

République Algérienne Démocratique Populaire  
Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université de Chikh-Laarbi Tébessi  
Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la vie  
Département: Sciences de la matière



## MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : Chimie organique et chimie des matériaux organiques

Thème:

# Etude Théorique en méthode DFT d'une structure métal diazo

Présenté par:

ABAIDIA NADJOUA

Devant le jury:

Chabbi Kaouther	MAA	U. Tébessa	président
Mansouri Lakhdar	MCB	U. Tébessa	Rapporteur
El hssasna Souhir	MAB	U. Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 23/05/2017 à 13:00

Note : 12,00 Mention: TRÈS BIEN

## Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Abaidia Nadjoua

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : Des sciences de la Matières

N° de carte d'étudiant : 4018788/2010

Année universitaire : 2016/2017

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Spécialité : chimie organiques et matériaux organiques

Intitulé du mémoire : Etude Théorique en méthode DFT

d'une structure métal diazo

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

### Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 12/06/2017

Signature de l'étudiant(e) :

Abaidia

## المخلص

الخصائص الهندسية و البنية الالكترونية لسلسلة من مماكبات الصبغ ذات الهيكل 1-فنييل ازو-2- نفا لين المبدلة علي البنزين, وسلسلة أخرى ذات الصيغة  $M[\text{diazo}]$  ( $M=\text{Cu},\text{Pd},\text{P};\text{tNi}$ ) تمت دراستهم بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية.

إن تواجد مجموعة الهيدروكسيل على نفا لين يؤدي إلى الاتزان ازو/هيدرازو و تكون المماكبات  $\text{AzoF}_2$ ;  $\text{HydazoF}_3$ ,  $\text{AzoBr}_1$ ;  $\text{HydrazoBr}_1$ ;  $\text{AzoCl}_1$ ,  $\text{HydrazoCl}_1$ ;  $\text{AzoI}_1$ ;  $\text{HydrazoI}_1$ .. ثابتة طاويا.

يمكن للصبغ أن يرتبط بالمعدن بتنسيق مع طبيعة المعدن وعدد الالكترونات حيث أن الصبغ يتكيف مع الطلب الالكتروني للمعدن تفضل النماذج المدروسة السلسلة المفتوحة ب16 إلكترون النماذج  $M[\text{diazo}]$  درست بالتناظر Ci وتظهر النماذج زاوية قتل حول المعدن تعطي مستوي مربع للنماذج  $\text{Cu}$  و  $\text{Pd}$   $\text{Pt}$   $\text{Ni}$ .

## Résumé

Les paramètres géométriques, les structures électroniques de la série de colorants ont le squelette 1-phénylazo-2-naphtol substitué sur le benzène par les séries Cl, Br, F et I et M [diazole] (M =, Cu, Pd, P, Ni) Stabilité des isomères AzoF2; HydazoF3, AzoBr1, HydrazoBr1, AzoCl1, HydrazoCl1, AzoI1, HydrazoI1..

Le colorant peut se lier au métal en accord avec le compte d'électrons et la nature métallique montrant sa capacité à s'adapter à la demande d'électrons du métal se lient au pont azoïque et à l'oxygène, modèle qui est une configuration électronique déficiente en coquille ouverte 16.

## Abstract

The geometric parameters, electronic structures of series of dyes have 1-phenylazo-2-naphthol skeleton substituted on the benzene by Cl Br F and I series and M[diazo] (M=Cu,Pd,P ;Ni) lead to the stability of isomers AzoF2 ;HydazoF3,AzoBr1 ;HydrazoBr1 ;AzoCl1,HydrazoCl1 ;AzoI1 ;HydrazoI1..

Dye can bind to the metal in agreement with the electron count and the metal nature showing its capability to adapt itself to the electron demand of the metal bind to the azo bridge and Oxygen, model which is deficient open shell 16 electron configuration .

## Remerciements

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquelles ce travail n'aurait pas été réalisé.

J'adresse mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce mémoire.

En premier lieu , Je remercie **M. Mansouri Lakhder**, professeur a l'université de Tébessa, En tant que directeur de mémoire, il m'a guide dans mon travail et m'a aidé à trouver des solutions pour avancer.

Tout ma gratitude va au **Madame Chabbi Kawther** et **Madame ELhsasna Souhir** d'avoir pris le temps de juger et examiner ce travail.

Sur un tout autre plan, mes remerciements les plus chaleureux vante a mes parents, mon frère et sœurs pour leur soutien précieux tout au Lang de la préparation de ce travail.

## Dédicaces

**A mes très chers parents**

**Pour leur patience et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragement.**

**A mes frères et mes sœurs.**

**A tous les membres de ma famille.**

**A tous mes professeurs.**

**A tous mes collègues.**

**Et amis pour leurs conseils et leurs soutiens précieux.**

**A tous ceux qui me sont chers.**

**Avec toute mon affection et mon amour.**

**Je leur dédie ce modeste travail.**

## Sommaire

Introduction générale .....	3
-----------------------------	---

## Chapitre I

## Partie A

I-1 Introduction .....	5
I.2.1 Classification des colorants .....	6
I-2-1-1 Classification chimique.....	6
I-2-1-1-1 Colorants azoïques.....	7
I-2-1-1-2 Colorants anthraquinoniques.....	8
I-2-1-1-3 Les colorants triphénylméthanés .....	9
I-2-1-1-4 Les colorants indigoïdes .....	10
I-2-1-1-5 Les colorants xanthines .....	10
I-2-1-1-6 Les phtalocyanines.....	11
I-2-1-1-7 Les colorants nitrés et nitrosés .....	11
I-2-1-2- Classification tinctoriale.....	12
I-2-1-2-1-Colorants acides.....	12
I-2-1-2-2-Les colorants basiques ou cationiques.....	12
I-2-1-2-3-Colorants à mordant .....	12
I-2-1-2-4-Colorants directs .....	12
I-2-1-2-5-Colorants réactifs .....	13
II EFFET DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE .....	13
II-1-2 Sous oxygénation.....	13
II-1-3-Couleur, turbidité, odeur .....	13
II-2-Les dangers à long terme .....	14
Références .....	15

## Partie B

I-Introduction .....	18
II-Règle des dix-huit électrons : .....	18
II-1-Décompte du nombre d'électrons .....	19
III- Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition.....	20
Références .....	23

**Chapitre:II**

**2-1- Introduction: ..... 25**  
**2-2- Etude des isomères : ..... 26**  
**2-2-1- la Molécule a deux forme Azo et Hydrazo: ..... 26**  
**Les structures optimisées :..... 31**  
**Conclusion ..... 45**  
**Référence ..... 46**

**ChapitreIII**

**3-1-Etude des complexes de type M[diazo]: ..... 48**  
**Références ..... 57**

**Conclusion**

**Conclusion générale..... 59**

**Annexe**

**Annexe ..... 61**

# Introduction générale

## Introduction générale

La chimie des complexes des métaux de transition est un domaine qui se développe sans cesse 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.

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, Br, F, et I substitué sur le benzène du colorant 1-phénylazo-2-naphtol.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de coordination du colorant azoïque aux métaux Pt Pd Cu et Ni.

**Chapitre1**

**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 croissante 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 <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> 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].**

<b>Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique</b> -colorants acides - colorants directs - colorants à mordants	<b>Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application</b> -colorants de cuves -colorants au soufre -colorants azoïques
<b>Colorants contenant groupe fonctionnel cationique</b> -colorants basiques	<b>Classe spéciale des colorants</b> -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 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.

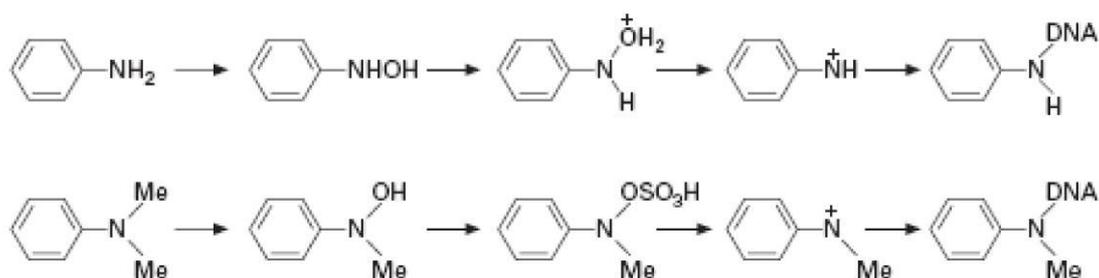
#### a- Propriétés physico-chimiques [11].

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.

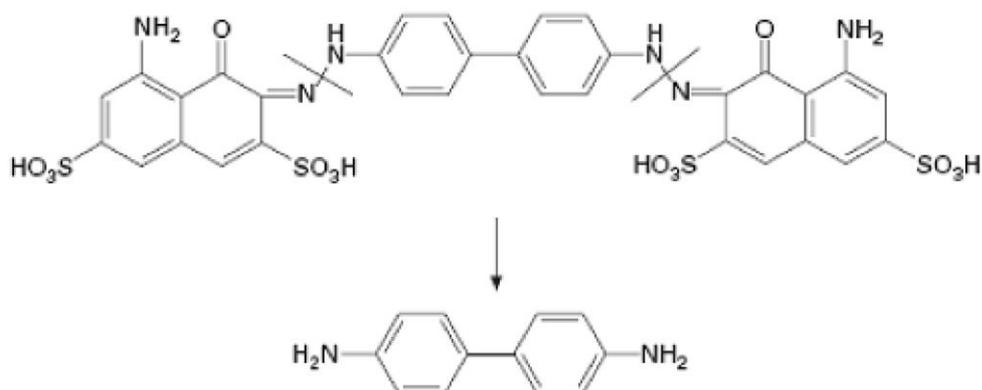
### b- Toxicité

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( $\text{NO}_2$ ) ou halogène ( $\text{Cl}_2$ )



**FigureI-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.



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

#### I-2-1-1-2Colorants 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.

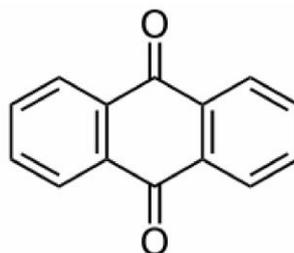
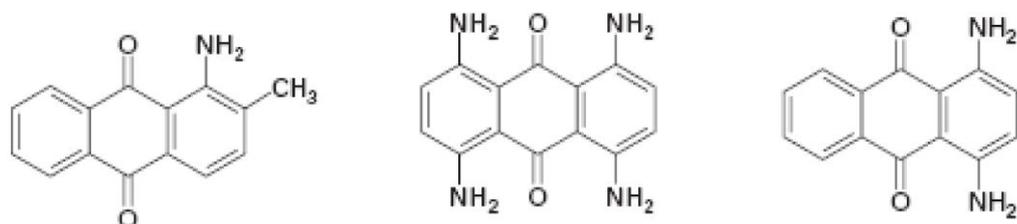


Figure I-3 : Exemple de colorant anthraquinonique.

#### 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

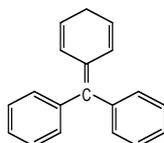
Disperse Violet 1

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

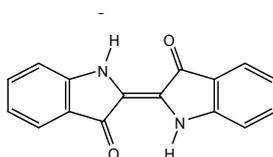
Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent 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

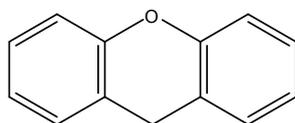
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en 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 colorants xanthines

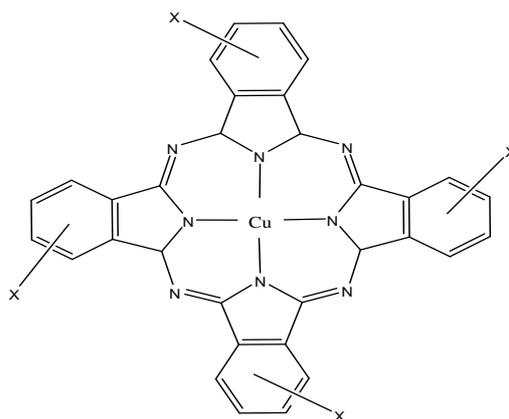
Les colorants xanthines sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés 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

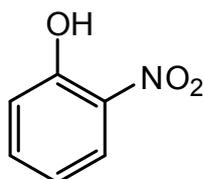
Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) . La figure I.6 donne un exemple de colorant phtalocyanine.



*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 (-NO<sub>2</sub>) 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 sulfonâtes 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 sulfonâtes. 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

Colorant —Y+HO— Cellulose et Cellulose — O — Colorant + HY

Soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide

Colorant —X+H<sub>2</sub>N — Laine et Colorant — HN — Laine + HX

## **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  $5 \times 10^{-6}$  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.

### 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](http://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 ,soutenu 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<sup>em</sup> 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 dyes tuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 41986, 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,.

**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.

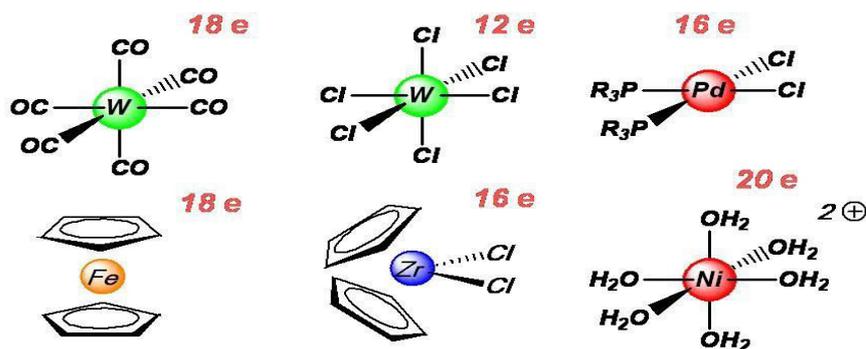
## II-Règle des dix-huit électrons :

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 coordinence.

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  $d^8$   $\Rightarrow$  électrons de valence (EV, couche externe)

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

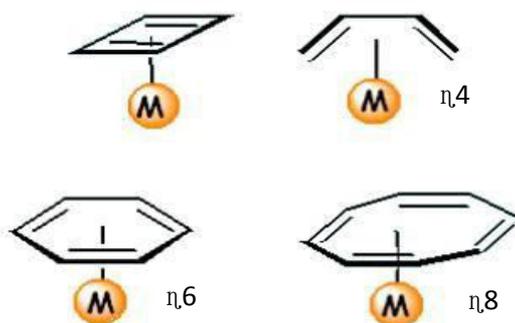
des ligands neutres de type I :

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 n (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit

## Chapitre I Partie B: Décompte électronique dans les complexes

l'haptacité, notée  $\eta^x$ , où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique.



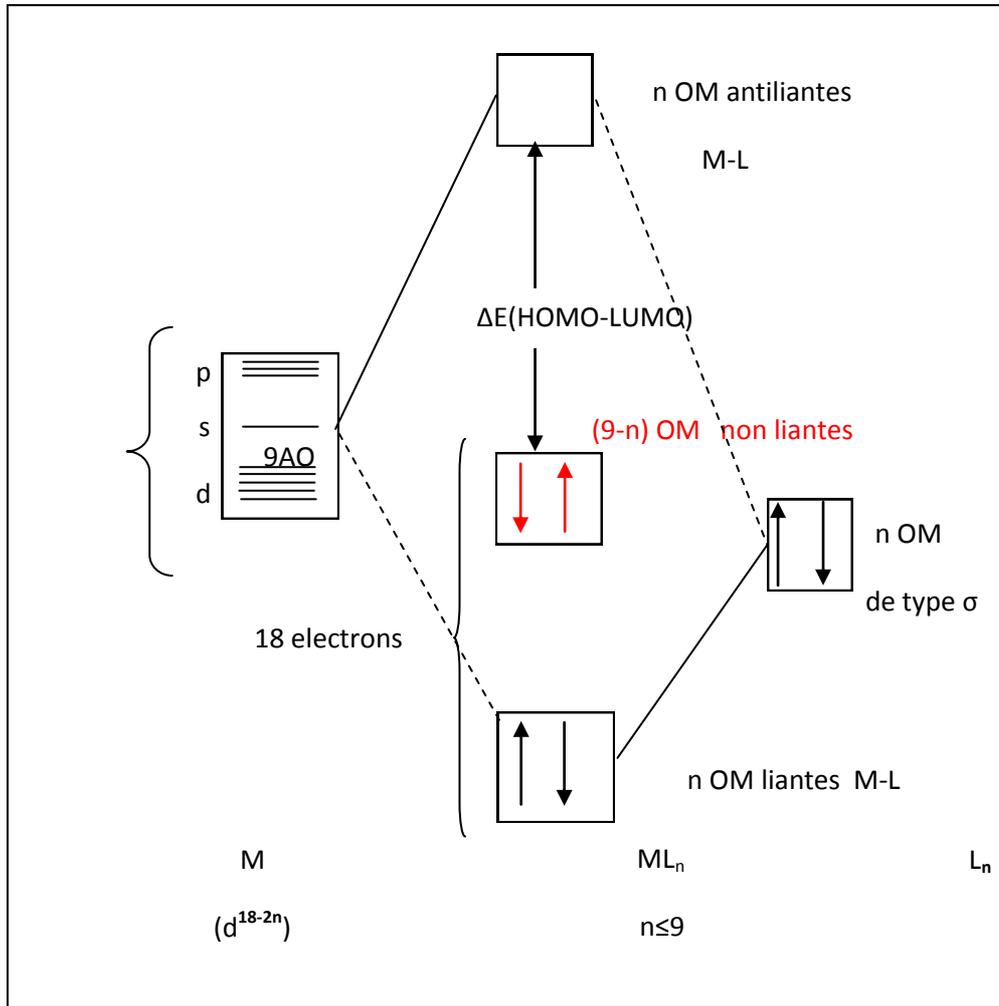
Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels NTE et EVM :

-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'haptacité 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  $\pi$ . Le diagramme Suivant illustre les interactions de type sigma :

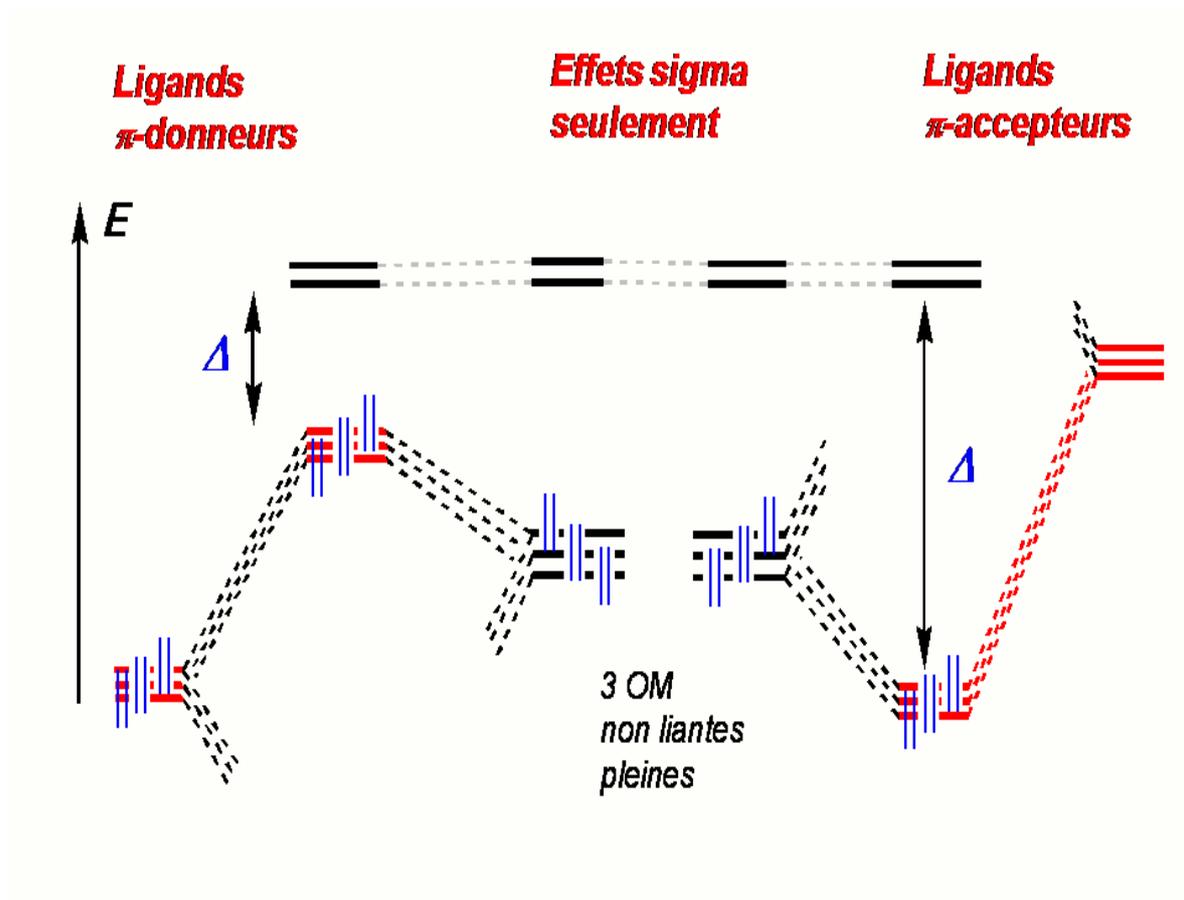


**Figure1** : Diagramme d'interaction générale pour un complexe  $ML_n$  à 18 électrons

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

On distinguera alors deux types de ligands :

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



**Figure 2: Diagramme d'interaction tenant compte des effets  $\pi$**

Remarque :  $\Delta$  est l'écart énergétique entre les deux groupes d'orbitales. Plus le recouvrement entre les ligands et le métal est important plus  $\Delta$  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 MaximDossin.
- [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

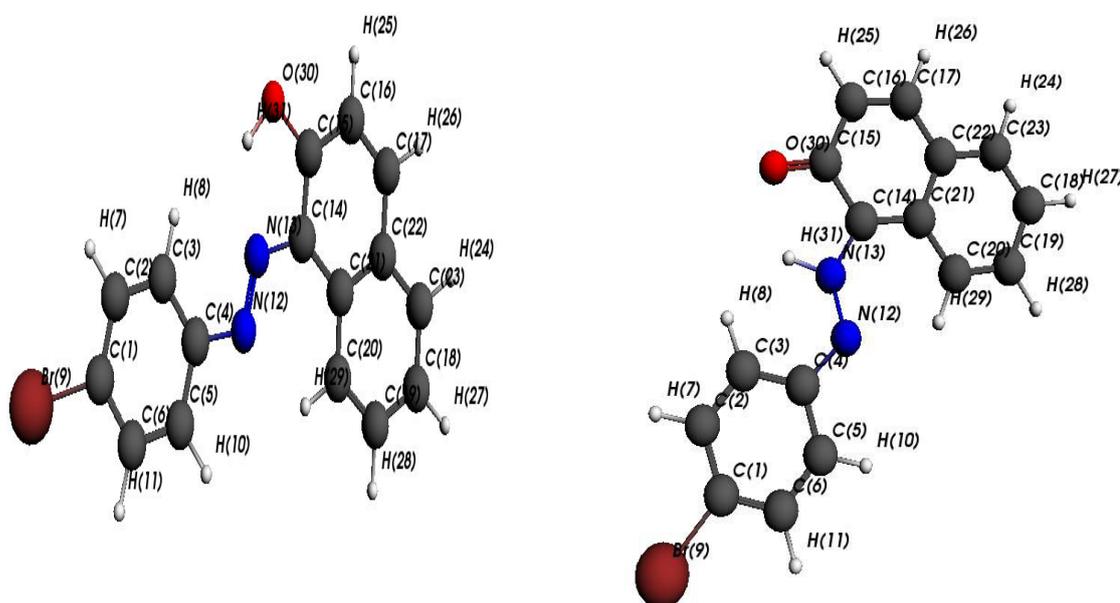
## **CHAPITRE 2:Etude des isomères Azo-2- Naphtol**

**2-1- Introduction:**

Ce chapitre concerne l'utilisation de la DFT pour étudier les propriétés structural, les stabilité des molécule a forme Azo, Hydrazo et les complexes aussi, les résultats des études théoriques seront discutés, Nous commençons par une présentation du code ADF que nous avons utilisé au cours de nos travaux.

**2-2- Etude des isomères :****2-2-1- la Molécule a deux forme Azo et Hydrazo:**

Les molécules étudiées ont de la forme qui sont en équilibre Azo, Hydrazo et elles sont représentées sur la figure 1, et les valeurs des grandeurs géométriques obtenues par le programme ADF sur la figure 2. Et nos résultats sont présentés sur le tableau 3. Les molécules ont été traitées en base/fonctionnelle TZP/ BP.



**Figure1:** un exemple de structure optimisée Azo,X et Hydrazo,X avec numérotation

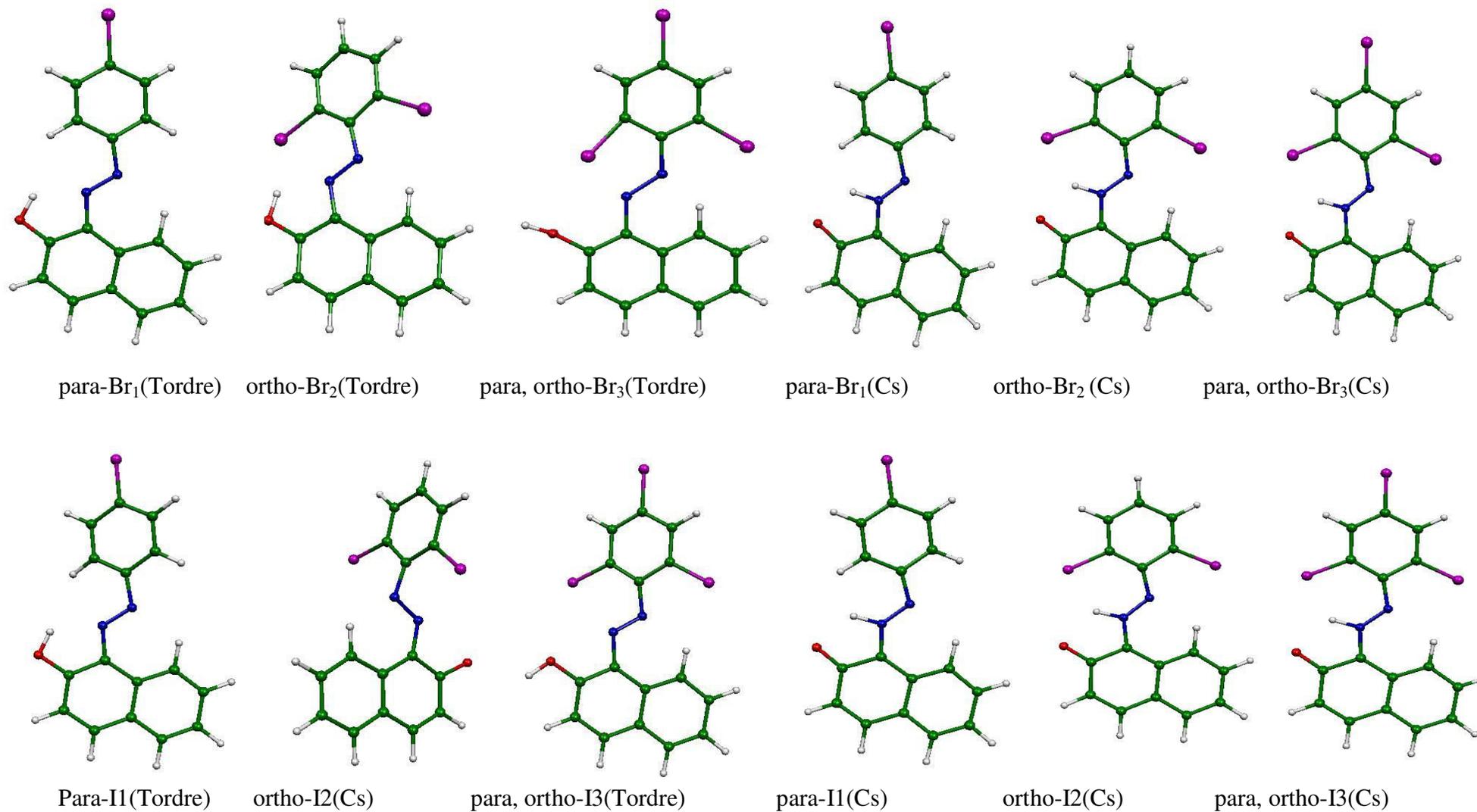
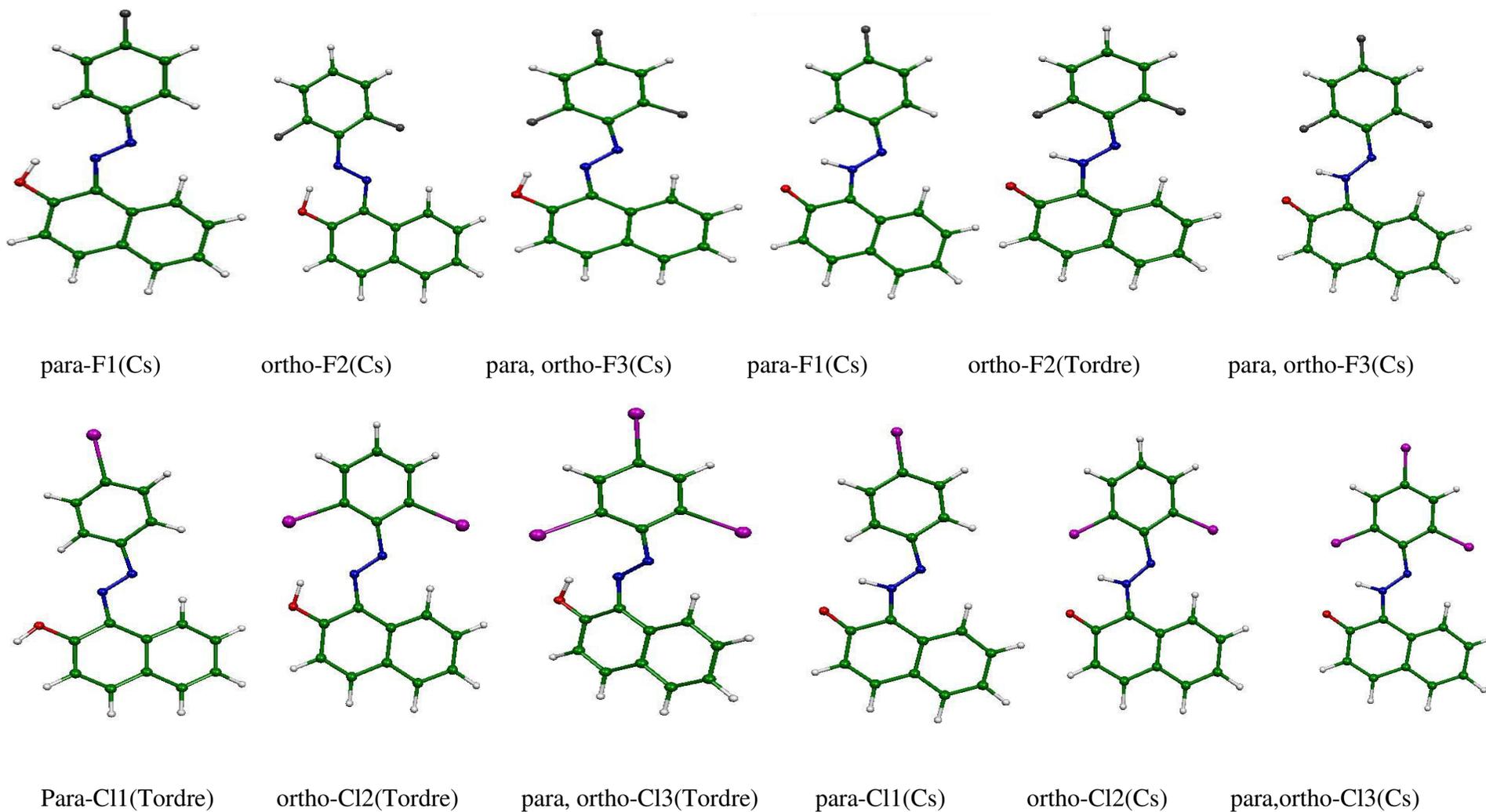


Figure2: Structures optimisées



**Figure3:** Structures optimisées

	E (eV)	HOMO	LUMO	GAP	N12-N13 (A°)	Cycl1 (A°)	Cycl2 (A°)	Cycl3 (A°)	Ang1 (°)	Ang2 (°)	Ang3 (°)
Azo.F1	4,41	-5,386	-3,508	1,878	1,28	1,39	1,41	1,409	180	115,1	120,2
Azo.F2	0	-5,419	-3,57	1,849	1,297	1,40	1,42	1,40	180	118,1	115,5
Azo.F3	1,43	-5,466	-3,607	1,859	1,285	1,39	1,41	1,408	180	116	119,5
Hyd.F1	73,35	-5,213	-3,769	1,444	1,356	1,39	1,43	1,409	180	115,9	129,6
Hyd.F2	73,29	-5,267	-3,782	1,485	1,397	1,39	1,43	1,409	176,7	118,1	127,3
Hyd.F3	0	-5,561	-2,158	3,403	1,362	1,39	1,43	1,409	180	125,7	129,8
Azo.Br1	0	-5,435	-3,6	1,835	1,281	1,39	1,41	1,408	182	114,9	120,2
Azo.Br2	63,36	-5,387	-3,592	1,795	1,281	1,40	1,42	1,408	178,8	116,4	119,8
Azo.Br3	113,78	-5,597	-3,739	1,858	1,292	1,38	1,41	1,389	179,2	115	116,3
Hyd.Br1	0	-5,280	-3,855	1,425	1,356	1,39	1,43	1,409	180	115,7	129,5
Hyd.Br2	63,44	-5,311	-3,829	1,482	1,362	1,40	1,43	1,409	180	121,1	126,6
Hyd.Br3	119,53	-5,416	-3,962	1,454	1,362	1,40	1,43	1,409	180	129	129,6
Azo.Cl1	0	-5,386	-3,557	1,829	1,281	1,39	1,41	1,408	176,7	114,6	120,1
Azo.Cl2	39,72	-5,454	-3,615	1,839	1,295	1,40	1,40	1,421	180,2	115,8	119,2
Azo.Cl3	95,37	-5,077	-3,488	1,589	1,277	1,40	1,41	1,408	175,7	115,4	117,9
Hyd.Cl1	0	-5,255	-3,832	1,423	1,356	1,39	1,43	1,409	180	115,5	129,3
Hyd.Cl2	45,29	-5,288	-3,804	1,484	1,361	1,40	1,43	1,409	180	120,9	127
Hyd.Cl3	84,3	-5,382	-3,927	1,455	1,361	1,40	1,43	1,409	180	121	127,1
Azo.I1	0	-5,108	-3,392	1,716	1,276	1,39	1,41	1,408	177,9	113,5	118,5
Azo.I2	71,51	-5,408	-3,641	1,767	1,282	1,403	1,420	1,407	180	117,9	120
Azo.I3	140,68	-5,545	-3,76	1,785	1,278	1,401	1,42	1,408	184	115,6	120,4
Hyd.I1	0	-5,291	-3,878	1,413	1,356	1,40	1,432	1,409	180	115,4	129,3
Hyd.I2	82,48	-5,333	-3,855	1,478	1,366	1,405	1,433	1,409	180	122,4	127,4
Hyd.I3	154,14	-5,442	-4	1,442	1,366	1,405	1,433	1,409	180	130,1	129,6

**Tableau3:** paramètres structuraux des molécules Azo.(X) , Hydrazo. (X)

Remarque:

Ang1: l'angle entre C4-N12-N13-C14

Ang2: l'angle entre C4-N12-N13

Ang3: l'angle entre N12-N13-C14

**Les structures optimisées :**

De point de vue énergétique l'isomère Azo.F2 donne la structure la plus stable  $\Delta E = 0 \text{ eV}$ , avec une compétition de l'isomère de la structure Azo.F3 avec un écart énergétique  $\Delta E = 1,43 \text{ eV}$ , l'isomère Azo.F1 est le moins stable avec un éloignement énergétique relative  $\Delta E = 4,41 \text{ eV}$  du plus stable.

L'isomère Hydrazo.F3 est le plus favori énergétiquement  $\Delta E = 0 \text{ eV}$ , suivi de l'isomère Hydrazo.F2 puis Hydrazo.F1, Les valeurs des énergies relatives sont respectivement  $\Delta E = 73,29 \text{ eV}$ ,  $\Delta E = 73,35 \text{ eV}$ .

Toutefois l'ordre de stabilité est donné par la séquence suivante : Azo.Br1  $\Delta E = 0 \text{ eV}$ , Azo.Br2  $\Delta E = 63,36 \text{ eV}$ , Azo.Br3  $\Delta E = 113,78 \text{ eV}$ .

L'ordre de stabilité reste inchangé pour les isomères de la forme hydrazo; Hydrazo.Br1, Hydrazo.Br2 et Hydrazo.Br3 et les valeurs des énergie relatives sont respectivement:  $\Delta E = 0 \text{ eV}$ ,  $\Delta E = 63,44 \text{ eV}$ ,  $\Delta E = 119,53 \text{ eV}$ .

la structure Azo.Cl1 est la plus stable  $\Delta E = 0 \text{ eV}$ , suivi de la structure Azo.Cl2 avec un écart énergétique  $\Delta E = 39,72 \text{ eV}$ , suivi la structure Azo.Cl3 avec énergétique  $\Delta E = 95,37 \text{ eV}$ .

Néanmoins La structure Hydrazo.Cl1 est la plus stable  $\Delta E = 0 \text{ eV}$  parmi les isomères optimisés, suivi de l'isomère Hydrazo.Cl2 avec écart d'une énergie  $\Delta E = 45,29 \text{ eV}$ , l'isomère le moins stable est e Hydrazo.Cl3 avec une énergie  $\Delta E = 84,3 \text{ eV}$ .

Pour les isomères contenant l'iode les calculs manifestent la stabilité de Azo.I1  $\Delta E = 0 \text{ eV}$ , l'isomère Azo.I2 révèle un écart énergétique  $\Delta E = 71,51 \text{ eV}$ , au delà c'est l'isomère Azo.I3 avec un écart énergétique  $\Delta E = 140,68 \text{ eV}$ , Ce qui parmi l'ordre de stabilité suivant; Hydrazo.I1  $\Delta E = 0 \text{ eV}$ , Hydrazo.I2  $\Delta E = 82,48 \text{ eV}$ , Hydrazo.I3  $\Delta E = 154,14 \text{ eV}$ .

La présence d'un seul atome attracteur des électron qui induit un effet attracteur mène à la stabilité des isomère de position Azo.X1 et Hydrazo.X1 (X1=Br,Cl,I), mais la présence de deux atomes attracteur stabilise uniquement l'isomères du fluore Azo,F2, tandis que la présence de trois atomes attracteurs d'électrons est un facteur de déstabilisation cela est due à l'effet compétitif sur le benzène. On outre les isomère de fluore donne une symétrie  $C_s$ .

Ainsi le classement suivant selon angles est obtenu:

Hyd.Br1(180 deg)= Hyd.Br2 (180 deg)= Hyd.Br3(180 deg)

Azo.Cl1(176,7 deg)>Azo. Cl2 (180,2deg)>Azo.Cl3(175,7 deg)

Hyd.Cl1(180 deg)=Hyd.Cl2(180 deg)= Hyd.Cl2(180 deg)

Azo.I1(177,9 deg)< Azo.I2(180 deg)< Azo.I3(184 deg)

Hyd.I1(180 deg)= Hyd.I2(180 deg)= Hyd.I3(180 deg)

à l'exception ce cas:

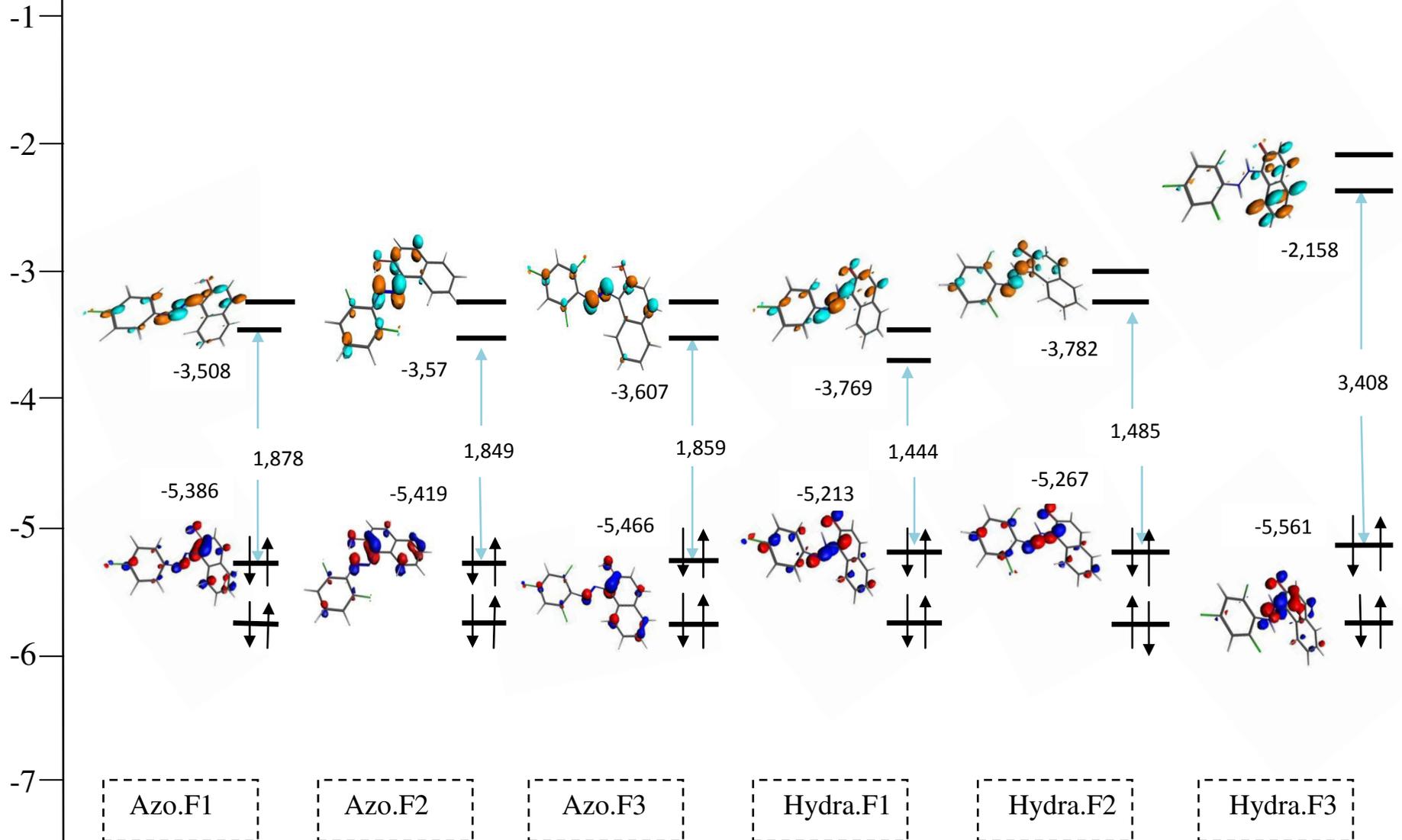
Azo.F2(180 deg)=Azo.F3(180deg)= Azo.F3(180 deg)

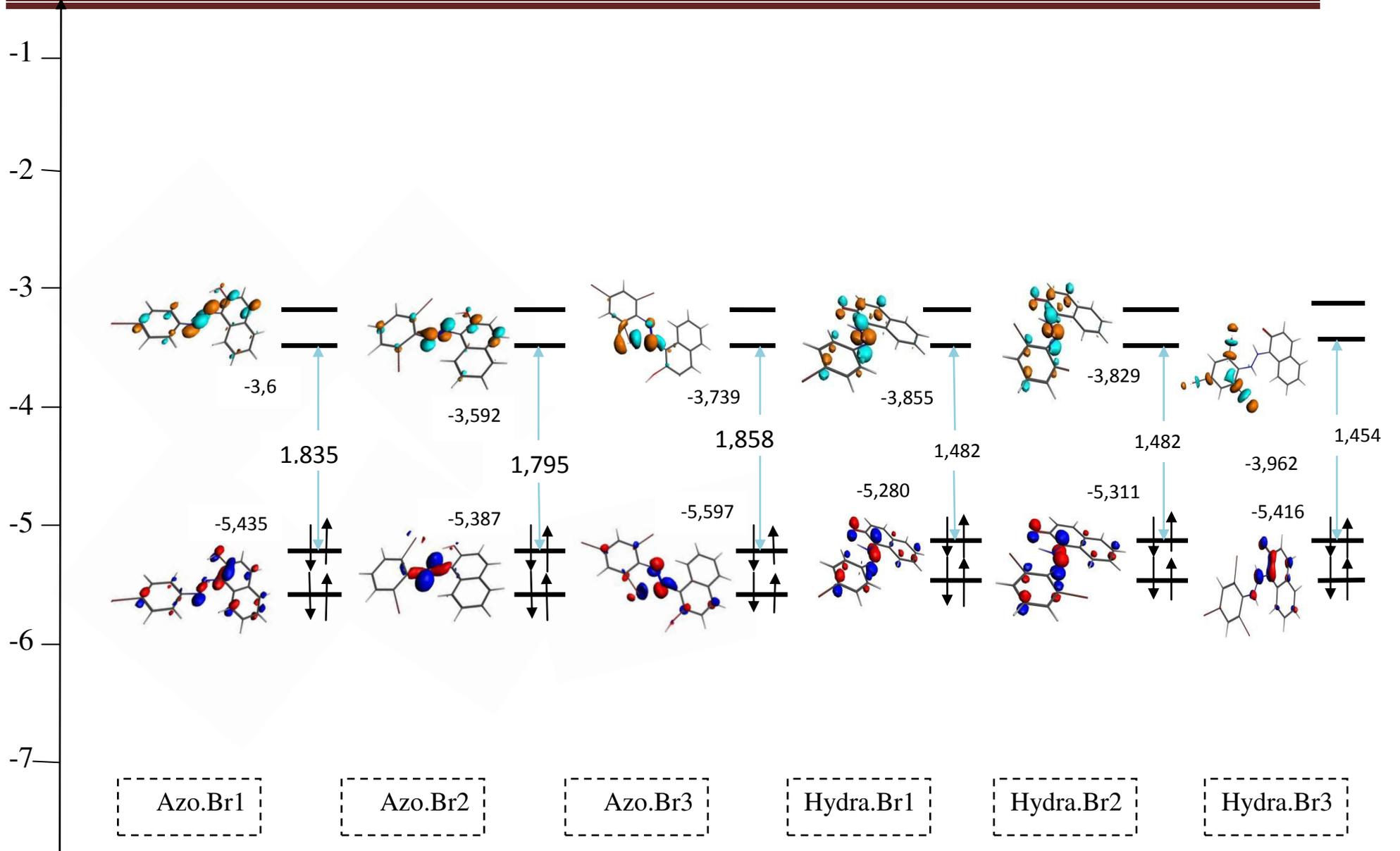
Hyd.F3(180 deg)> Hyd.F2(176,7 deg)< Hyd.F1(180 deg)

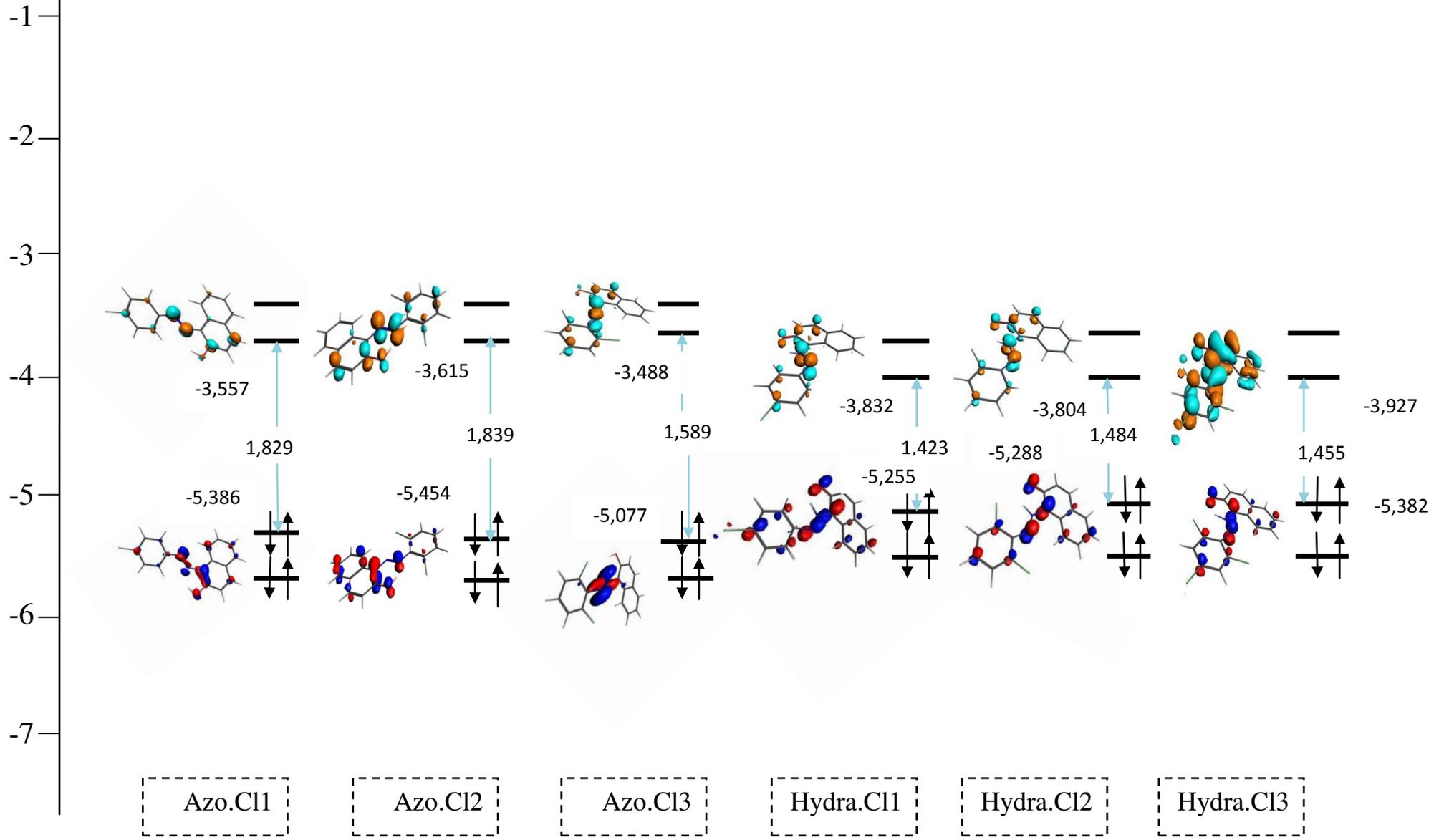
Deux orbitales moléculaires, appelées orbitales frontière, jouent un rôle particulier:

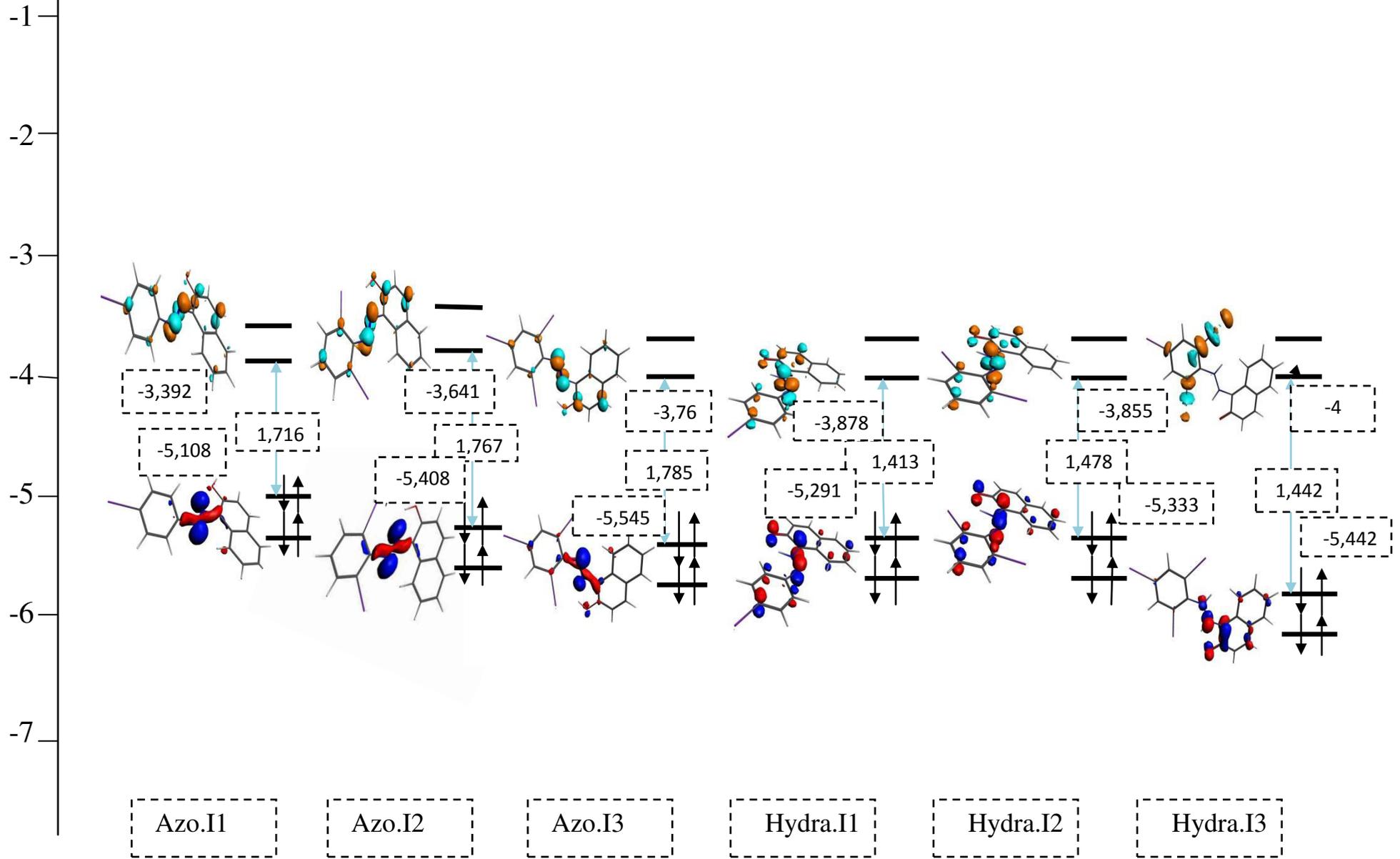
- **HOMO:** (HighestOccupiedMolecular Orbital) Traduit le caractère électro-donneur (nucléophile)de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.
- **LUMO:** (Lowest Un occupiedMolecular Orbital) Traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons.

Le gap HOMO-LUMO c'est la différence d'énergie qui donne les propriétés des molécules.









En observe pour la structure Azo.F1 que la HOMO est plus stationnée sur le pont –N12=N13- et sur le cycle 2,3, et s'étend en quelque mesure sur C1.F1 et la même localisation pour la LUMO est observée. La structure Azo.F1 est la plus stable avec  $\text{gap}=1,878\text{eV}$ .

Le gap HOMO-LUMO pour l'isomère Azo.F2 est de  $1,849\text{eV}$ , avec une HOMO localisée sur le pont –N12=N13-, O30, H31, cycle 1, 2,3. La LUMO est localisée sur –N12=N13-, O30, H31, C6, F2, cycle 1, cycle2.

La HOMO de la structures Azo.F3 est localisée similairement que la HOMO de la structure précédente, mais la LUMO stationne en grande partie sur le pont azo C1, F1, C4, F2, C5, reste remarquer que le Fluore F3 n'a pas de contribution avec un  $\text{gap}=1,859\text{eV}$ .

La HOMO et la LUMO de la structure Hydrazo.F3 est concentrées sur le pont N12=N13, N12,H31, C14,O30, C4,N12,N13,C14, s'étend eu quelque mesure aux C1,F2, C5,F3 avec un gap de  $3,403\text{eV}$ , reste a dire que les fluores n'ont pas de contribution .

On peut dire que les structure Azo.F1, Azo.F2, Azo.F3 possadants le même gap mais pour les formes hydrazo le gap est atténué pour Hydra Azo F1 et Hydrazo F2 ; tandis que pour l'isomère Hydarzo F3 le gap est de  $3,408\text{eV}$  cela amène à dire que la présence de trois atomes du Fluore sur le benzène ont un effet considérable sur le gap .

On outre, les LUMO d'isomère Hydrazo.F3 débute d'un niveau énergétique de  $-3.2\text{eV}$  .l'éloignement vers la stabilité de la LUMO d'isomère HydarzoF1 et Hydarzo F2 est de  $2.3\text{eV}$  et  $1.9\text{eV}$  respectivement

Pour la HOMO et la LUMO d'isomère Azo.Br1 est concentrée sur le pont N12=N13, C1, Br1, C15,O30, et s'tendent en quelque mesure sur Cycle2,3 avec un  $\text{gap}=1,835\text{eV}$ .

Pour La structure Azo.Br2 la HOMO situe principalement sur le pont azo ;avec participation de C15,O30 et elle est libre de toute participation du cycle3 néanmoins la LUMO qui stationnée sur C2,Br1, C5,Br2, N12=N13, C15,O30, C17,H31 a  $\text{gap}=1,795\text{eV}$ .

- La HOMO de la structure Azo.Br3 est stationnée sur le pont N12=N13, C2,Br(C5), C4,N12, C6 , C15,O30 d'autre part la LUMO est concentrée sur le pont N12=N13, C2,Br(C5), avec un  $\text{gap}=1,858\text{eV}$ .

on observe Pour l'isomère Hydrazo.Br1 et l'isomère Hydrazo.Br2 ont une HOMO et une LUMO qui se localisent de la même façon, alors la HOMO stationne principalement sur

Les deux structure Hydr.Br1 et Hydr.Br2 sont caractérisées par un  $\text{gap} = 1,425 \text{ eV}$ ,  $\text{gap} = 1,482 \text{ eV}$  respectivement.

Tandis que la HOMO de Hydrazo.Br3 est concentrée sur le pont N12=N13, C14,C15,O30, mais la LUMO est stationnée sur C1,Br1, C3,Br2, C6,Br3 avec absence sur le reste de la structure et le  $\text{gap} = 1,454 \text{ eV}$ .

La HOMO est exemptée de la participation des trois bromes, d'autre part on peut dire que les structure Azo.Br et Hydrazo.Br ont des HOMOs et des LUMOs possédant approximativement les mêmes niveaux énergétiques,

Pour les isomères à base du chlore La HOMO a une localité similaire sur le squelette des structure Azo.Cl1 et Azo.Cl2 elles sont stationnées exactement sur le pont N12=N13, C1, C11, C15, O30,  $\text{gap}(\text{Azo.Cl1}) = 1,829 \text{ eV}$ ,  $\text{gap}(\text{Azo.Cl2}) = 1,839 \text{ eV}$ .

HOMO de la structure Azo.Cl3 est concentrée principalement sur le pont Azoïque mais la LUMO est répartie sur le pont N12=N13, C1,Cl2, C3,C11, C6,Cl3, C15,O30 avec un  $\text{gap}$  de  $1.589 \text{ eV}$ .

Pour HOMO et LUMO des isomères Hydrazo.Cl1, Hydrazo.Cl2, Hydrazo.Cl3

La HOMO de la structure Hyd.Cl1 est localisée sur le pont N12=N13, C1,C11, C3,C4, C6,C5, C15,O30 et s'étend en quelque mesure au Cycle 3. Pour la HOMO d'isomère Hydr.Cl2, Hydr.Cl3 se situe C6, Cl2, C3, Cl3 outre que la précédente. Mais la LUMO pour Hydr.Cl1, Hydr.Cl2 se situe principalement sur le pont azoïque l'oxygène le cycle2 et le cycle1.

La HOMO de la structure Hydr.Cl3 est similaire au précédente mas la LUMO est répartie sur toute la molécule et les  $\text{gaps}$  sont.

$\text{gap}(\text{Hydr.Cl1}) = 1.423 \text{ eV}$ ,  $\text{gap}(\text{Hydr.Cl2}) = 1.484 \text{ eV}$ ,  $\text{gap}(\text{Hydr.Cl3}) = 1.455 \text{ eV}$ .

les structure Azo.I1, Azo.I2, Azo.I3 ont d'une HOMO similaire qui se localise principalement sur le pont azoïque. LUMO des trois isomères à base d'iode est similaire elle est localisée sur le pont N12=N13, C1,I1, C15,O30, C17,H31, C3,I2, C6,I3. Les  $\text{gaps}$  sont  $1.716 \text{ eV}$ ,  $1.767 \text{ eV}$ ,  $1.785 \text{ eV}$  respectivement

la HOMO et la LUMO dans les structure Hydra.I1 et Hydra.I2 ont une localité similaire, elle est localisée sur pont N12=N13, C15,O30, C1,I1, C1,I2, C3,H, Cycl3, avec des  $\text{gaps}$   $1.413 \text{ eV}$ ,  $1.478 \text{ eV}$ . respectivement

En revanche la HOMO est localisée sur le pont azoïque d'tend au cycle 2,3 le  $gap=1,442eV$ .

La présence des atomes F, Br, Cl, I donne la structure Azo, Hydrazo et le nombre de c'est atomes, est la migration de H à partir de isomère Azo à isomère Hydrazo, affecte les distances qui subis un rétrécissement ou élongation des liaisons le tableau 3:

La distance N12=N13 d'isomère Azo.F1 est de  $1,28A^0$  et la moyenne des distances du cycle 1 qui contient un atome de F est de  $1,39A^0$ , et  $1,41A^0$ ,  $1,409A^0$  pour les cycles 2,3 respectivement.

La distance N12=N13 d'isomère Azo.F2 est de  $1,297A^0$  et pour le cycle 1 est de  $1,40A^0$  qui contient deux atomes de F, suivi par  $1,42A^0$ ,  $1,40A^0$  pour les cycles 2,3. Pour trois atomes de F sur l'isomère Azo.F3 la distance N12=N13 est de  $1,285A^0$ , pour le cycle 1 est  $1,39A^0$  pour le cycle 2 est  $1,41A^0$  pour le cycle 3 est de  $1,408A^0$ .

De ce qui précède, on peut dire que l'augmentation du nombre d'atomes de fluor n'a aucune incidence sur les distances soit sur le pont azoïque ou pont ou la distance moyenne du benzène et nous pouvons organiser les longueurs de la manière suivante:  $Azo.F2 > Azo.F3 = Azo.F1$ .

La distance du pont N12=N13 pour les isomères Hydrazo.F1 et Hydrazo.F2, Hydrazo.F3 sont  $1,356A^0$ ,  $1,397A^0$ ,  $1,362A^0$  respectivement, et on ordonne  $1,39A^0$ ,  $1,43A^0$ ,  $1,409A^0$  pour les cycles 1,2,3 pour les trois isomères soit de forme azo ou de forme hydrazo.

En dépit de l'augmentation du nombre d'atomes de fluor d'un atome à deux, puis à trois et la migration de pont d'hydrogène creusé autour mais cela n'affecte pas les distances moyennes des cycles des molécules ni le pont azoïque.

Tandis que la distance N12=N13 sur l'isomère Azo.Br1 est  $1,281A^0$  les distances moyennes sont  $1,39A^0$ ,  $1,41A^0$ ,  $1,408A^0$  pour les cycles 1,2,3 respectivement.

La distance N12=N13 pour la structure Azo.Br2 est  $1,281A^0$  et une moyenne de  $1,40A^0$  pour le cycle 1 qui contient deux atomes de Br, suivi par  $1,42A^0$ ,  $1,408A^0$  pour les cycles 2,3 respectivement.

On note dans ces molécules que si on augmente le nombre d'atomes de brome on affecte le benzène et la moyenne des distances diminue de la manière suivante:

Azo.Br2 > Azo.Br1 > Azo.Br3

Toutefois les distances soit du pont N12=N13 ou bien des moyennes des cycles des isomères Hydrazo.Br2 et Hydrazo.Br3 se convergent pour les mêmes cycles .

Mais La distance du pont N12=N13 pour l' isomère Hydrazo.Br1 est de  $1,356 \text{ \AA}$ , et les moyennes sont (  $1,39 \text{ \AA}$ , cycle1 ), (  $1,43 \text{ \AA}$ , cycle2 ) et (  $1,409 \text{ \AA}$ , cycle3 ).

Vers le bas et peuvent donner d'agence de la manière suivante:

Hydrazo.Br2 = Hydrazo.Br3 > Hydrazo.Br1

La distance du pont N12=N13 d' Azo.Cl2 est  $1,295 \text{ \AA}$ , et les distances moyennes des cycles qui contient deux atome de Cl sont (  $1,40 \text{ \AA}$  cycle1 ) et (  $1,40 \text{ \AA}$  cycle2 ), (  $1,421 \text{ \AA}$  cycle3 ), la distance N12=N13 calculée de Azo.Cl1 est  $1,281 \text{ \AA}$ , et une moyenne de  $1,39 \text{ \AA}$  pour cycle 1,  $1,41 \text{ \AA}$ ,  $1,408 \text{ \AA}$  pour les cycles 2,3 respectivement.

la distance N12=N13 calculée pour Azo.Cl3 est  $1,277 \text{ \AA}$  et  $1,40 \text{ \AA}$  pour le cycle 1 qui contient trois atome de Cl, suivi  $1,41 \text{ \AA}$  pour cycle2,  $1,409 \text{ \AA}$  pour cycle3.

On note que le benzène subit une influence suivant le nombre des atomes de chlores.

Toutefois les distances du pont N12=N13 ou bien des cycles d' Hydrazo.Cl2 et d'Hydrazo.Cl3 sont similaires, Ils sont dans l'ordre :  $1,361 \text{ \AA}$ ,  $1,40 \text{ \AA}$ ,  $1,43 \text{ \AA}$ ,  $1,409 \text{ \AA}$ . Mais La distance sur du pont N12=N13 calculée pour l' isomère Hydrazo.Cl1 est  $1,361 \text{ \AA}$ , pour le cycle1 est  $1,40 \text{ \AA}$  et  $1,43 \text{ \AA}$  du cycle2,  $1,409 \text{ \AA}$  pour le cycle3.

La même note pour les molécules précédentes que l'augmentation du nombre d'atomes de brome et la migration d'atome d'hydrogène affecte les distances.

La distance N12=N13 d'isomère Azo.I1 est  $1,276 \text{ \AA}$  et la moyenne des distances sur le cycle 1 qui contient un atome de I est  $1,39 \text{ \AA}$ , et  $1,41 \text{ \AA}$ ,  $1,408 \text{ \AA}$  pour les cycle 2,3 respectivement.

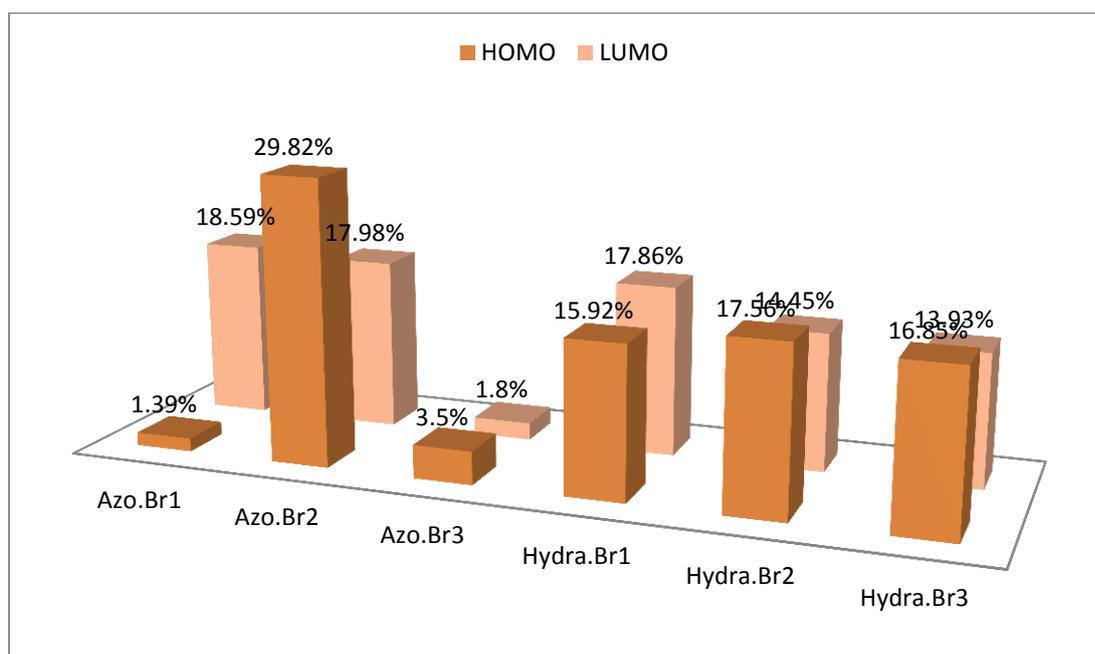
On observe que La distance N12=N13 d'isomère Azo.I2 est  $1,282 \text{ \AA}$  et  $1,403 \text{ \AA}$  pour le cycle 1 contiguë à deux atomes de I, suivi par  $1,420 \text{ \AA}$  et  $1,407 \text{ \AA}$  liées aux cycles 2,3.

Pour l'isomère Azo.I3 la distance N12=N13 est 1,278 Å<sup>0</sup>, pour le cycle1 est 1,401 Å<sup>0</sup>, cycle2 est 1,42 Å<sup>0</sup>, cycle3 est 1,408 Å<sup>0</sup>.

on peut donner ainsi le classement suivant selon les distances du pont :

Azo.I2 > Azo.I3 > Azo.I1

Les distances des ponts N12=N13 calculées pour Les isomères Hydrazo.I1 et Hydrazo.I2, Hydrazo.I3 sont 1,356 Å<sup>0</sup>, 1,366 Å<sup>0</sup>, 1,366 Å<sup>0</sup> respectivement, et on ordre 1,405 Å<sup>0</sup>, 1,433 Å<sup>0</sup>, 1,409 Å<sup>0</sup> pour les cycle 1,2,3, ces valeurs restent inchangées pour les différents isomères la présence d'un atome ou plus d'un atomes n'a pas d'influence sur les cycles. Mais l'influence sur la distance du pont azoïque est observée et le classement suivant a lieu suivante: Hydrazo.I2 = Hydrazo.I3 > Hydrazo.I1.



**schéma1:** histogramme representation graphique des pourcentages des contributions des deux N dans les molecules étudiées Azo.Br , Hydrazo.Br:

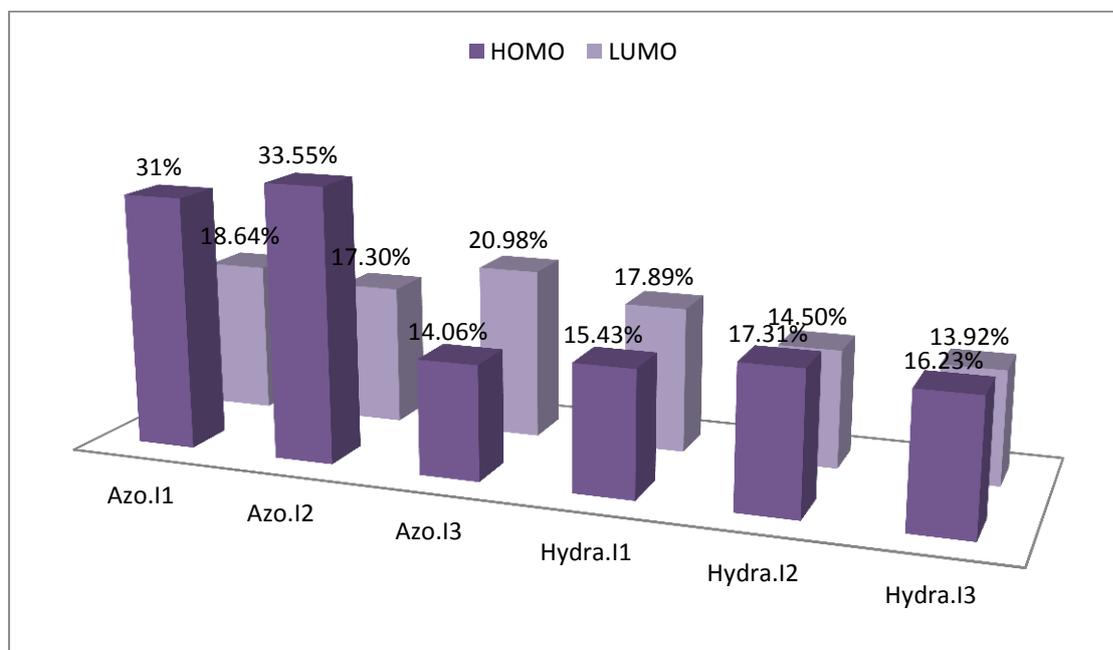
A la première lecture , le pourcentage de contribution d'azote dans la HOMO et la LUMO varie significativement d'une structure à l'autre, la valeur maximale pour les HOMOs est 29,82% d' Azo.Br2, la plus petite valeur est 1,39% d' Azo.Br1, et le classement pour les isomères du brome et le suivant :

Azo.Br2(29,82%)> Hydr.Br2(17,56%)> Hydr.Br3(16,85%)>  
Hydr.Br1(15,92%)>Azo.Br3(3,5%)> Azo.Br1(1,39%)

D'autre part, le pourcentage le plus élevé de la contribution de l'atome d'azote dans les LUMOs est 18,59% pour l'Azo.Br1, le plus petit pourcentage de contribution est 1,8% d'Azo.Br3, et les pourcentages de contribution sont données par ordre décroissant suivant :

Azo.Br1 (18,59%)> Azo.Br2(17,98%)> Hydr.Br1(17,86%)> Hydr.Br2(14,45%)>  
Hydr.Br3(13,93%)> Azo.Br3(1,8%)

La présence d'un seul atome de Brome, ou trois atome a une influence significative sur le pourcentage de contribution d'azote des isomères de la forme azo tandis que l'immigration d'hydrogene conduit a l'élévation du pourcentage de contribution d'azote et le stabilise à des valeurs de 15% environ.



**schéma2:** histogramme représentation graphique des pourcentages de contributions des deux atomes d'azote dans les molécules étudiées Azo.I, Hydrazo.I:

Le pourcentage de contribution d'azote a une allure différente comparativement aux isomères (Br) Schema2, la plus grande valeur de pourcentage de contribution est celle de l'isomère AzoI2 avec une valeur de 33,55% aussi pour le pourcentage de contribution des isomères la plus grande valeur reste attribuer à l'isomère Hydrazo I2.

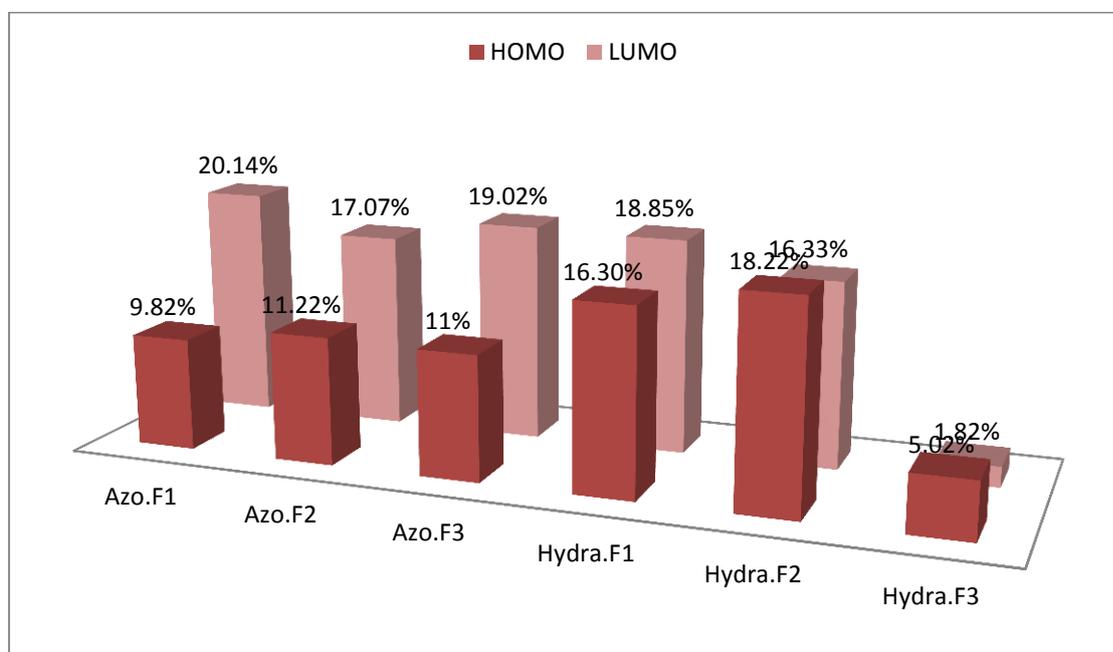
Pour les isomères de forme Azo.I on a la plus grande contribution d'azote et de 33,55% (HOMO) molécule Azo.I2, mais le pourcentage de la LUMO est (17,30%)

Tandis que le pourcentage d'azote est de 31% pour l'isomère AzoI1, mais le pourcentage de contribution pour AzoI3 est de 14.06%, ainsi la présence de trois atomes d'iode ont un effet sur la contribution d'azote.

L'immigration d'hydrogène a un effet sur les valeurs des contributions comparativement aux HOMOs des isomères de forme azo ainsi que sur le classement qui est : (HydrazoI1, 15.43) < (HydrazoI3, 16.23) < (HydrazoI2, 17.31)

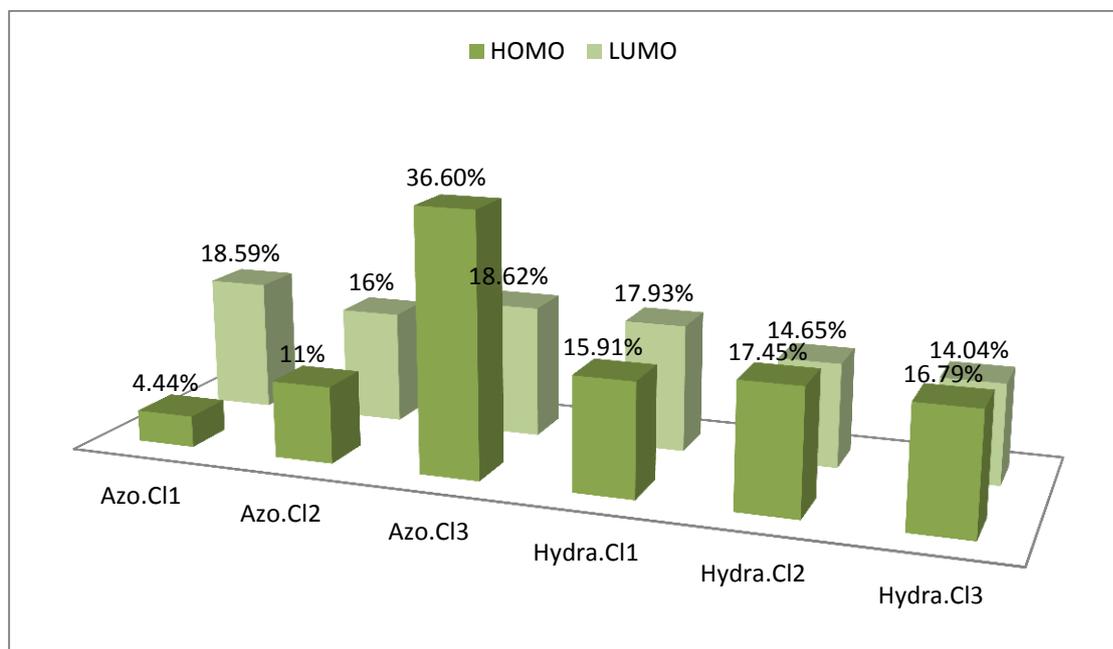
Le caractère accepteur du pont azoïque est moins important pour les formes Azo car les valeurs de contribution des LUMOs sont (18.04% ,AzoI1), (17.30% ,AzoI2) et un caractère donneur pour l'isomère AzoI3 (20.90% ;AzoI3).

Pour les formes Hydrazo il y a une compétition entre les deux caractères.



**schéma3:** histogramme de la représentation graphique des pourcentages de contributions des deux atomes d'azote dans les molécules Azo.F, Hydrazo.F:

Le pourcentage de contribution de l'azote dans les HOMOs et les LUMOs est marqué par une importance d'avantage pour les valeurs des LUMOs comparativement aux HOMOs pour l'ensemble des isomères de la forme AZO, néanmoins une compétition de caractère est observée pour HydrazoF1 et HydrazoF2 à l'exception de HydrazoF3 le caractère donneur est tangible.



**schéma4:** histogramme de la représentation graphique des pourcentages de contributions des deux atomes d'azote dans les molécules Azo.Cl, Hydrazo.Cl:

Le pourcentage de contribution de la HOMO d'isomère AzoCl3 est de 36.60% qui représente le caractère donneur le plus important, tandis que la valeur de 4.44% calculée pour AzoCl1 montre le plus faible caractère, mais le caractère accepteur reste presque stable pour les isomères de la forme hydrazoCl.

## Conclusion

Le gap des molécules calculées est toujours supérieur à 1.4eV, les isomères ont un minimum d'énergie et les isomères les plus stables sont Azo F2, Hydrazo F3, Hydrazo Br1, Azo Br1, AzoCl1, Hydrazo Cl1, AzoI1, HydrazoI1.

le classement des pourcentages de contribution suivant à lieu

Azo.Br2 > Azo.Br1 > Azo.Br3

Hydra.Br2 > Hydr.Br1 > Hydr.Br3

Azo.I2 > Azo.I1 > Azo.I3

Hydra.I2 > Hydra.I1 > Hydr.I3

Azo.F1 > Azo.F3 > Azo.F2

Hydra.F3 > Hydra.F1 > Hydra.F2

Azo.Cl3 > Azo.Cl1 > Azo.Cl2

Hydra.Cl2 > Hydra.Cl3 > Hydra.Cl1

L'électronégativité suit le classement (F > Br > Cl > I) mais les pourcentages de contributions D'azote ne donnent pas le même ordre.

Les HOMOs des isomères de forme Azo ne gardent pas le même ordre de caractère que leurs congénères Hydrazo et ils ont des valeurs fluctuantes.

Le pont azoïque contribue soit aux LUMOs ou aux HOMOs à l'exception des deux isomères Hydrazo I3 et Hydrazo Br3.

Une élongation ou un rétrécissement est observé des distances moyennes calculées du benzène selon le nombre des halogènes contigus.

La distance du pont azoïque est affectée par le nombre des atomes d'halogènes portés.

**Référence**

- [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. Ohgomi, *J. Mat. Chem*, 9, 1999, 2755-2763.
- [4] Z. Heinrich, *Color –syntheses, properties 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*. Oxford University Press. Inc, 1997
- [13] A. Benosmane, A. Mili, H. Bouguerria, A. el kader Bouchoul. *Acta Cryst.*, E69, 2013, o1021,

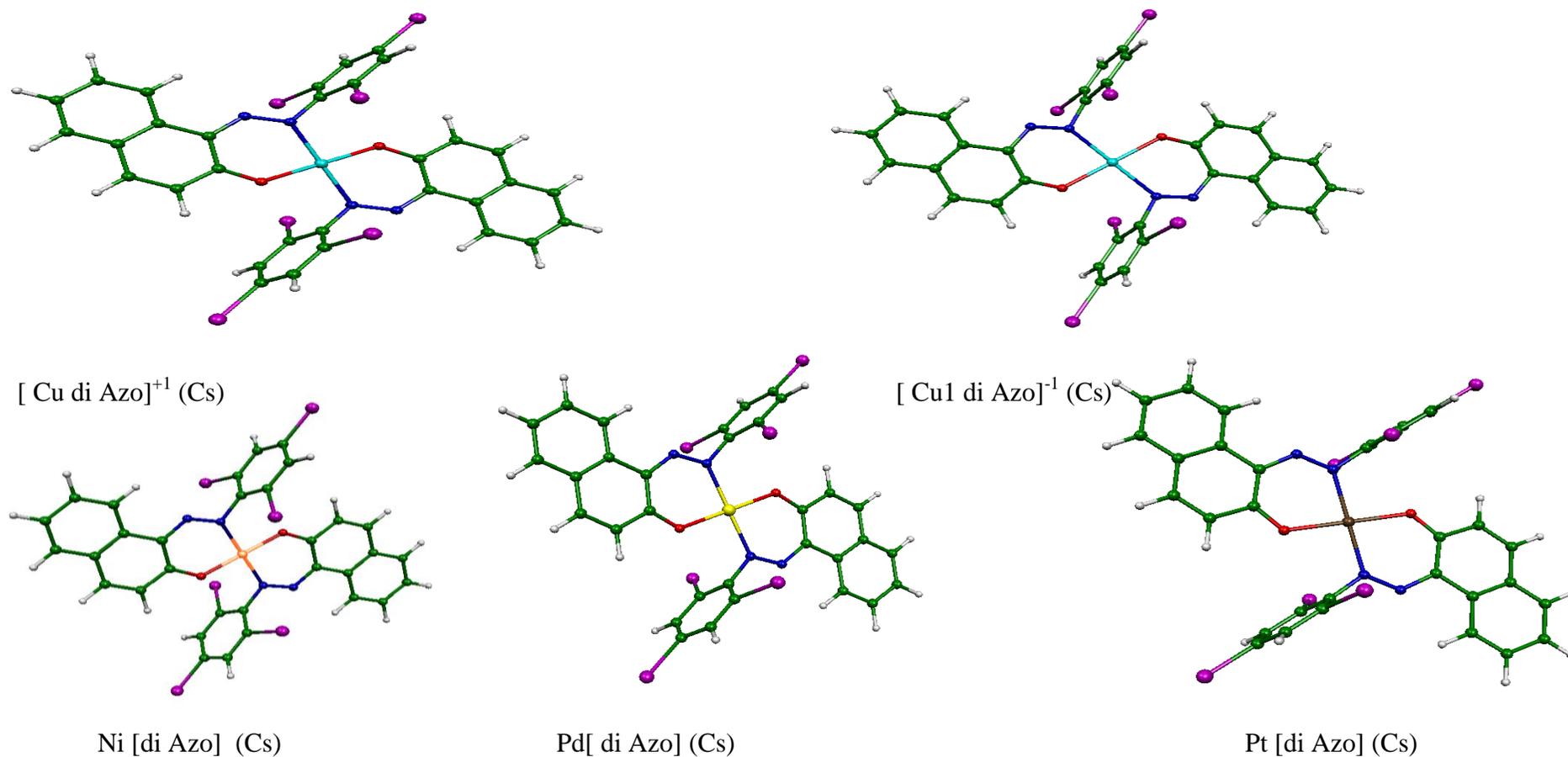
Chapitre III: Les complexes de type  
M[diazo]

**3-1-Etude des complexes de type M[diazo]:**

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

Ce colorant est qualifié d'être un ligand car il possède des doublets libres sur l'oxygène, l'azote et les doublets  $\pi$  des cycles aromatiques nécessaire pour exalté 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 di ligand ont trouvé des applications dans le domaine de la catalyse , le couplage d'époxyde et le CO<sub>2</sub> [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.

**Figure3** : structure optimisée des complexes

**Tableau 1** : les distances calculées (DFT/BP) des différents structures Cudiazo et Pddiazo.

	[Cu di Azo] <sup>+1</sup> M=Cu	[Cu di Azo] <sup>-1</sup> M=Cu	Ni [di Azo] M=Ni	Pd [di Azo] M=Pd	Pt [di Azo] M=Pt
$\Delta E(eV)$	211,94	5,85	0	69,53	5,26
HOMO	-8,310	-1,115	-4,905	-5,171	-5,353
LUMO	-7,711	-0,506	-3,480	-3,508	-3,653
GAP	0,599	0,609	1,425	1,663	1,7
N6-M A	2,022	2,108	1,928	2,073	2,084
N36-M A	2,022	2,108	1,928	2,073	2,084
O35-M A	1,888	2,022	1,867	2,054	2,079
M-O5 A	1,888	2,022	1,867	2,054	2,079
Br2-M A	3,796	3,708	3,936	3,996	3,978
M-Br33 A	3,796	3,708	3,936	3,996	3,978
Br32-M A	4,239	4,498	4,083	4,183	4,177
M-Br1 A	4,239	4,498	4,083	4,183	4,177
Cycl1 A	1,398	1,396	1,396	1,397	1,397
Cycl2 A	1,398	1,396	1,396	1,397	1,397
Cycl3 A	1,427	1,430	1,405	1,405	1,428
Cycl4 A	1,403	1,407	1,425	1,429	1,405
Cycl5 A	1,427	1,407	1,425	1,405	1,405
Cycl6 A	1,404	1,430	1,405	1,429	1,428
Ang1 (degr)	180	180	180	180	180
Angl2 (degr)	129,1	127,5	127,6	125,5	125,2
Angl3 (degr)	129,1	127,5	127,6	125,5	125,2
Angl4 (degr)	180	180	180	180	180
Angl5 (degr)	180	180	180	180	180
Angl6 (degr)	180	180	180	180	180
Angl7 (degr)	125,9	128,2	129,1	128,4	128,7
Angl8 (degr)	125,9	128,2	129,1	128,4	128,7

Remarque:

Angl 1: C47-O35-M-O5-C17

Angl 2: C47-O35-M

Angl 3: C17-O5-M

Angl 4: O5-M -O35

Angl 5: N6-M-N36

Angl 6: N7-N6-M-N36-N37

Angl 7: N7-N6-M

Angl 8: N37-N36-M

De point de vue énergétique le complexe Ni[di Azo] est l'isomère le plus stable ( $\Delta E = 0 \text{ eV}$ ), avec une compétition du complexe Pt[diAzo] avec un écart énergétique relative de  $\Delta E = 5,26 \text{ eV}$ , et le complexe  $[\text{Cu di Azo}]^{+1}[4]$  avec un écart énergétique  $\Delta E = 5,85 \text{ eV}$ . Les complexes Pd[di Azo] et  $[\text{Cu di Azo}]^{-1}$  sont les moins stables avec un éloignement énergétique relative de  $\Delta E = 69,53 \text{ eV}$ ,  $\Delta E = 211,94 \text{ eV}$  respectivement.

Le complexe  $[\text{Cu di Azo}]^{+1}$  a une géométrie plane carrée avec le cœur Cu N4 O2, le Cu central est coordonné à deux ligands, justifie par les angles de liaisons autour de l'atome central (Cu ) qui sont C47-O35-Cu4-O5-C17  $180^\circ$ , O5-Cu4-O35  $180^\circ$ , N6-Cu4-N36  $180^\circ$ , N7-N6-Cu4-N36-N37  $180^\circ$ , lesquels sont exactement identiques a  $90^\circ/180^\circ$ , ce qui donne la configuration plane carrée.

Les complexes  $[\text{Cu di Azo}]^{-1}$ , Ni[di Azo], Pd[di Azo] et Pt[di Azo]; ont la même géométrie.



on observe que la HOMO du complexe  $[\text{Cu di Azo}]^{+1}$  est stationnée sur les pont O5-Cu4-O35, N7-N6-Cu4-N36-N37 et sur les cycle 5,6, par contre LUMO concentrer sauf sur les atomes O5,Cu,O35, N7,N6,,N36-,N34 avec qui débutent des valeurs enrgitiques HOMO = -8,310 Ev, LUMO = -7,711 Ev , Ce qui donne un gap étégale à 0,599 eV.

Toutefois la HOMO du complexe  $[\text{Cu di Azo}]^{-1}$  est localisée et elle est libre de toute participation des cycles benzénique ou naphtalénique , les HOMOs sont déstabilisées par la présence d'un élèctron suplémentaire

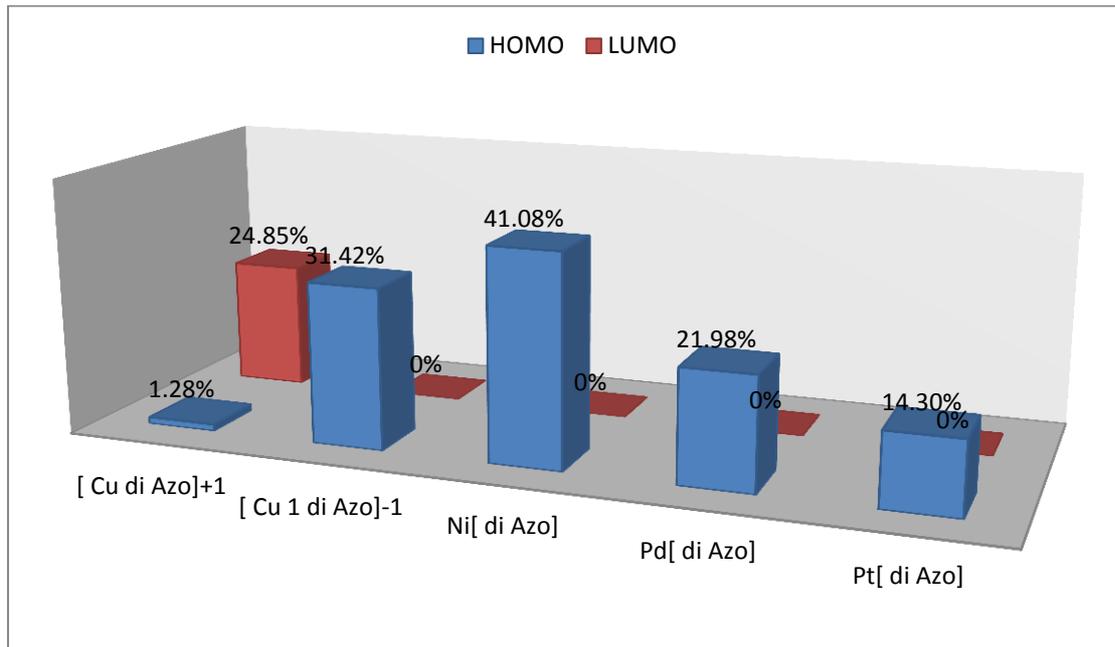
La LUMO du complexe  $[\text{Cu di Azo}]^{+1}$  est localisée sur les mémés site que la HOMO du complexe  $[\text{Cu di Azo}]^{-1}$  mais la LUMO du complexe  $[\text{Cu di Azo}]^{-1}$  est exemptée de toute implication du métal avec et s'étend en quelque mesure aux cycle 3et et cycle (cycle 3)<sub>i</sub> par symétrie .

Les gaps sont égaux à ( 0,506eV, $[\text{Cu di Azo}]^{+1}$  ) et (gap=0,609eV , $[\text{Cu di Azo}]^{-1}$ ). La longueur de la liaison Cu-N égale à 2.108 Å et Cu-O égale à 2.022Å pour le complexe  $[\text{Cu di Azo}]^{-1}$ , toute fois celles du complexe  $[\text{Cu di Azo}]^{+1}$  sont pour Cu-N est 2.022Å et 1.888Å pour Cu-O ;ainsi une élongation est observée due eux transfert d'électron.

D'autre part les complexes Ni [ di Azo], Pd [ di Azo]et Pt [ di Azo]ont des HOMOs et LUMOs qui se localisent similairement, la HOMO qui stationné e sur l'atome centrale et son périphérique ainsi que un atome de cycle naphtalénique contigüe à l'azote.

En débit de la même localisation les HOMOs du complexe Ni[ di Azo]début de -4,905 eV, mais la HOMO du complexe Pd [ di Azo] de -5,171 eV et celle du complexe Pt[di Azo]de -5,353 eV. La LUMO pour les trois complexes est sue l'instar de la HOMO et elle se localise sur les deux azote l'oxygène s'étend en quelque mesure au cycle 2 et (cycle 2)<sub>i</sub> .

Le diagramme ci-dessous présente le pourcentage de contribution de métal dans chaque complexe



**Schéma5:** histogramme de la représentation graphique des pourcentages de contributions des deux atomes d'azote dans les molécules M[diazo]

complexe	[Cu di Azo] <sup>+1</sup>	[Cu di Azo] <sup>-1</sup>	Ni[ di Azo]	Pd [ di Azo]	Pt [ di Azo]
Meliken charge (eV)	0,7115	0,4315	0,5095	0,7636	0,7642

le pourcentage de contribution du Métal Cu dans les complexes [Cu di Azo]<sup>+1</sup> et [Cu di Azo]<sup>-1</sup> est de 1.28 et 81.42% respectivement . Ce ci confirme que le transfert de charge (2 électrons) implique principalement la HOMO et inversement pour la LUMU justifie par le pourcentage de contribution qui 24.85% pour le complexe [Cu di Azo]<sup>+1</sup> [6], la LUMO du complexe est exemptée de toute implication du cuivre Schéma5.

L'analyse de charge de la population de Mulliken est sur la même voie, qui laisse dire que l'abaissement de la valeur de charge de 00.7115 à 0.4315 est due au transfert de charge.

La plus forte proportion de la contribution de Métal Ni dans HOMO égal 41,08% et elle est inexistant dans LUMO 0% Azobp. Et ne pas oublier que le charge de population Mulliken égal à 0,5095 .

Le Métal Pd dans le complexe Pd [ di Azo] donne un pourcentage de contribution égal à 21,98% dans la HOMO et 0% dans la LUMO et une charge Mulliken de 0,7636eV.

Enfin, le complexe Pt [ di Azo] le pourcentage de contribution de Pt dans ce complexe est de 14,30% dans HOMO mais la LUMO est libre de implication métallique avec une charge de la population de Mulliken de 0,7642 .

**Références**

- [1] (a) G. te Velde, F. M. Bickelhapt, 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] Souheyla Chetioui,<sup>a</sup> Noudjoud Hamdouni,<sup>b</sup> Christian G. Bochet,<sup>c</sup> Jean-Pierre Djukic<sup>d</sup> and Corinne Baillye *Acta Cryst.* (2015). E71, m211–m212
- [5] Souheyla Chetioui,<sup>a</sup> Djamil-Azzeddine Rouag,<sup>a</sup> Jean-Pierre Djukic,<sup>b</sup> Christian G. Bochet,<sup>c</sup> Rachid Touzani,<sup>d,e</sup> Corinne Bailly,<sup>f</sup> Aure´lien Crochetg and Katharina M. Frommc *Acta Cryst.* (2016). E72, 1093–1098
- [6] These de doctorat etude structurale des propriétés électroniques des matières organique colorants Etude en méthode DFT, soutenue le 25mai 2009 Uni LARBI BENM’HIDI.

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 décompte électronique dans les complexes et des généralités sur les colorants.

Le deuxième chapitre a porté sur l'étude des structure électroniques, moléculaire du colorant 1-phénol-2naphtol(isomères), l'effet de la substitution sur le benzène avec les fonctions Cl, Br, I, et F<sub>3</sub>. Les isomères de la forme hydrazo demeurent les plus favorables.

Un rétrécissement ou élongation est observé de la moyenne des longueurs des liaisons benzénique selon le nombre des halogènes portés sur le cycle benzénique ainsi que sur la longueur de liaison du pont azoïque.

Le caractère donneur des HOMOs est fort pour certains isomères .

Le pont azoïque est impliquée dans le pourcentage de contribution des HOMOs et des LUMOs.

Le coulorant répond au besoin électronique du metal est forme un complexe .

Le gap des complexe est important pour les complexe Mdiazo M=Ni;Pt,Pd.

La LUMO des complexes Mdiazo M=Ni;Pt,Pd et [Cu di Azo]<sup>-1</sup> est d'exemptée de toute implication métallique.

Le transfert de charge se concentre sur le cuivre.

Perspective

Refaire les calculs par la fonctionnelle B3LYP .calculs des transition électroniques.

Annexe

---

**Annexe**

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

<sup>a</sup>Dans le logiciel ADF; <sup>b</sup>une fonction de Slater par orbitale.

**Références :**

- [1] (a) G. te Velde, F. M. Bickelhapt, 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.