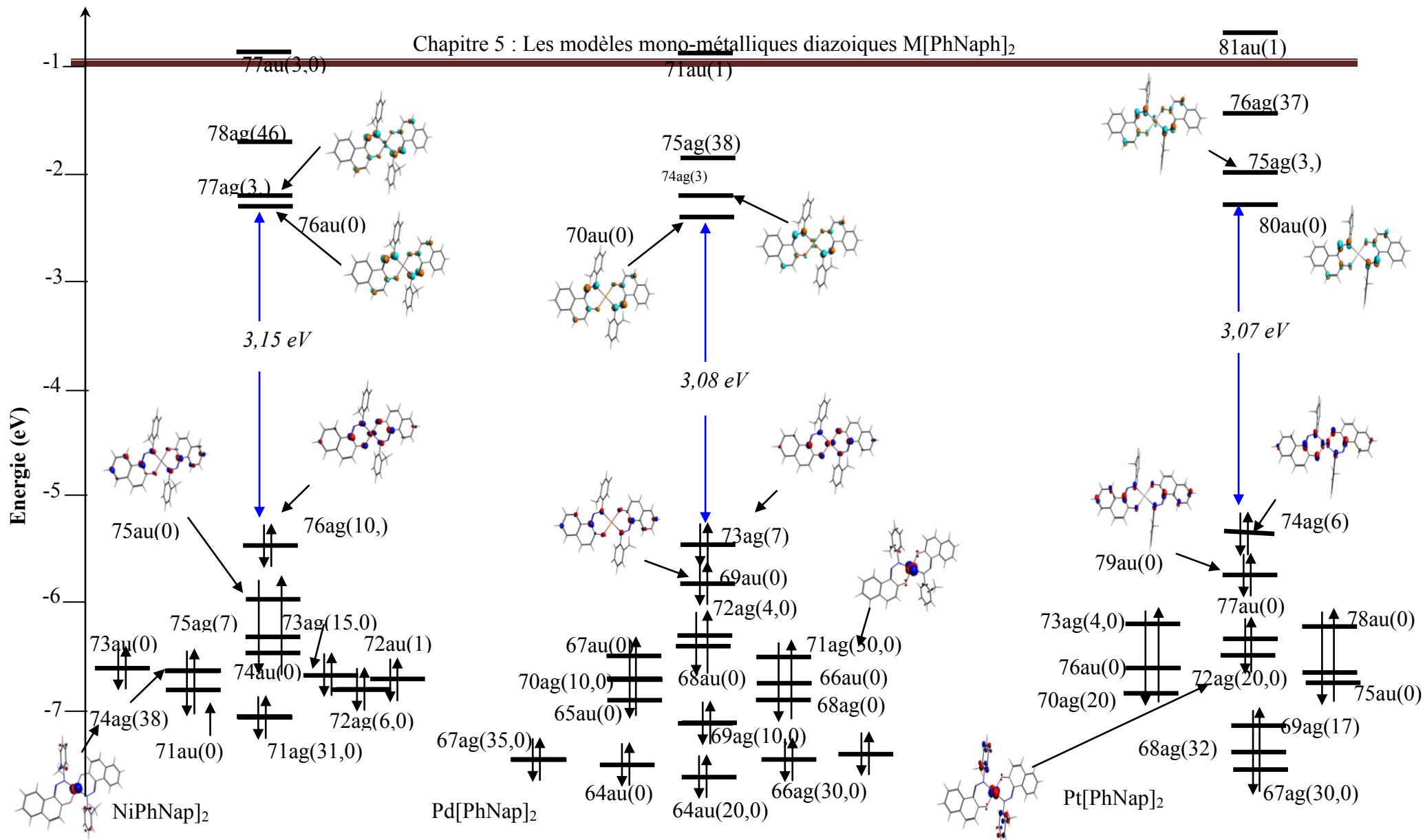


Figure 3 : Diagramme d'O.M des modèles M[PhNaph]₂(M=Ni,Pt,Pd) les valeurs des pourcentages métalliques sont entre parenthèses.

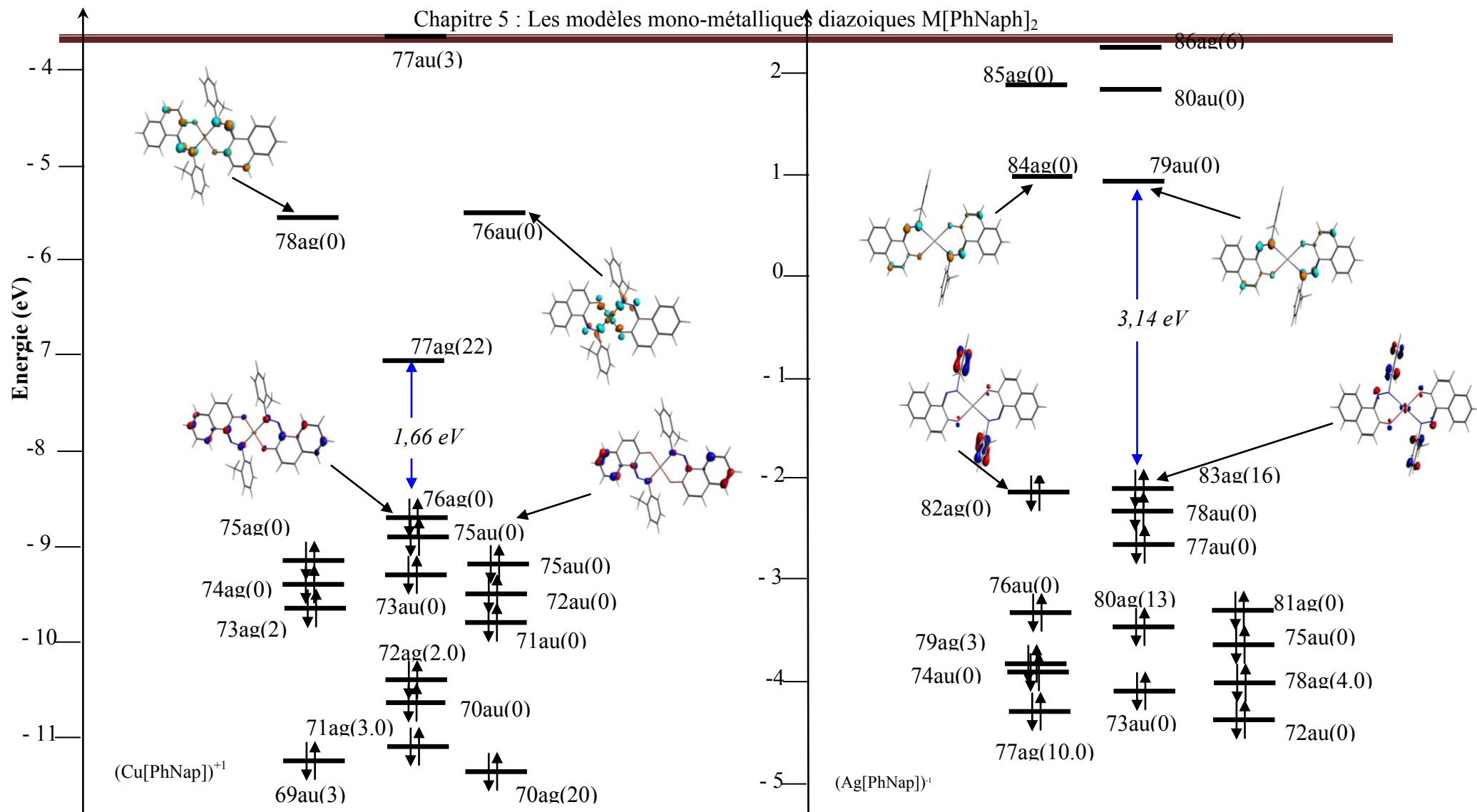


Figure 4 : Diagramme d'O.M des modèles M[PhNaph]₂(M=Cu⁺¹,Ag⁻¹) les valeurs des pourcentages métalliques sont entre parenthèses.

VI- Les transitions électroniques

VI-1- Les transitions électroniques du colorant libre

Le spectre représenté sur la figure 5, représente le spectre théorique des transitions électroniques, de la forme hydrazo, qui se caractérise par une bande d'absorption maximale située dans le domaine visible, centrée à 435 nm avec une force de l'oscillateur de 0.4413 a.u. La solvataion signe un effet bathochrome et un effet hyperchrome [10], ainsi les valeurs de la longueur d'onde et la force de l'oscillateur deviennent 497 nm et 0,8118 a.u. en DMSO ; 495 nm ; 0,8044 a.u. liés à la solvataion par l'éthanol et 457 nm ; 0,6072 pour l'hexane. Cette bande est due à la transition 69a-70a avec un pourcentage de 98,6% pour la molécule libre ; 99,1% en éthanol ainsi qu'en DMSO et 98,6% en cas d'hexane (tableaux 5-3). Cette transition qui implique la HOMO et la LUMO elle est principalement de type $\pi \rightarrow \pi^*$ du système benzénique, N2 et le cycle naphthalénique à l'exception de C5, C6 et C8 vers $\pi \rightarrow \pi^*$ du pont azo, C=O, cycle 2 à l'exception de C2, C3.

Le spectre théorique, d'absorption de la forme azo du modèle *ortho*-CH₃ est représenté sur la figure 6, qui se caractérise par l'apparition de deux bandes dans le domaine visible. La première centrée à 416 nm correspondant aux transitions 69a-70a avec un pourcentage de 87,5% et la transition 68a-70a d'un pourcentage de 9,9% avec une force de l'oscillateur modérée de 0.4137 a.u. La seconde est centrée à 453 nm correspondant aux transitions 68a-70a avec un pourcentage de 80,8% et la transition 69a-70a d'un pourcentage de 9,4% avec une force de l'oscillateur faible de 0.0351 a.u. ces deux bandes subissent un effet bathochrome et hyperchrome. Par ailleurs un inversement de dominance, des pourcentages de compositions des transitions électroniques est observé en DMSO et l'éthanol.

En DMSO la première bande subit un déplacement vers 445 nm avec une force de l'oscillateur amplifiée jusqu'à 0,2324 a.u. et les compositions des transitions sont 70,9% pour 68a-70a et 23,4% pour 69a-70a. La seconde est déplacée vers 472 nm avec une force de l'oscillateur de 0,6085 a.u. les compositions sont 75,6% (69a-70a) et 22,4% (68a-70a)

En éthanol la première bande subit un déplacement vers 453 nm avec une force de l'oscillateur amplifiée jusqu'à 0,2408 a.u. et les compositions des transitions sont 69% pour 68a-70a et 25,5% pour 69a-70a. La seconde est déplacée vers 470 nm avec une force de l'oscillateur de 0,5826 a.u. et les compositions sont 73,5% (69a-70a) et 24,5% (68a-70a)

En cas d'hexane la force de l'oscillateur de la première bande est accrue jusqu'à

0,4844a.u et une longueur d'absorption de 430 nm, les pourcentages des transitions sont 76,1%(69a-70a)et 21,5%(68a-70a). La deuxième bande est amplifiée jusqu'à une force de l'oscillateur de 0,1172a.u et un déplacement de la longueur d'onde vers le rouge jusqu'à 457 nm avec les pourcentages 71,1%, pour la transition électronique 68a-70a et 22,3% pour la transition électronique 68a-70a tableau3.

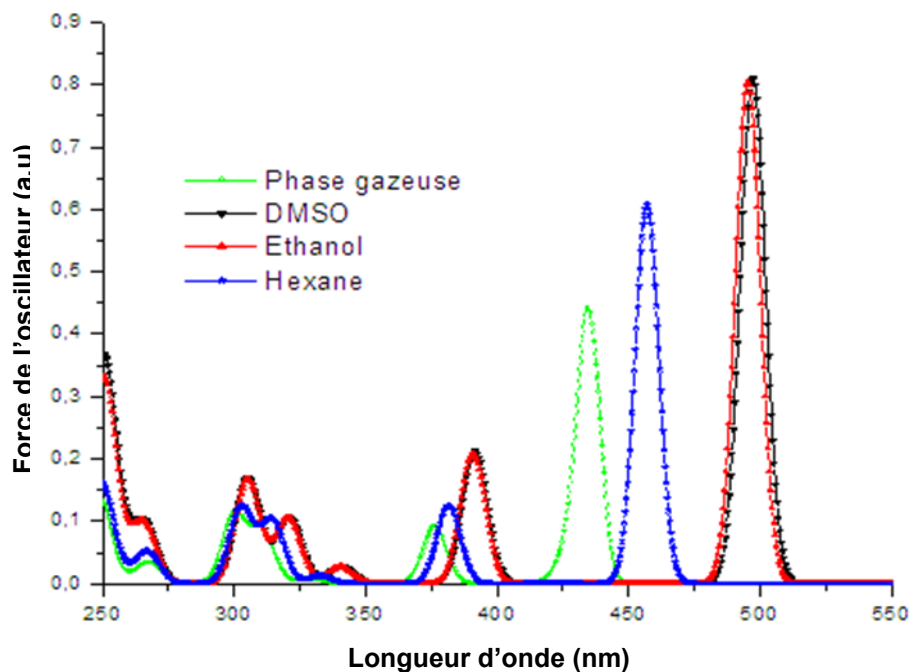


Figure 5 : Spectre électronique du modèle Hydrazo *ortho*-CH₃ obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

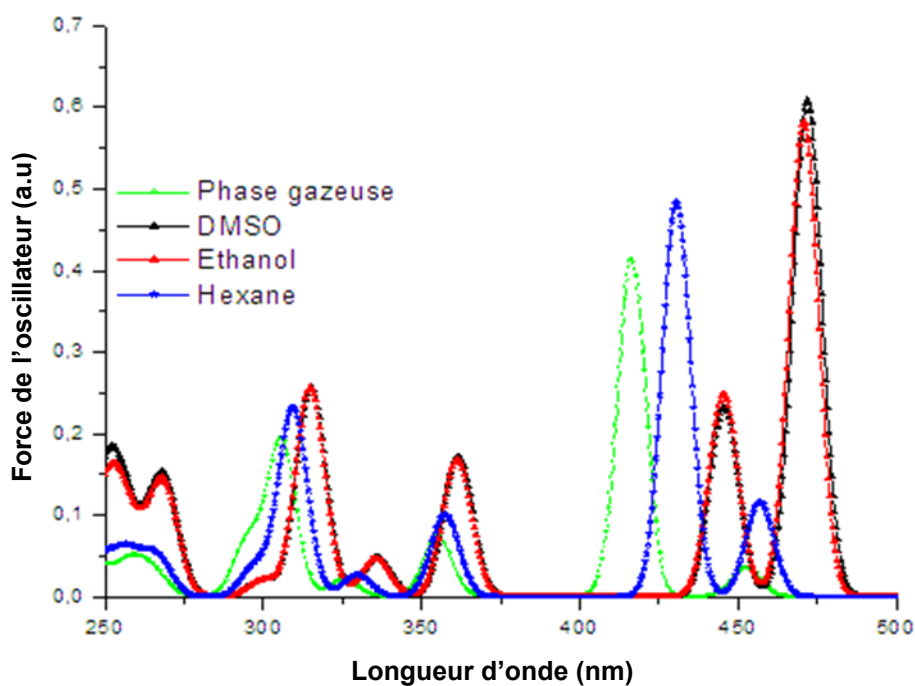


Figure6: Spectre électronique du modèle azo *ortho*-CH₃ obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

Tableau3 : Principales données spectrales de la forme azo du modèle *ortho*-CH₃ de la bande maximale

Bande		λ (nm)	ΔE (eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
A	Phase gazeuse	453	3,991 3,241	0,0351	68a 70a(80,8%) 69a 70a(14,1%)	$\pi+n$ π □
	DMSO	472	3,25 3,671	0,6085	69a 70a(75,6%) 68a 70a(22,4%)	$\pi+n$ π □
	Ethanol	470	3,249 3,999	0,5826	69a 70a(73,5%) 68a 70a(24,5%)	$\pi+n$ π □
	Hexane	457	3,999 3,240	0,1171	68a 70a(68,9%) 69a 70a(21,8%)	$\pi+n$ π □
B	Phase gazeuse	416	3,241 3,991	0,413	69a 70a(87,7%) 68a 70a(9,9%)	$\pi+n$ π □
	DMSO	445	3,671 3,25	0,2324	68a 70a(70,0%) 69a 70a(23,4%)	$\pi+n$ π □
	Ethanol	445	3,999 3,249	0,2408	68a 70a(69,0%) 69a 70a(25,5%)	$\pi+n$ π □
	Hexane	430	3,240 3,999	0,4844	69a 70a(76,1%) 68a 70a(21,5%)	$\pi+n$ π □

Tableau 4 : Principales données spectrales de la forme hydrazo du modèle *ortho*-CH₃ de la bande maximale.

Bande		λ (nm)	ΔE (eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
A	Phase gazeuse	435	3,037	0,441	69a 70a(98,6%)	π π □
	DMSO	497	3,021	0,811	69a 70a(99,1%)	π π □
	Ethanol	495	3,021	0,804	69a 70a(99,1%)	π π □
	Hexane	457	3,039	0,607	69a 70a(98,6%)	π π □

VI-2-Spectres électroniques des modèles M[PhNaph]₂

La figure 7 représente le spectre d'absorption théorique du modèle Ni[PhNaph]₂ qui révèle trois bandes d'absorption, deux dans le domaine ultraviolet y compris la bande maximale et une bande faible dans le domaine visible. Deux bandes subissent un effet hyperchrome et un déplacement faible vers le rouge, la troisième ne subit qu'un effet hyperchrome. La bande centrée à 476 nm avec une force de l'oscillateur de 0,079 a.u. correspond à la transition électronique $76_{ag} - 76_{au}$ d'un pourcentage de composition de 95,5%. Elle s'établit entre l'orbitale D(M) et π du ligand vers π^* du ligand, c'est une transition correspondant à un transfert de charge $d(M) + \pi - \pi^*$ représentant une transition MLLCT (Metal Ligand Ligand Charge transfert) [11].

Le DMSO et l'éthanol la déplacent vers 482 nm avec une composition de 96,9%, mais la force de l'oscillateur en DMSO est 0,2452 a.u. et celle de l'éthanol est 0,2352 a.u. l'hexane la déplace vers 477 nm et une force de l'oscillateur de 0,1253 a.u. avec une composition de 96,3%.

La bande maximale est centrée à 370 nm avec une force de l'oscillateur de 0,4378 a.u. elle correspond à 4 séries de transitions (2Au, 3Au, 4Au, 5Au), 3Au et 4Au sont les principales avec des forces d'oscillateur respectivement de 0,181 a.u. et de 0,294 a.u. La série 3Au est composée principalement de la transition électronique $75_{au} - 77_{au}$ (89,6%) montre un transfert de charge inter ligand de type $\pi - \pi$ (ligand) LLCT (Ligand Ligand Charge Transfer) car l'orbitale 75au est libre de toute implication métalliques et elle est de 1% dans l'orbitale 77au.

La série 4Au est composée principalement de la transition $75_{ag} - 76_{au}$ (89,9%), c'est une transition correspondant à un transfert de charge $D(M) + \pi - \pi^*$ représentant une transition de type MLLCT (Metal Ligand Ligand Charge Transfer).

L'effet de solvation de l'hexane est marqué par un déplacement de la bande maximale vers 374 nm est une force de l'oscillateur de 0,633 a.u. correspondant ainsi à deux séries 3Au et 4Au. La série 3Au (FO=0,12) est composée principalement de la transition $75_{au}(0,0\%, \text{métallique}) - 77_{ag}(3\%)$ avec un pourcentage de composition de 73,6%, le transfert de charge se fait entre l'orbitale π du ligand et l'orbitale $d(M) + \pi^*$, c'est une transition correspondant à un transfert de charge $\pi - d(M) + \pi^*$ représente une transition de type LLMCT (Ligand Ligand Metal Charge Transfer). La transition $75_{ag}(8\%) - 76_{au}(0\%)$ de pourcentage de composition de 14,7% elle est de type $D(M) + \pi - \pi^*$ représente une transition de type MLLCT.

La série 4Au (FO=0,293) est composée principalement de la transition $75_{ag}(8\%) - 76_{au}$,

elle est de type D(M)+ π - π^* représente une transition MLLCT [12].

Dans éthanol et le DMSO la bande maximale est déplacée vers 482 nm avec des forces d'oscillateur qui sont respectivement 0,9485 ; 0,9635a.u, dans ce cas les séries favorisées sont 2Au et 4Au.

Dans le DSMO la série 2Au est composée principalement de la transition 75_{au}(0%)-77_{ag}(3%). La série 4Au est composée principalement de deux transitions, la transition 75_{ag}(8%)-76_{au}(0%) de composition 45.8% et la transition 75_{au}-76_{ag} de composition 42,9% sont de type D(M) + π - π^* [13].

L'éthanol est sur l'instar du DSMO, dans ce contexte, les deux séries principales sont 2Au et 4Au car la FO de la série 3Au a une faible valeur qui est égale à 0,016au.

La série 2Au est composée principalement de deux transitions, la transition 75_{au}(0)-77_{ag}(3% métalliques) avec un pourcentage de composition de 43,1%. Elle est de type π -D(M) + π^* . La transition 75_{ag}(8%)-76_{au}(0,0) de pourcentage de composition de 38,5%, elle est de types D(M)+ π - π^* . La combinaison des types de transitions donne le type final de la bande qui est D(M) + π -D(M) + π^* .

La série 4Au est composée principalement de deux transition, 75_{ag}-76_{au} de pourcentage de composition de 46,9% elle est de type π -D(M) + π^* , la deuxième transition 75_{au} -77_{ag}(3%) de pourcentage de composition de 41,8% elle est de type π -D(M) + π^* .

Le spectre d'absorption du modèle [Ag[PhNaph]₂]⁻¹ se caractérise par l'apparition de quatre bandes d'absorption trois dans le domaine ultraviolet y compris la bande maximal et une dans le domaine visible. La solvation marque l'effet bathochrome et hyperchrome à l'exception de la bande centrée à 380 nm qui subit uniquement un effet hypochrome (Figure8).

La bande centrée à 410 nm et la force de l'oscillateur de 0,0613a.u correspond aux transitions électroniques 82_{ag}-79_{au} (82,8%) et 78_{au}-84_{ag} (15%) de la série 2Au, elle est de type π (ligand)- π^* (ligand). Dans l'hexane elle apparue à 410 nm et la force de l'oscillateur est augmentée à 0,4595a.u en favorisant d'avantage la transition 82_{ag}-79_{au} (91,4%).

Toutefois en DSMO elle se déplace vers 414 nm avec une force de l'oscillateur de 0,546a.u en favorisant la transition 82_{ag}-79_{au} (96,4%). L'éthanol la déplace vers 413 nm et hausse la force de l'oscillateur à 0,526a.u et en favorisant ainsi la transition 82_{ag}-79_{au} (96,4%).

La bande maximale est centrée à 380 nm avec une force de l'oscillateur de 0,3397a.u correspondant principalement à deux transitions électroniques $78_{\text{au}}-84_{\text{ag}}$ (80,1%) et $82_{\text{ag}}-79_{\text{au}}$ (12%), elles sont de type $\pi(\text{ligand})-\pi^*(\text{ligand})$ le transfert de charge est inter ligand.

En hexane elle se déplace vers 385 nm en augmentant la force de l'oscillateur de 0,075a.u et les transition sont $78_{\text{au}}-84_{\text{ag}}$ (77,4%) et $82_{\text{ag}}-79_{\text{au}}$ (14,3%). Néanmoins l'éthanol la déplace vers 392 nm et la force de l'oscillateur est abaissée de 0,0249a.u correspondant ainsi aux transition $78_{\text{au}}-84_{\text{ag}}$ (88,6%) et $77_{\text{au}}-84_{\text{ag}}$ (7,0%) elles sont de type $\pi(\text{ligand})-\pi^*(\text{ligand})$.

En DMSO elle apparait vers 382 nm avec une diminution de la force de l'oscillateur de 0.0147a.u correspondant ainsi aux transitions électroniques $78_{\text{au}}-84_{\text{ag}}$ (87,6%) et $77_{\text{au}}-84_{\text{ag}}$ (7,7%) (tableau7).

Le spectre électronique du modèle Pt[PhNaph]₂ se caractérise par l'apparition de trois bandes deux dans le domaine ultraviolet y compris la bande d'absorption maximale et une dans le domaine visible (Figure9).

La bande apparaissant dans le domaine visible est centrée à 484 nm avec une force de l'oscillateur faible de 0,0889 a.u correspond à la transition électronique $74_{\text{ag}}-80_{\text{au}}$ de composition 97,2%. La HOMO (74_{ag}) est composée d'un pourcentage métallique de 6%. La LUMO (80_{au}) est purement ligand. Le transfert de charge se fait de puis le métal et le ligand vers le ligand, elle est de type $D(M) + \pi-\pi^*$. La bande subit un effet bathochrome et un effet hyperchrome lié aux DSMO et l'éthanol. Elle est déplacée vers 490 nm avec un pourcentage de composition figé (97,7%) pour les deux solvants mais la force de l'oscillateur en DSMO porte sur celle de l'éthanol de 0,0061a.u.

L'effet de solvatation d'hexane marque un effet hyperchrome et hausse la force de l'oscillateur à 0,1388a.u, la composition de la transition est de 97,5%.

La bande maximale est centrée à 372 nm avec une force de l'oscillateur de 0,445a.u elle correspond à trois séries de transitions 2Au, 3au et 4au. la série 2Au est la plus faible avec une FO=0.003au, subit un effet bathochrome et un effet hyperchrome causé par le DSMO et l'éthanol qui l'amènent respectivement vers 382 nm et une force de 0,9838a.u et 0,9675a.u mais la série la plus importante dans ce cas est 2au.

Dans l'hexane la bande est déplacée vers 375 nm avec une force de l'oscillateur de 0,6462 et favorise ainsi la série 3au (tableau8).

En phase gazeuse la série 3_{au}(FO=0,181_{au}) est due a deux transitions majoritaires 79_{au}(0,0%) -75_{ag}(31%) de pourcentage de composition de 31,1%, cette transition est de type π -D(M)+ π^* , le transfert de charge se fait de puis le ligand vers le métal et les orbitale anti liantes (π^*) du ligand.

La deuxième transition 73_{ag}(4%)-80_{au}(0%), de pourcentage de composition de 26,0%, elle témoigne d'un transfert de charge de type D(M)+ π - π^* .

La série 4_{Au} (FO=0,294_{au}) correspond à une transition majoritaire, 73_{ag}(4%)-81_{au}(0%) de pourcentage de composition de 72% et le transfert de charge se fait de puis l'orbitale D du métal et π du ligand vers l' orbitale antiliane π^* du ligand.

La série des transitions 2_{au}, de force d'oscillateur de 0,8_{au} est la plus importante en DSMO et en éthanol. La transition 73_{ag}- 80_{au} est la plus importante avec un pourcentage de composition de 67,5% en DSMO et de 66,5% en éthanol. La HOMO (73_{ag}) est de 4% métalliques la 80_{au} est purement ligand, la transition est de type D(M)+ π - π^* .

Dans l' hexane la série 2_{Au} et 3_{au} sont les plus favorisées avec des forces d'oscillateurs de 0,268 a.u.(2_{au}) et 0,341_{au}(3_{au}). La série 2_{au} est constituée de 4 transitions, la transition 79_{au} qui est une orbitale purement ligand vers l'orbitale antiliane 75_{ag} constitue de 3,13% métallique, elle est de type π - π^* +D(M).

La deuxième transition est de pourcentage de composition de 21,3% elle est due au transfert de charge depuis l'orbitale 73_{ag} qui est constituée d'un pourcentage métallique de 4%, vers l'orbitale 80_{au} qui est purement ligand. Le transfert de charge est de type D(M) + π - π^* et la combinaison des types de transferts des charges des transitions donne le type D(M) + π -D(M)+ π^* pour la bande.

La figure10, représente le spectre d'absorption du modèle Pd[PhNaph]₂ qui se caractérise par l'apparition de quatre bandes subissent un effet hyperchrome notable et un déplacement faible vers le rouge.

La bande centrée à 482 nm correspond à la transition 73_{ag}-70_{au} avec une composition de 96,4% et une force de l'oscillateur faible qui est égale à 0,0872 a.u. l'orbitale 73_{ag} est constituée d'un pourcentage métalliques de 6%, l'orbitale 70_{au} est purement ligand, le transfert de charge s'établit entre le métal et le ligand vers l'orbitale π^* du ligand, c'est une transition correspondant à un transfert de charge D(M)+ π vers π^* représentant une transition MLLCT(Metal Ligand Ligand Charge Transfer). La bande subit un effet

hyperchrome et la force de l'oscillateur est haussée dans le DMSO, l'éthanol et l'hexane respectivement aux valeurs 0,2794, 0,2722 et 0,1413a.u.

La bande maximale est centrée à 370 nm, elle correspond à trois séries de transitions 4Au, 5Au, 6Au, la série 5Au demeure la plus importante, elle est due à deux transitions une majoritaire 72_{ag}-70_{au} de pourcentage de composition de 78,9% et une minoritaire 71_{ag}-70_{au} de pourcentage de composition 10,7%, avec une force de 0,3725a.u. l'orbitale 72_{ag} est constituée d'un pourcentage métallique de 4,24%, c'est une transition correspondant à un transfert de charge D(M)+ π - π^* représente une transition MLLCT. L'orbitale 71_{ag} est d'un pourcentage métalliques de 29,7%, et la transition est de type MLLCT. Cette bande subit un effet hyperchrome due à l'effet de solvation de l'éthanol et du DMSO. Ainsi la transition 67_{au}-74_{ag} devient importante dans l'éthanol et le DMSO avec des pourcentages de compositions de 10,5 et 11,4% respectivement (Tableau10), l'orbitale 67_{au} est libre de toute implication métallique, c'est une transition correspondant à un transfert de charge π -D(M)+ π^* représente une transition LMLCT(Ligand Ligand Metal Charge Transfer).

L'effet de solvation causé par l'hexane hausse la force de l'oscillateur de la bande à 0,52a.u avec un déplacement faible vers le rouge de 3 nm. Les transitions et le type de transfert de charge restent comme en phase gazeuse mais les pourcentages des transitions deviennent 79,6% et 6,90% pour 72_{ag}-70_{au} et 71_{ag}-70_{au}, respectivement.

Reste à observer que l'implication métallique dans l'orbitale 72_{ag} est dans l'ordre (phase gazeuse ; 4%), (DMSO ; 4%), (hexane ;5%), (éthanol ;5).

La figure11, représente le spectre théorique calculé pour les transitions électroniques du modèle [Cu [PhNaph]₂]⁺¹ qui est caractérisé, par l'apparition de quatre bandes dans le domaine visible. La bande maximale est centrée à 499 nm avec une force de l'oscillateur de 0,574a.u correspondant principalement à trois transitions 71_{au}-77_{ag} (78,9%), 76_{ag}-76_{au}(10,7%) et 75_{ag}-78_{au}(10,7%) et le transfert de charge se fait depuis π du ligand vers D(M) et π^* du ligand.

La bande d'absorption maximale subit un effet hyperchrome et un déplacement vers le rouge sous l'effet de la solvation. La force de l'oscillateur est augmentée à 0,7594a.u en hexane, 1,0144 a.u et 1,001a.u en DMSO et l'éthanol. Toutefois la bande maximale en DMSO est constituée principalement de la transition 71_{au}-77_{ag} avec un pourcentage de composition de 81,9% en DMSO et 81,8% en éthanol mais en hexane vaut 75,8%.

Tableau5 : Principales données spectrales du modèle Ni[PhNaph]₂ de la bande A et B.

Bande		λ(nm)	ΔE(eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
A	Phase gazeuse	476	3,15	0,079	76ag → 76au(95,4%)	D(M)+π(ligand)- π□ (ligand)
	DMSO	482	3,172	0,2452	76ag → 76au(96,9%)	D(M)+π(ligand)- π□ (ligand)
	Ethanol	482	3,141	0,2352	76ag → 76au(95,4%)	D(M)+π(ligand)- π□ (ligand)
	Hexane	477	3,165	0,1253	68a → 70a(68,9%) 69a → 70a(21,8%)	D(M)+π(ligand)- π□ (ligand)
B	Phase gazeuse	370	3,74 4,265 5,013 3,941 6,745 4,228 0 3,941 4,198 4,896 3,74 4,418	0,4379	3Au (FO (a.u)=0,181) 75a.u → 77a.g(89,8%) 74a.g → 76a.u(1,70%) 72a.u → 78a.g(17,2%) 75a.g → 76a.u(1,70%) 69a.u → 78a.g(1,50%) 73a.g → 76a.u(0,80%) 4Au (FO (a.u)=0,294) 75a.g → 76a.u(86,7%) 74a.u → 77a.g (5,3%) 70a.g → 76a.u(1,7%) 75a.u → 77a.g (1,5%) 72a.u → 77a.g(1,00%)	D(M)+π(ligand)- π□ (ligand)+ D(M)
	DMSO	382	4,612 3,953 4,225 5,028 4,663 4,055 4,436 3,953 4,612 4,225 4,663 4,055	0,9635	2Au (FO (a.u)=0,836) 75a.u → 77a.g (52,0%) 75a.g → 76a.u(39,5%) 74a.u → 77a.g(2,90%) 72a.u → 78a.g(1,70%) 70a.g → 76a.u (1,10%) 73a.g → 76a.u (0,70%) 72a.u → 77a.g(0,40%) 4Au (FO (a.u)=0,289) 75a.g → 76a.u(45,8%) 75a.u → 77a.g(42,9%) 74a.u → 77a.g(7,0%) 70a.g → 76a.u(0,5%) 73a.g → 76a.u(0,4%)	D(M)+π(ligand)- π□ (ligand)+ D(M)

			6,749		69a.u -> 78a.g(0,4%)	
			4,456		72a.g -> 76a.u 0,3	

Tableau6 : Principales données spectrales du modèle Ni[PhNaph]₂ de la bande B.

Bande		$\lambda(\text{nm})$	$\Delta E(\text{eV})$	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
B	Ethanol	382	3,765	0,9484	2Au(FO (a.u)=0,836)	D(M)+ π (lig and) π (ligand)+ D(M)
			3,952		75a.u -> 77a.g (43,1%)	
	4,223		75a.g -> 76a.u(38,5%)			
	5,022		74a.u -> 77a.g(2,7			
	4,91		72a.u -> 78a.g(1,7			
	4,268		70a.g -> 76a.u(1,0			
	4,436		73a.g -> 76a.u(0,8			
			72a.u -> 77a.g(0,4			
	3,952		4Au (FO (a.u)=0,289)			
	3,765		75a.g -> 76a.u4(6,9%)			
	4,223		75a.u -> 77a.g(41,8%)			
	4,91		74a.u -> 77a.g(7,0%)			
	4,268		70a.g -> 76a.u(0,7%)			
	5,91		73a.g -> 76a.u(0,5%)			
	4,459	69a.u -> 78a.g(0,4%)				
	4,779	72a.g -> 76a.u (0,4%)				
			71a.g -> 76a.u(0,3%)			
	Hexane	374	3,753	0,6332	3Au (FO (a.u)0,12)	D(M)+ π (lig and) π (ligand)+ D(M)
			3,95		75a.u -> 77a.g(73,6%)	
			4,27		75a.g -> 76a.u(14,7%)	
			5,019		73a.g -> 76a.u(4,90%)	
			4,243		72a.u -> 78a.g(1,50%)	
			4,481		74a.g -> 76a.u(0,80 %	
			6,747		72a.g -> 76a.u(0,50%)	
					69a.u -> 78a.g(0,40%)	
			3,95		4Au (FO (a.u)=0,293)	
			3,753		75a.g -> 76a.u(73,8%)	
			4,214		75a.u -> 77a.g(15,2%)	
			4,901		74a.u -> 77a.g(6,50%)	
			5,222		70a.g -> 76a.u(1,50 %)	
			5,049		76a.g -> 78a.u(0,30%)	
		6,747	72a.u -> 78a.g(0,30%)			
			69a.u -> 78a.g(0,20%)			

Tableau7 : Principales données spectrales du modèle [Ag[PhNaph]₂]⁻¹

Bande		λ (nm)	ΔE (eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
A	Phase gazeuse	410	1,58 1,681	0,0613	82ag 79au(82,8%) 78au 84ag(15,0%)	π (ligand) π^* (ligand)
	DMSO	414	3,435	0,5460	82ag 79au(96,3%)	π (ligand) π^* (ligand)
	Ethanol	413	3,434	0,5260	82ag 79au(96,4%)	π (ligand) π^* (ligand)
	Hexane	410	3,408	0,1595	82ag 79au(91,4%)	π (ligand) π^* (ligand))
B	Phase gazeuse	380	1,681 1,58	0,3397	4au(FO=340) 78au 84ag(87,7%) 82ag 79au(12,0%)	π (ligand) π^* (ligand)
	DMSO	382	3,58 3,942	0,3250	3au(FO=0,304a.u) 78au 84ag(87,6%) 77ag 84ag(7,7%)	π (ligand) π^* (ligand)
	Ethanol	392	3,579 3,944	0,3148	3au FO=0,309a.u) 78au 84ag(88,6%) 77ag 84ag(7,0%)	π (ligand) π^* (ligand)
	Hexane	385	3,556 3,919	0,4147	4au(FO=0,357a.u) 78au 84ag(77,4%) 77ag 84ag(14,3%)	π (ligand) π^* (ligand)

Tableau8: Principales données spectrales du modèle Pt[PhNaph]₂

Bande		λ(nm)	ΔE(eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T- E
A	Phase gazeuse	484	3,072	0,0889	74ag 80au(97,2%)	D(M)+π(lig anπ□ (ligan d)
	DMSO	490	3,100	0,2604	74ag 80au(97,9%)	D(M)+π(lig anπ□ (ligan d)
	Ethanol	490	3,112	0,2539	74ag 80au(97,9%)	D(M)+π(lig anπ□ (ligan d)
	Hexane	484	3,084	0,1388	74ag 80au(97,2%)	D(M)+π(lig anπ□ (ligan d)
B	Phase gazeuse	372	4,337 3.76 4.209 4.323 3.76 3.862 4,209 4,337 3,862 3.76 4,337 4,209	0,4448	2Au((FO (a.u)=0,003) 77a.u -> 75a.g (31,1%) 79a.u -> 75a.g(26,0%) 72a.g -> 80a.u(19,9%) 71a.g -> 80a.u(5,8%) 3Au((FO (a.u)=0,181) 79a.u -> 75a.g (58,9 %) 73a.g -> 80a.u(17,0 %) 72a.g -> 80a.u(8,8%) 77a.u -> 75a.g(4,0%) 4Au((FO (a.u)=0,294) 73a.g -> 80a.u(72,2%) 79a.u -> 75a.g(8,3%) 77a.u -> 75a.g(6,1%) 72a.g -> 80a.u(3,7%)	π(ligand) π□ (ligand)
	DMSO	382	3,876 3,789 4,276 4,874 4,307 3,789 3,876 4,142 3,789 4,142	0,9833	2Au (FO (a.u)=0,887) 73a.g -> 80a.u(67,3%) 79a.u -> 75a.g(20,7%) 78a.u -> 75a.g(6,5%) 77a.u -> 76a.g(1,1%) 3Au ((FO (a.u)=0,09) 77a.u -> 75a.g(25,3%) 79a.u -> 75a.g(20,9%) 73a.g -> 80a.u(15,4%) 72a.g -> 80a.u(13,3%) 4Au((FO (a.u)=0,09) 79a.u -> 75a.g(52,4%) 72a.g -> 80a.u(11,4%)	π(ligan) π□ (ligand)

			4,252		71a.g -> 80a.u(10,6%)	
			4,307		77a.u -> 75a.g(7,4%)	

Tableau9: Principales données spectrales du modèle Pt[PhNaph]₂

Bande		$\lambda(\text{nm})$	$\Delta E(\text{eV})$	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
B	Ethanol	382	3,876 3,788 4,276 4,877 4,311 3,858 6,241 6,512 3,788 6,512 6,621 4,311	0,9675	2Au ((FO (a.u)=0,865) 73a.g -> 80a.u(66,5%) 79a.u -> 75a.g(21,5%) 78a.u -> 75a.g(6,5%) 77a.u -> 76a.g(1,1%) 3Au ((FO (a.u)=0,117) 77a.u -> 75a.g(50,9%) 79a.u -> 75a.g(12,1 %) 73a.g -> 80a.u(10,9%) 72a.g -> 80a.u(8,1%) 4Au ((FO (a.u)=0,086) 79a.u -> 75a.g(24,5%) 72a.g -> 80a.u(21,7%) 71a.g -> 80a.u(16,5%) 77a.u -> 75a.g(12,9%)	D(M)+ π (ligand) π^* (ligand)
	Hexane	375	3,774 3,874 4,325 4,182 3,874 4,325 4,182 4,289 3,774 3,874 4,289 4,289	0,6462	2Au ((FO (a.u)=0,268) 79a.u -> 75a.g(31,0%) 73a.g -> 80a.u(21,2%) 77a.u -> 75a.g(17,9%) 72a.g -> 80a.u(11,6%) 3Au((FO (a.u)=0,341) 73a.g -> 80a.u(56,0%) 77a.u -> 75a.g(17,0%) 72a.g -> 80a.u(10,1%) 71a.g -> 80a.u(4,7%) 4Au((FO (a.u)=0,062) 79a.u -> 75a.g(62,1%) 73a.g -> 80a.u(13,8%) 72a.g -> 80a.u(8,1%) 71a.g -> 80a.u(4,5%)	D(M)+ π (ligand) π^* (ligand)

Tableau10 : Principales données spectrales du modèle Pd[PhNaph]₂

Bande		λ(nm)	ΔE(eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
A	Phase gazeuse	482	3,084	0,0872	73ag 70au(96,4%)	D(M)+π(ligand))-π□ (ligand)
	DMSO	489	3,112	0,2794	73ag 70au(97,4%)	D(M)+π(ligand))-π□ (ligand)
	Ethanol	489	3,111	0,2722	73ag 70au(97,4%)	D(M)+π(liganπ □(ligand)
	Hexane	484	3,096	0,1413	73ag 70au(97,2%)	D(M)+π(liganπ □(ligand)
B	Phase gazeuse	370	4,106 3.634 3.920 3.881 3.881 4.106 4.183 4.613 4.283 4.106 4.183 3.634	0,3725	4Au((FO (a.u)=0,01) 71a.g -> 70a.u(47,2%) 69a.u -> 74a.g(18,9%) 69a.u -> 75a.g(16,2%) 72a.g -> 70a.u(6,6%) 5au((FO (a.u)=0,333) 72a.g -> 70a.u(78,9%) 71a.g -> 70a.u(10,7%) 68a.u -> 74a.g(6,1%) 73a.g -> 71a.u(0,5%) 6Au((FO (a.u)=0,041) 67a.u -> 74a.g(52,2%) 71a.g -> 70a.u(14,0%) 68a.u -> 74a.g(8,0%) 69a.u -> 74a.g(5,3%)	D(M)+π(ligan) π□ (ligand)
	DMSO	379	4.076 3.936 4.223 3.659 3.891 4.269 4.076 4.200 4.269 4.076 4.200 4.421	0,7604	4Au((FO (a.u)=0,029) 71a.g -> 70a.u(45,0%) 69a.u -> 75a.g(15,7%) 70a.g -> 70a.u(13,3%) 69a.u -> 74a.g (11,1%) 5Au((FO (a.u)=0,723) 72a.g -> 70a.u(71,5%) 67a.u -> 74a.g(11,4%) 71a.g -> 70a.u(6,3%) 68a.u -> 74a.g(2,9%) 6Au((FO (a.u)=0,014) 67a.u -> 74a.g(31,6%) 71a.g -> 70a.u(20,4%) 68a.u -> 74a.g(16,0%) 66a.u -> 74a.g(9,00%)	D(M)+π(ligan) π□ (ligand)

Tableau 11 : Principales données spectrales du modèle Pd[PhNaph]₂

Bande		λ(nm)	ΔE(eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E						
Ethanol	379	4.076	0,7526	4Au((FO (a.u)=0,04)	71a.g -> 70a.u(47,5%) 69a.u -> 75a.g(17,6%) 70a.g -> 70a.u(11,5%) 69a.u -> 74a.g(11,3%) 5Au((FO (a.u)=0,701)	D(M)+π(ligan) π□ (ligand)						
		3.939					72a.g -> 70a.u(73,1%)					
		4.226					67a.u -> 74a.g(10,5%)					
		3.659					71a.g -> 70a.u(5,70%)					
		3.891					68a.u -> 74a.g(3,30%)					
		4.272					6Au((FO (a.u)=0,015)					
		4.076					67a.u -> 74a.g(34,1%)					
		4.202					71a.g -> 70a.u(18,9%)					
		4.272					68a.u -> 74a.g(16,6%)					
		4.076					66a.u -> 74a.g(9,80%)					
		4.202										
		4.428										
		Hexane					373	4.093	0,5277	4au((FO (a.u)=0,019)	71a.g -> 70a.u (46,7%) 69a.u -> 75a.g(17,2%) 69a.u -> 74a.g(6,80%) 70a.g -> 70a.u(5,70%) 5au((FO (a.u)=0,510)	D(M)+π(ligan) π□ (ligand)
								3.632				
3.646	71a.g -> 70a.u(6,90%)											
4.262	67a.u -> 74a.g (6,20%)											
3.889	68a.u -> 74a.g (3,70%)											
4.093	6au((FO (a.u)=0,015)											
4.277	67a.u -> 74a.g(42,5%)											
4.194	71a.g -> 70a.u(18,1%)											
4.277	68a.u -> 74a.g(13,8%)											
4.093	66a.u -> 74a.g(6,10%)											
4.194												
3.646												

Tableau12 : Principales données spectrales du modèle [Cu[PhNaph]₂]⁺¹

Bande		λ (nm)	ΔE (eV)	FO (a.u)	Trans-élec(T-E)(%)	Type de T-E
A	Phase gazeuse	717	2,293 2,504	0,0564	73au 77ag(82,0%) 72au 77ag(15,2%)	$\pi(L)-\pi^*(L)+$ D(M)
	DMSO	722	2,341	0,1859	73au 77ag(92,1%)	$\pi(L)-\pi^*(L)+$ D(M)
	Ethanol	722	2,341	0,1821	73au 77ag(92,3%)	$\pi(L)-\pi^*(L)+$ D(M)
	Hexane	720	2,311 2,522	0,0979	73au 77ag(88,4%) 72au 77ag(8,40%)	$\pi(L)-\pi^*(L)+$ D(M)
B	Phase gazeuse	499	2,780 3,184 3,337	0,574	71au 77ag(78,9%) 76ag 76au (10,7%) 75ag 78au (10,7%)	$\pi(L)$ $\pi^*(\text{ligand})+$ D(M)
	DMSO	542	2,806 3,453	1,0144	71au 77ag(81,9%) 75au 78ag(5,90%)	$\pi(L)-\pi^*(L)+$ D(M)
	Ethanol	542	2,806 3,451	1,001	71au 77ag(81,8%) 75au 78ag(5,90%)	$\pi(L)-\pi^*(L)+$ D(M)
	Hexane	515	2,714 3,381 3,219	0,7594	71au 77ag(75,8%) 75ag 78au (8,10%) 76ag 76au (8,00%)	$\pi(L)-\pi^*(L)+$ D(M)

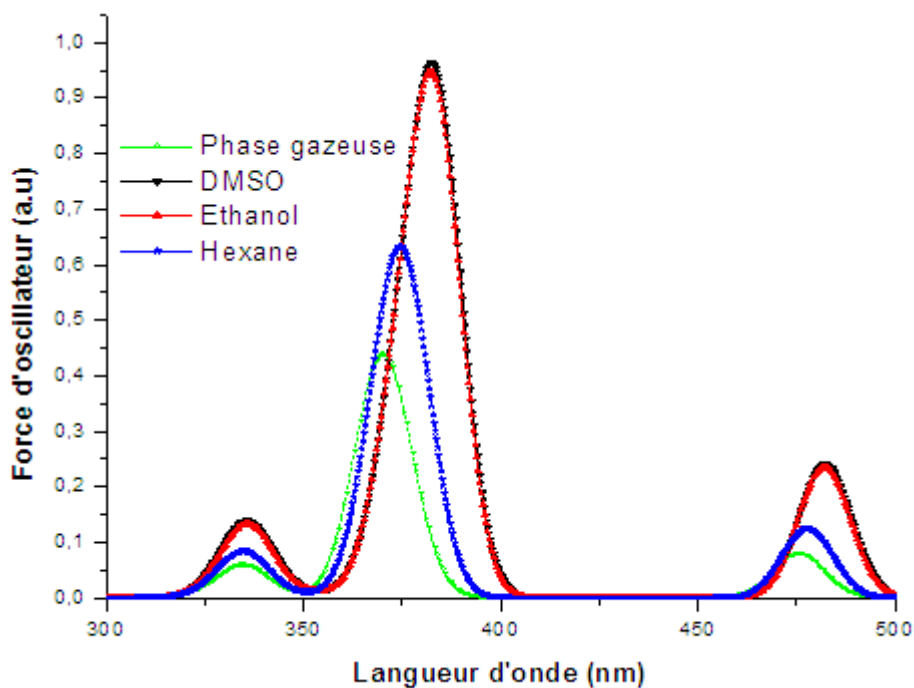


Figure7: Spectre électronique du modèle Ni[PhNaph]₂ obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants..

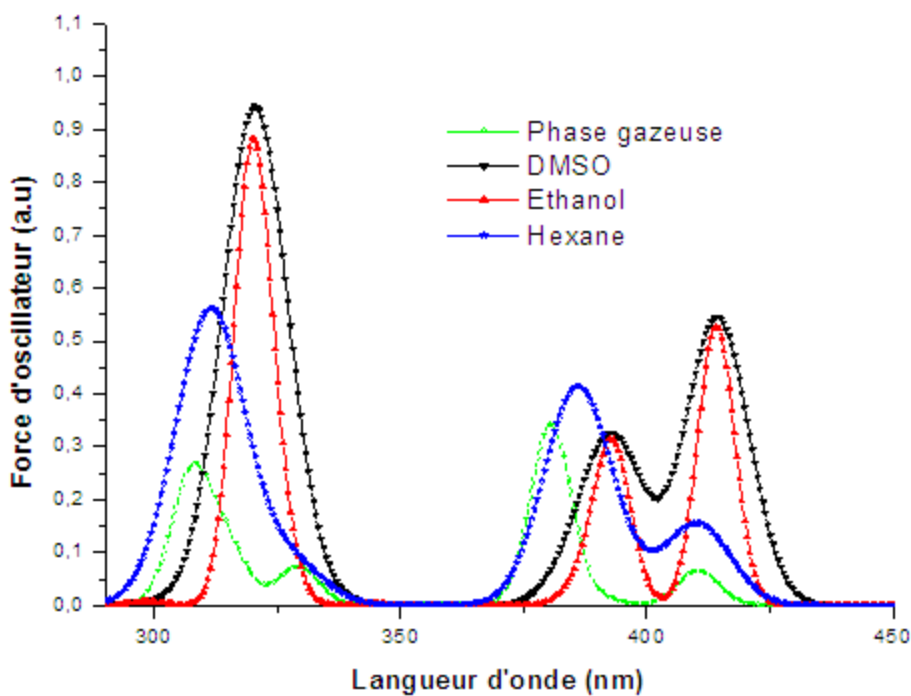


Figure 8 : Spectre électronique du modèle [Ag[PhNaph]₂]⁻¹ obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants..

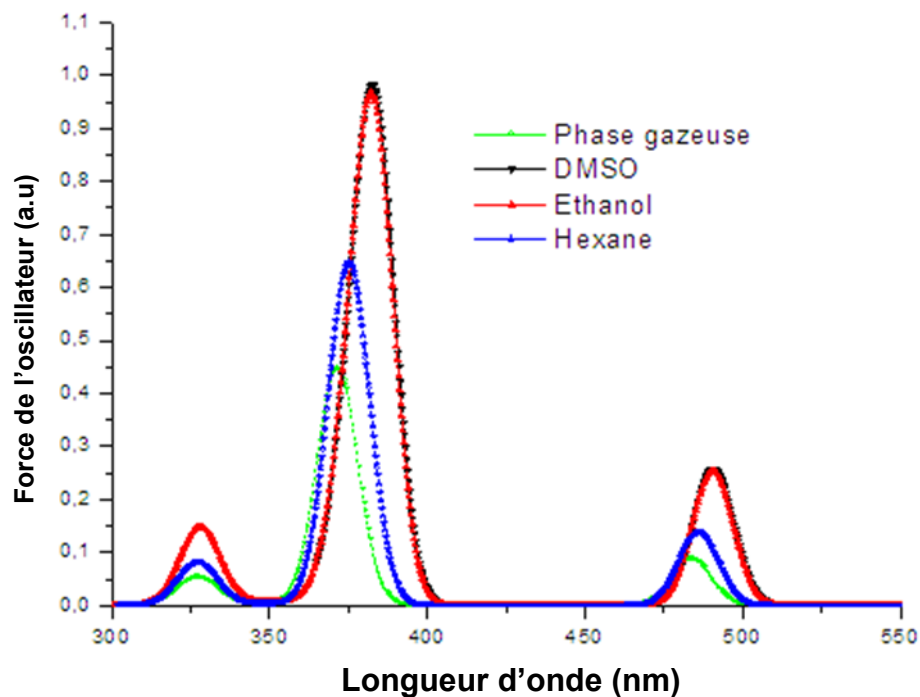


Figure 9: Spectre électronique du modèle Pt[PhNaph]₂ obtenu en phase gazeuse et les solvants.

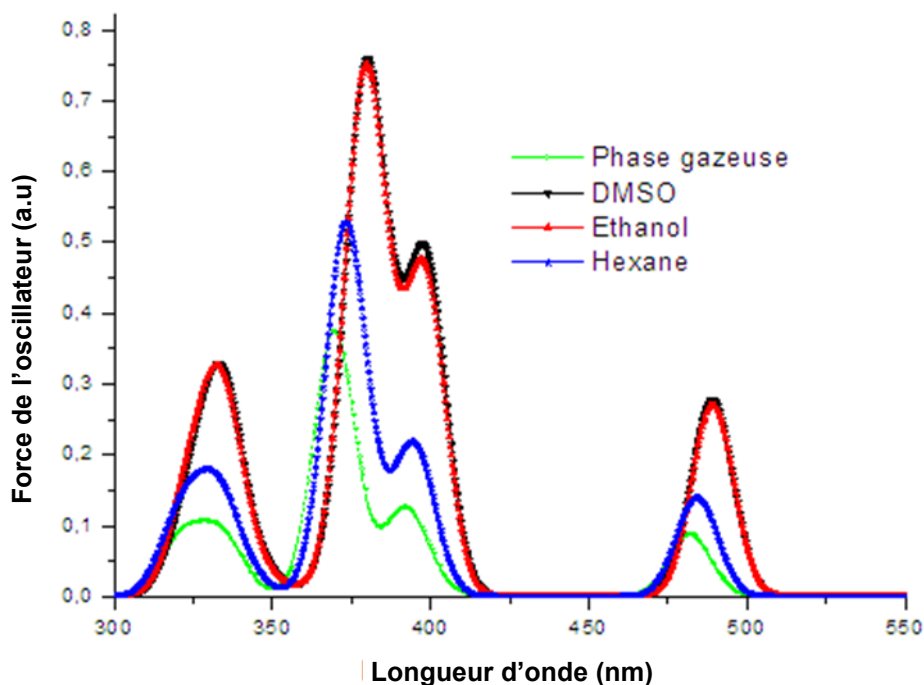


Figure 10: Spectre électronique du modèle Pd[PhNaph]₂ obtenu en phase gazeuse et les Solvants.

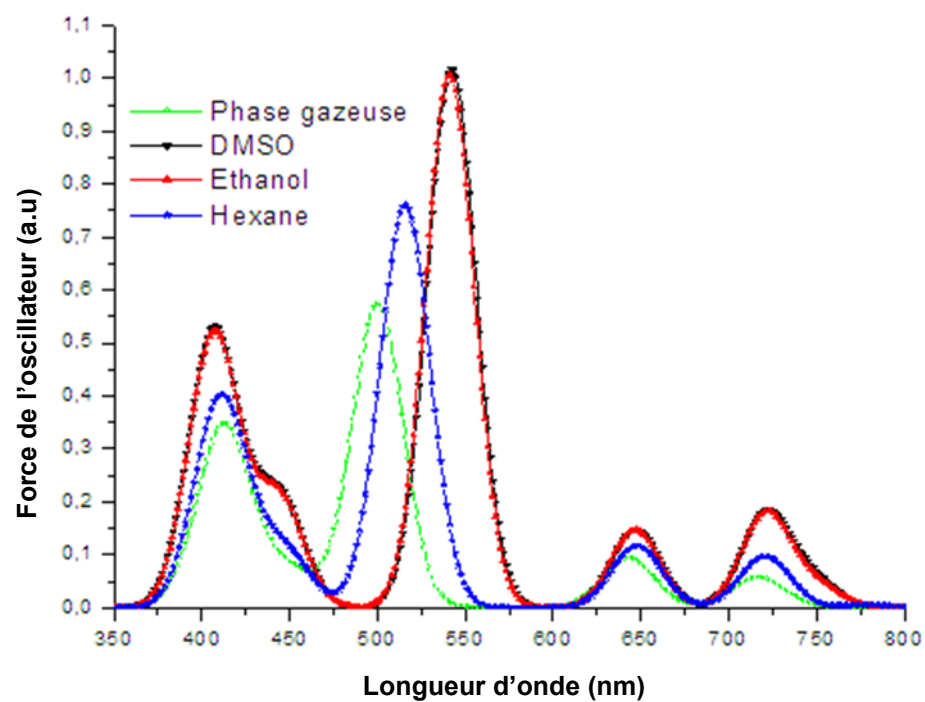


Figure 11 : Spectre électronique du modèle $[\text{Cu}[\text{PhNaph}]_2]^{+1}$ obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants.

Conclusion

Des complexes de type M [PhNaph]₂ ainsi que le ligand (azo/hydrazo) *ortho*-CH₃ ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT et la méthode TD-DFT. L'optimisation de la géométrie pour les complexes en symétrie C_i montre un accord avec les données expérimentales.

Le gap HOMO-LUMO reste supérieur à 3eV. Toutefois le gap des modèles Ag [PhNaph]₂ y compris les modèles chargés et [Cu [PhNaph]₂]⁺¹ est inférieur à 1,7eV.

La HOMO du modèle [Ag[PhNaph]₂]⁻¹ n'intervient pas dans les transitions électronique et la transition est exemptée de toute implication métallique. Les transitions sont de types LMLCT et LLCT.

Le métal est impliqué faiblement dans la composition de la HOMO des modèles Pt[PhNaph]₂, Pd[PhNaph]₂ et Ni[PhNaph]₂

Les bandes subissent un effet hyperchrome notable sous l'effet de la solvataion. Le DSMO et l'éthanol actent d'une façon similaire. Les énergie sont en accord avec l'ordre de polarité du solvant utilisé. Les solvants changent la composition des transitions et légèrement l'implication métallique.

Références

- [1] M. Raverat, E. Gabano, G. Pelosi, F. Fregonese, S. Tinello, D. Osella, *Inorg. Chem.*, 53(17), 2014, 9326-9335,
- [2] Y. M. Shen., W. L. Duan, M. Shi., *J. org. Chem.* 68, 2003, 1559-1562,.
- [3] C. -Y. Tsai, C.-H. Lin, B. -T. Ko, *Acta Cryst. E*65, m619, 2009
- [4] Liudmil Antonov, *tautomerism : Methode and Theories*, Wiley-VCH, 2013.
- [5] M. Snethalatha., C. Ravikumar, I. H. Joe, V. S. Jakumar, *journal of Raman spectroscopy*, 40(9), 2009, 1121-1126,
- [6] M. Lakhdar, Z. Bahir, *Canadian Journal Of Chemistry*, 93(5), 509-517, 2015
- [7] R. V. Solomon, R. Jagardeessan, S. A. Vadha, P. Vedha, P. Venuavanalingam *Dyes and Pigments*, 100 2014, 261-268,
- [8] Wan-JU. T, Chi-Yu.L, Bao-Tsan.K, *Acta Crystallographica Section E*, 2010
- [9] M-L. Lin, Chen-Yen, Chen-Yu, Bor-Hunn, *Acta Crystallographica Section E*, 2010.
- [10] Benathmane. M, *Contribution à l'étude de substances tinctoriales : D'Azo-composés Chromogènes*. mémoire de magistère, Soutenu le 04 juin 2005. Université mentouri Constantine.
- [11] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Raton FL, 2006
- [12] Sébastien. L, *DEVELOPPEMENT DE LUMINOPHORES A BASE D'IRRIDIUM(III) ET OPTIMISATION DE LEURS PROPRIETES COMME MATERIAUX FONCTIONNELS*, Thèse de doctorat, Sherbrook, Québec, Canada, octobre 2013
- [13] Li. P, Shan. G. -G, Cao. H. -T, Zhu. D. -X, Su. Z. -M, Jitachati. R, Brycer. M, *European journal of Inorganic Chemistry* 2014(14), May 2014, 2376-2382,

Conclusion générale

Conclusion générale

L'ensemble des calculs a été réalisé en méthode de la fonctionnelle de densité, à l'aide du logiciel ADF. Il nous a paru utile de consacrer le premier chapitre aux principes théoriques de cette méthode, décompte électronique dans les complexes et les colorants.

Le deuxième chapitre a porté sur l'étude des structure électroniques, moléculaire du colorant 1-phénol-2naphtol, l'équilibre azo/hydrazo et l'effet de la substitution sur le benzène avec les fonctions Cl, CH₃, NH₂, NO₂ et CF₃. Les isomères de positions *para* de la forme hydrazo demeurent les plus favorables avec une compétition des isomères de la position *mé*ta. L'équilibre azo hydrazo nécessite une faible énergie.

Les bandes des deux formes subissent l'effet bathochrome et l'effet hyperchrome. Le DMSO et l'éthanol agissent d'une manière similaire.

Dans le troisième chapitre une série de substituant qui sont CN, OH, tbut, COCH₃, OCH₃ sur le benzène a été étudiée sans contrainte de symétrie. La présence d'une fonction hydroxyle sur le benzène à la position *Ortho*-C16, favorise la forme azo. La présence de la fonction hydroxyle et le tertio butyle stabilise le colorant d'avantage.

Le gap HOMO-LUMO reste toujours supérieur à 3eV. Aucun isomère ne montre une planéité. L'effet solvatochromique signe les effets bathochrome et hyperchrome qui sont de la même importance pour l'éthanol et le DMSO et moins important dans l'hexane. Les pourcentages de composition des transitions sont affectés par la solvataion.

Le quatrième chapitre comporte l'étude de complexes de type CO₃M[PhNaph] et CpM[PhNaph]. L'optimisation a montré que le fragment métallique peut se griffer sur le pont azo et donne pour Mn un complexe de configuration 16MEV à couche ouverte. Le nombre d'isomères calculés montrent que le benzène donne des modèles d'avantage que le naphthalène pour le fer et le cobalt.

Les transitions électroniques montrent l'implication métallique, le DMSO et sur l'instar d'éthanol soit sur l'effet bathochrome ou les transitions électroniques. L'hexane marque un effet bathochrome moins important ou encore sur les transitions électroniques.

Le cinquième chapitre donne l'étude des modèles M[PhNaph]₂ en symétrie C_i. L'ensemble des modèles donnent une géométrie à plan carré.

Le gap HOMO-LUMO reste supérieur à 3eV. Tandis que le gap des modèles Ag [PhNaph]₂ y compris les modèles chargés et [Cu [PhNaph]₂]⁺¹ est inférieur à 1,7eV.

La HOMO du modèle [Ag[PhNaph]₂]⁻¹ n'intervient pas dans les transitions électroniques.

Les bandes sont composées de plus d'une série de transition le pourcentage de composition change selon le solvant utilisé.

Le métal est impliqué dans les transitions électroniques, le DSMO et l'éthanol ont un effet similaire.

Annexe

Annexe

I-Introduction :

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) est un programme de Fortran pour des calculs sur des atomes et des molécules en phase gazeuse ou en solution, pour tous les éléments du tableau périodique. Il a été développé à l'université de Vrije à Amsterdam par Baerends et ses collaborateurs [1]. Une bande séparée de programme est disponible pour l'étude des systèmes périodiques : cristaux, surfaces et polymères. Le programme de COSMO-RS est employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides. Il peut être employé dans la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la cristallographie et la chimie pharmaceutique.

La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density Functional Theory) qui se base sur l'approche de Kohn-Sham (voir chapitre I, partie C).

Les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair [2] alors que les corrections du gradient de l'échange et de la corrélation sont apportées par les fonctionnelles GGA telles que celles de Becke B88 [3] et de Perdew P86 [4]. Les méthodes relativistes les plus récentes (ZORA et Spin-Orbite) [5] sont implémentées dans ce programme qui offre des bases d'orbitales de Slater parfaitement adaptées pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds.

I-Bases d'orbitales utilisées:

Le code ADF comporte plusieurs ensembles de bases d'orbitales complètement testées, s'étendant, en qualité, de la simple-zêta (SZ) à la quadruple-zêta (QZ) avec diverses fonctions diffuses et de polarisation. Les ensembles de bases « tout électron » et « cœur gelé » peut être employée d'une façon contrôlée pour réduire considérablement le temps de calcul pour des systèmes comportant des atomes lourds.

- Acronymes des bases d'orbitales :

SZ : single zêta

DZ : double zêta

DZP : double zêta + 1 fonction de polarisation

TZP : triple zêta + 1 fonction de polarisation

TZ2P : triple zêta + 2 fonctions de polarisation

TZ2P+ : TZ2P + extra d (métaux 3d) ou extra f

PVQZ, QZ3P : quadruple zêta + 3 fonctions de polarisation.

QZ3P-nD : QZ3P + n diffuse mettre les fonctions s, p, d et f.

QZ4P: quadruple zêta + 4 fonctions de polarisation

II- Utilisation du logiciel ADF:

Ce programme est utilisé pour le calcul :

- d'optimisation de géométrie.
- des fréquences et des propriétés thermodynamiques.
- des états de transition.
- des énergies d'excitation, des polarisabilités et des hyper polarisabilités.
- des constantes de couplages spin-spin.
- des charges atomiques par l'analyse de Hirshfeld, l'analyse de Voronoi ou par l'analyse de Mulliken.

III- Modèle :

Plusieurs potentiels XC asymptotiquement correctes ont été mis en place dans ADF comme le potentiel LB94 (peu ou non utilisé car il donne des résultats très imprécis) [6], le GRAC [7] et la SAOP [8]. Ils ne sont pas utilisés pour l'optimisation des géométries mais plutôt, donnent des réponses pour d'autres propriétés telles que les

propriétés spectroscopiques notre choix DT/DFT(B3LYP/Cosmo). Ils conduisent généralement à des résultats supérieurs à ceux obtenus avec les potentiels LDA ou GGA.

LB94 : functional of Van Leeuwen and Baerends (la fonctionnelle de Van Leeuwen et Baerends)

GRAC : Gradient Regulated Asymptotic Correction (correction de gradient à régulation asymptotique)

SAOP : Statistical Average of Orbital Potentials (moyenne statistique des potentiels orbitales)

IV Détails des calculs :

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés avec le programme ADF 2012 [1]. La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais Local Density Approximation) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair. [3] Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 et perdew86 (BP) [3,4]. Les éléments des matrices de Fock F et de recouvrement S ont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par Te Velde et coll. [9]. Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler [10]. La quasi-totalité des complexes a été caractérisée comme minimum sur l'hyper surface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentés par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des « cœurs gelés » (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes [11]. Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette thèse a été effectué en utilisant la base TZP. Le Tableau 1 détaille pour chaque atome utilisé, la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions slatériennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL4.1 [12]

Des spectres d'absorption électroniques ont été prédit à l'aide de calculs de transitions en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), méthode introduite dans le programme ADF qui utilise la fonctionnelle B3LYP [8].

Lorsqu'on a affaire à des éléments «lourds», il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul. Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli [13] ou par une méthode plus récemment développée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [14]. L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant un $Z \geq 4$

Tableau 1 : Détails des bases utilisées pour les calculs DFT.

Elément	Base	Orbitales de cœur ^a	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation ^b
H	TZP	-	1s ²	3	2p
B	TZP	1s ²	2s ² 2p ¹	33	3d
C	TZP	1s ²	2s ² 2p ²	33	3d
N	TZP	1s ²	2s ² 2p ³	33	3d
O	TZP	1s ²	2s ² 2p ⁴		-
Cl	TZP2p ⁶	3s ² 3p ⁵		-
Ag	TZP3p ⁶	4d ¹⁰ 5s ¹ 5p ⁰		-
Cu	TZP3p ⁶	3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ⁰		-
Cr	TZP3p ⁶	3d ⁴ 4s ² 4p ⁰		-
Mn	TZP3p ⁶	3d ⁵ 4s ² 4p ⁰		-
Fe	TZP3p ⁶	3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	331	-
Co	TZP3p ⁶	3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	331	-
Ni	TZP3p ⁶	3d ⁸ 4s ² 4p ⁰	331	-
Pd	TZP (ZORA)	4p ⁶	4d ¹⁰ 5s ⁰ 5p ⁰	331	-
Pt	TZP (ZORA)	4d ¹⁰	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	331	-

^aDans le logiciel ADF; ^bune fonction de Slater par orbitale.

Références :

- [1] (a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. A. G. van Gisbergen, G. C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 931 ; (b) G.C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, Towards an order $-N$ DFT method, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 391.
- [2] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [3] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 3098.
- [4] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 8822; (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 7046.
- [5] (a) J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.*, 36 (1978) 1789; (b) J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.*, 38 (1979) 1909.
- [6] Van Leeuwen, R. and E.J. Baerends, *Physical Review A*, 49(4) (1994) 2421-2431.
- [7] Grüning, M., O.V.Gritsenko, S.J.A. van Gisbergen and E.J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*, 114 (2001) 652-660.
- [8] Schipper, P.R.T., O.V. Gritsenko, S.J.A. van Gisbergen, and E.J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*, 112 (2000) 1344-1352.
- [9] (a) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.*, 33 (1988) 87. (b) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 99 (1992) 84. [10] L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 322.
- [11] M. Casida, D. P. Chong, Eds, *World Scientific: Singapour*, 1 (1995) 155.
- [12] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL4.1*, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, (2000-2001).
- [13] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, R. F. Nalewajski, Eds; *Springer Series Topics in Current Chemistry*; Springer: Heidelberg, (1996).
- [14] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 118 (1999) 119.

Les résumés

Abstract:

The geometric parameters, electronic structures of series of dyes have 1-phenylazo-2-naphthol skeleton substituted on the benzene the haptotropic migration of a series of compound of general formula CO_3 $M[PhNaph]$ and Cp $M[PhNaph]$ ($M=Mn, Cr, Fe, Co, Cp= C_5H_5$) are investigated by means of the density functional theory.

The presence of the OH function within naphthalene induces azo/hydrazo equilibrium a similar function on the *orto*-(C16) benzene position stop it. The isomers of *para* position remain more favorites.

Dye can bind to the metal through η^4 , η^6 and $\mu^2-\eta^2$ coordination mode in agreement with the electron count and the metal nature showing its capability to adapt itself to the electron demand of the metal moiety in the investigated species favored closed shell count is 18 electron except for Mn($Mn[d]$) bind to the azo bridge, model which is deficient open shell 16 electron configuration. Among the favorite models, the benzene ring exhibit more flexional behavior than naphthalene ring. This flexibility favors the possibility of several isomers as well as their interconversion through haptotropic shifts.

$M[PhNaph]_2$ models are investigated in C_i symmetry the charged models have a gap of 1eV. the torsion angle atoms bind to the metal give square plan. Cu and Ag modèles are optimized in triplet spin state

The solvents affects of DMSO and ethanol is similar and less important within hexane and all studied species exhibit an absorption in visible region.

Keywords ; azo dye, molecular orbital, theoretical study, Charge transfer, DFT.

Résumé :

Les paramètres géométriques, les structures électroniques d'une série d'isomères de colorants de squelette 1-phenylazo-2-naphtol substitués au benzène, la migration haptotrope d'une série de composés de formule $\text{CO}_3\text{M}[\text{PhNaph}]$ et $\text{CpM}[\text{PhNaph}]$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$) et une autre série de formule $\text{M}[\text{PhNaph}]_2$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Pt}$) ont été investigués au moyen de la théorie de la fonctionnelle de densité.

La présence de la fonction OH sur le naphthalène induit l'équilibre azo/ hydaro qui cesse par l'existence d'une fonction similaire à la position *Orto*-(C16) du benzène. Les isomères de la position *para* demeurent les plus favorisés.

Le colorant peut se lier au métal à travers un mode de coordination η^4 , η^6 et $\mu^2-\eta^2$. En accord avec le comptage électronique et la nature du métal, montrant sa capacité à s'adapter à la demande électronique du métal. Dans les espèces étudiées la chaîne fermée (close-shell) est la plus favorisée avec un compte de 18 électrons à l'exception du modèle $\text{Mn}[\text{d}]$ qui est déficient (configuration à 16 électrons) donc à chaîne ouverte (open shell). Aucun des modèles n'est griffé au cycle portant la fonction OH, le benzène a un comportement plus fluxionnel que le naphthalène et le pont azo, cette souplesse favorise la possibilité d'existence de plusieurs isomères, ainsi que leur interconversion par déplacement haptotrope.

Les modèles $\text{M}[\text{PhNaph}]_2$ sont investigués en symétrie C_i les espèces chargées manifestent un gap autour de 1 eV. L'angle de torsion autour du métal donne un plan carré. Les modèles neutres Cu, Ag sont optimisés à l'état triplet.

L'influence des solvants est la même en DSMO et l'éthanol et moins importante en hexane pour toutes les espèces étudiées et que toutes les espèces étudiées révèlent une absorption dans le domaine visible.

Mots clés ; colorant azoïque, orbitale moléculaire, étude théorique, Transfert de charge, DFT .

المعلومات الهندسية و البنية الالكترونية لسلسلة من موماكبات صبغ ذات الهيكل 1-فنيل ازو-2- نفا لين المبدلة علي البنزين,الهجرة الهابتوتروبية لسلسلة من المركبات ذا الصيغة $Cp M[PhNaph]$ و $M[PhNaph]_2$ مع $M=Mn, Cr, Fe, Co, Cp= C_5H_5$ وسلسلة أخرى ذات الصيغة $M[PhNaph]_2$ (M=Ag, Cu, Pd, Pt) تمت دراستهم بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية.

إن تواجد مجموعة الهيدروكسيل على نفا لين يؤدي إلى الاتزان ازو/هيدرازو والذي يتوقف بوجود مجموعة مماثلة على البنزين في الوضعية أرتو C_{16} , تبقى موماكبات الوضعية بارا الأثبت.

يمكن للصبغ أن يربط بالمعدن بتنسيق $\mu^2-\eta^2$ et η^4, η^6 وهذا لطبيعة المعدن وعدد الالكترونات حيث أن الصبغ يتكيف مع الطلب الالكتروني للمعدن. تفضل النماذج المدروسة السلسلة المغلقة ب 18 إلكترون عدا نموذج Mn المتصل بالجسر الازوتي فإنه يفضل السلسلة المتوحة ب 16 إلكترون. و لا مركب مفضل مرطبت الحلقة المتصلة ب OH. البزين لديه سلوك مرويبي زاندا علي النفا لين هذه المرونة تتيح إمكانية الانزياح الهابتوتروبي.

النماذج $M[PhNaph]_2$ درست بالتناظر C_i وتظهر النماذج المشحونة فجوة بمقدار eV1 زاوية قتل حول المعدن تعطي مستوي مربع النموذجي Ag و Cu تم حسابها في حالة لف ثلاثي.

إن DSMO و الغول الاتيلي يمتلكان نفس التأثير وقله بالنسبة للهكسان لكل النماذج المدروسة وأن كل النماذج تظهر امتصاص في المجال المرئي.

الكلمات الفتاحية: صبغ ازوتي , المدار الجزيئي , إنتقال الشحنة, الدراسة النظرية, نظرية الكثافة الفعالة.