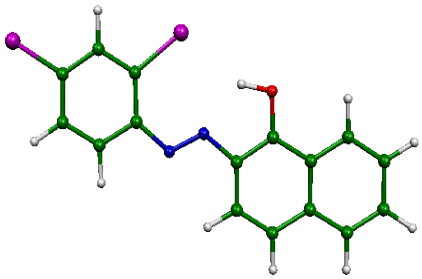
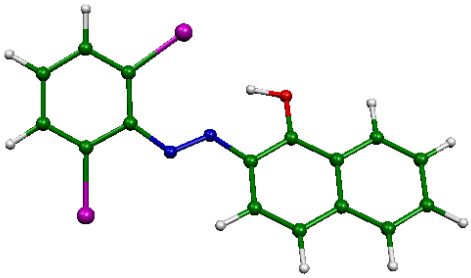
Chapitre III : Etude des isomères AZO-2 naphtol

III-1-Introduction :

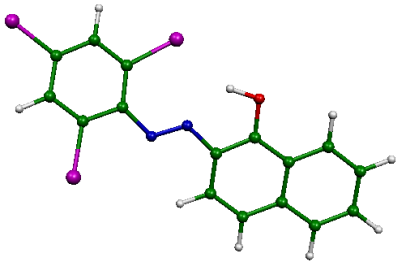
Les molécules étudiées ont deux formes qui sont en équilibre Azo /Hydrazo et elles sont représentées sur la figure 1 et la figure2, les valeurs des grandeurs géométriques obtenues sont présentés sur les tableaux 1 ,2, 3,4 .les molécules ont été calculées en approximation LDA et BP.



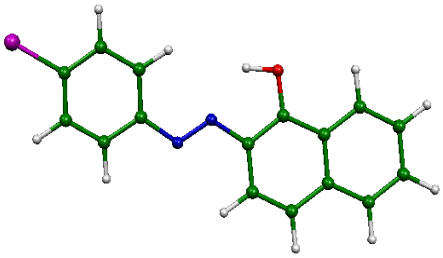
Azo ortho C2 para C6



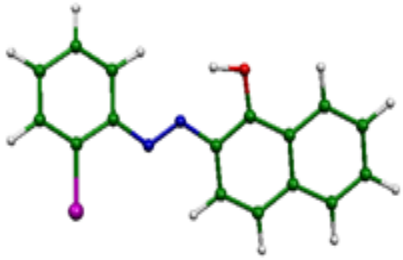
Azo ortho C2 ortho C4



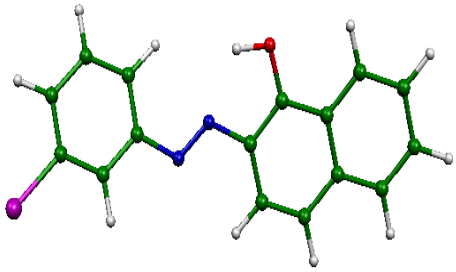
Azo ortho C2 ortho C4 para C6



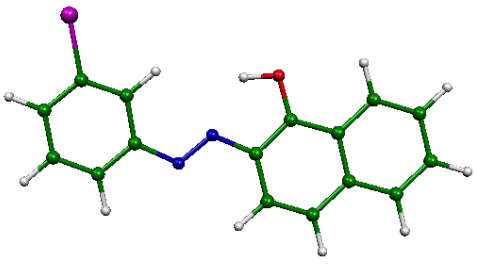
Azo para C6



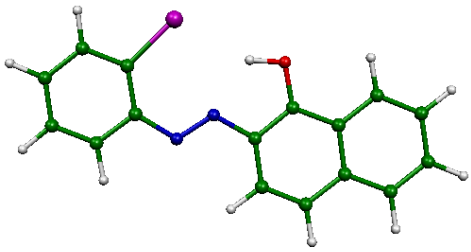
Azo ortho C4



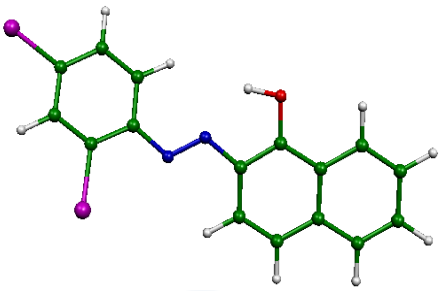
Azometha C5



Azometha C1

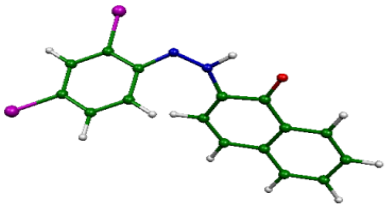


Azo ortho C1

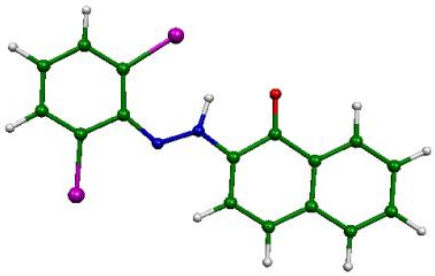


Azo ortho C4 para C6

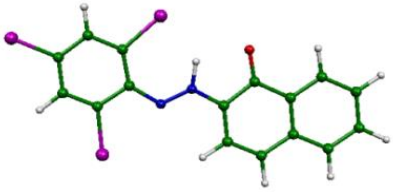
Figure III 1 : Structures optimisées Azo



Hydrazo ortho C2 para C6



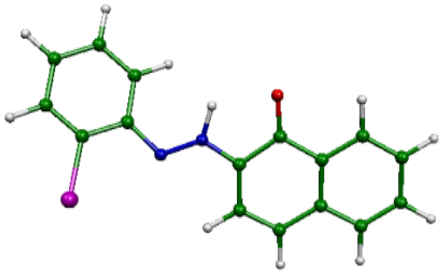
Hydrazo ortho C4 ortho C2



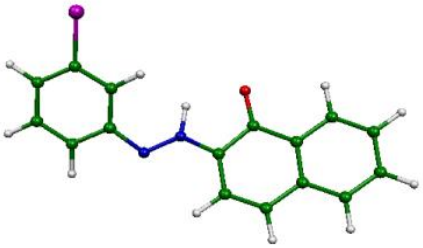
Hydrazo ortho C2 ortho C4 para C6



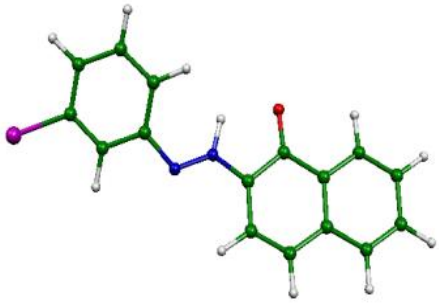
Hydrazo para C6



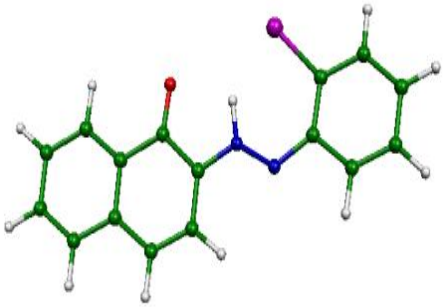
Hydrazo ortho C4



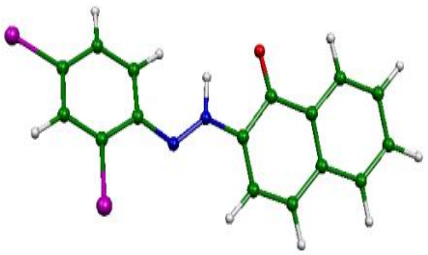
Hydrazometha C1



Hyadrazometha C5



Hydrazo para C6



Hydrazo para C6 ortho C4

FigureIII 2 : Structures optimisées Hydrazo

Tableau III-1 : paramètres structuraux des molécules Azo (LDA)

AZO	ORTHO/ C2 PARA/C6	ORTHO/C1 ORTHO /C4	ORTHO/C2 ORTHO /C4 PARA/C6	ORTHO /C4	PARA/ C6	Metha/C 1	Metha /C5	Ortho/ C2	Ortho/ C4 para /C6
HOMO	-5,491	-5,448	-5,534	-5 ,474	-5,471	-5,548	-5,540	-5 ,409	-5,549
LUMO	-3,660	-3,647	-3,786	-3,667	-3,675	-3,710	-3,720	-3,522	-3,805
Le Gap	1,831	1,801	1 ,748	1 ,807	1 ,796	1,838	1,82	1,887	1,744
La distance N1, N2	1,263	1,261	1,262	1,263	1,263	1,262	1,262	1,261	1,264
La moyenne de Benzène 1	1,388	1,390	1,3895	1 ,388	1,3866	1,3865	1,3865	1,3895	1,3873
La moyenne de Benzène 2	1,402	1,402	1,4026	1,402	1 ,4016	1,4016	1 ,4018	1,4025	1,402
La moyenne de Benzène 3	1,394	1,394	1,3945	1,3945	1 ,3941	1,3963	1,394	1,3945	1,394
Les énergies Kcal/mol	5100,18	5097,95	5053,01	5145,67	5147,61	5146,84	5147,30	5144,43	5101,62
Les énergies relatives	47,43	49,66	94,58	1,94	0	0,77	0,31	3,18	45,99
C2/Br ORTHO	1 ,898	1,899	1,897	/	/	/	/	1,900	/
C6/Br PARA	1 ,886	/	1,883	/	1 ,889	/	/	/	1 ,886
Br ORTHO C2 /H''	2 ,478	2,66	2,565	/	/	/	/	2,462	/
OH''	1 ,012	1,010	1,01	1,008	1,007	1,008	1,007	1,012	1,007
C7O	1,326	1,326	1,326	1,392	1,330	1,329	1,328	1,326	1,329
C3N2	1,384	1,382	1 ,377	1,383	1,386	1,389	1,389	1,387	1,38
C8N1	1,361	1,862	1,361	1,366	1,367	1,366	1,366	1 ,362	1,365
N1H''	1,89	1,895	1,897	1,888	1,888	1,886	1,898	1 ,894	1 ,896
C1C4	2,751	2,747	2,752	2 ,746	2,776	2,774	2,752	2,746	2,772
C7C10	2,796	2,797	2,798	2,794	2,793	2,793	2 ,793	2,797	2,793
C4/Br ORTHO C4	/	1,888	1,885	1,887	/	/	/	/	1,884
Br ORTHO C4 /H''	/	/		6,008	/	/	/	/	6 ,036
Br PARA/H''	/	/		/	7,501	/	/	/	7 ,487
C5/Br METHA	/	/	/	/	/	1,839	/	/	/
Br METHA C5/H''	/	/	/	/	/	7 ,715	/	/	/
C1/Br METHA	/	/	/	/	/	/	1,897	/	/
Br METHA C1/H''	/	/	/	/	/	/	5,326	/	/
La chargeN1	-0,1635	-0,1617	-0,1703	-0,1834	-0,1817	-0,1769	-0,1772	-0,1606	-0,189
La charge N2	-0,1901 -0,1901	-0,1816	-0,1783 -0,1816	-0,1756	-0,1869 -0,1783	-0,1857	-0,1872	-0,1885	-0,1763 -0,1756
La charge Br C2	-0,1026	-0,1135	-0,0976	/	/	/	/	-0,1155	/
La charge Br C6	-0,1044 -0,1044	/	-0,0946 /	/	-0,1152 -0,0946	/	/	/	-0,1049 /
La charge BrC4	/	-0,1017	-0,0887	-0,1882	/	/	/	/	-0,0929
La charge Br C5	/	/	/	/	/	-0,1243	/	/	/
La charge Br C1	/	/	/	/	/	/	-0,1293	/	/
La charge Br C3	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Tableau III- 2 : paramètres structuraux des molécules Hydrazo (LDA).

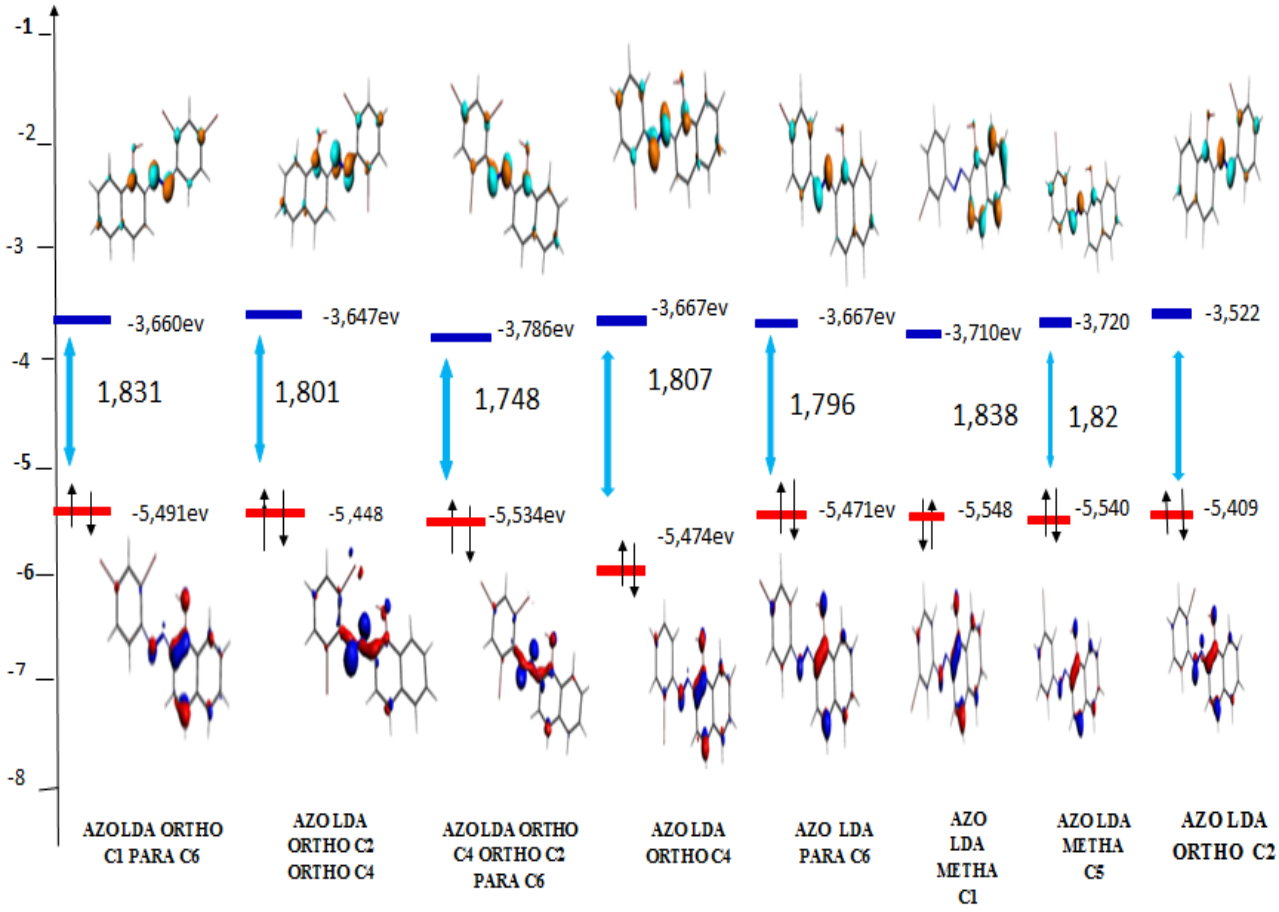
HYDRAZO	ORTHO C2 PARA C6	ORTHO C2 ORTHO C4	ORTHO C2 ORTHO C4 PARA C6	ORTHO C4	PARA C6	METHA C1	METHA C5	ORTHO C2	ORTHO C4/PARA C6
HOMO	-5,452	-5,275	-5,352	-5,287	-5,271	-5,362	-5 ,338	-5,170	-5,367
LUMO	-4,045	-3,915	-4,023	-3,927	-3,919	-3,969	-3,954	-3,772	-4,05
Le Gap	1 ,407	1,36	1,329	1,36	1,352	1,393	1 ,384	1,398	1,317
La distance N1N2	1,283	1,284	1,284	1,280	1,280	1,280	1,281	1 ,283	1,287
La moyenne de Benzène1	1,456	1,385	1,3926	1,3898	1,3885	1,3883	1,3885	1,3913	1,3913
La moyenne de Benzène 2	1,4188	1,406	1,4173	1,417	1 ,4165	1,417	1 ,4171	1 ,417	1,4158
Lamoyenne de Benzène 3	1 ,3911	1,41	1,3911	1,3915	1,3913	1,481	1,3915	1,3915	1,3903
Les énergies Kcal/mol	5091,73	5096,15	5051,16	5143,13	5144,71	5144,27	5144,18	5142,43	5098,62
Les énergies relatives	0,44	0,53	1,58	2,28	0	52,98	93,55	48,56	46,09
C2/Br ORTHO C1	1,879	1,901	1,898	/	/	/	/	1,901	/
C6/Br PARA	1,886	/	1,381	/	1,887	/	/	/	/
Br ORTHO C1/H''	4,717	2,176	2,179	/	/	/	/	2,783	1,876
OH''	1,843	2,014	2,000	1,942	1,917	1,912	1,930	2,010	/
C7O	1,244	1,243	1,243	1,246	1,247	1,246	1 ,245	1,244	1,921
C3N2	1,369	1,360	1 ,358	1,369	1,373	1,376	1,375	1,369	1,241
C8N1	1,344	1,335	1,338	1 ,334	1,333	1,333	1,333	1,336	1,365
N1H''	1,057	1,059	1,059	1,060	1,061	1,062	1,061	1,060	1,332
C1C4	2,767	2,748	2 ,754	2,764	2,776	2,773	2,754	2,748	1,059
C7C10	2,852	2 ,863	2,862	2,863	2,862	2,861	2,862	2,864	2,763
C4/Br ORTHO C4	/	1,886	1,883	1 ,884	/	/	/	/	2,859
Br ORTHO C4/H''	/	4,984	4,985	4 ,942	/	/	/	/	1,882
Br PARA C6/H''	7,827	/	6,857	/	6,490	/	/	/	4,842
C5/Br METHA	/	/	/	/	/	1,893	/	/	6,515
Br METHA C 5/H''	/	/	/	/	/	6,574	/	/	/
C1 /Br METHA	/	/	/	/	/	/	1,893	/	/
Br METHA C 1/H''	/	/	/	/	/	/	4,719	/	/
La chargé N1	0,1617	0,1614	0,1536	0,1474	0,1592	0,1244	0,135	0,1372	0,1496
La chargé N2	-0,2241	-0,2261	-0,2131	-0,2203	-0,225	-0,2041	-0,2062	-0,2047	-0,2142
La chargé Br C2	/	/	/	-0,1031	/	-0,0731	-0,0876	-0,099	/
La chargé Br C6	/	/	/	/	-0,1135	-0,1039	-0,0942	/	-0,1042
La chargé Br C4	/	/	-0,1005	/	/	/	-0,0871	-0,1019	-0,0854
Le chargé Br C5	-0,1215	/	/	/	/	/	/	/	-0,0854
La chargé Br C1	/	-0,1199	/	/	/	/	/	/	/
La chargé Br C3	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Tableau III- 3 : paramètres structuraux des molécules AZO (BP).

AZO BP	ORTHO C2 PARA C6	ORTHO C4 /ORTHO C2	ORTHO C4 ORTHO C2 PARA C6	ORTH O C4	PARA C6	METHA C1	METHA C5	ORTHO C2	ORTHO C4/PARA C6
HOMO	-5,401	-5,415	-5,492	-5,371	-5,372	-5,437	-5,425	-5,298	-5,461
LUMO	-3,555	-3,500	-3,642	-3,525	-3,539	-3,561	-3,563	-3,399	-3,681
Le Gap	1,846	1,915	1,85	1,846	1,833	1,876	1,864	1,899	1,78
La distance N1N2	1,277	1 ,275	1,276	1,278	1,279	1 ,277	1,277	1,276	1,279
La moyenne de Benzene1	1,4078	1,4016	1,4018	1,4013	1,4	1,4	1,3996	1,4025	1,4006
La moyenne de Benzene2	1,4163	1 ,4161	1,4163	1,4156	1,4156	1,4158	1,4158	1,416	1,4158
La moyenne de Benzène 3	1,408	1,408	1,408	1,4078	1,4081	1,408	1,4173	1,408	1,408
Les énergies Kcal /mol	4652,35	4649,65	4596,22	4707,72	4710 ,37	4709,65	4710,00	4704,98	4655 ,15
Les énergies relatives	58,02	60,72	114,15	2,65	0	0,72	0,37	5,39	55,57
C2/Br ortho	1 ,934	1,934	1,931	/	/	/	/	1,937	1,924
C6 /Br PARA	1,924	/	1 ,922	/	1,927	/	/	/	/
Br ORTHO C2/H''	2,683	3,174	3,118	/	/	/	/	2,747	0,994
OH''	0,997	0,995	0,995	0,994	0,994	0,994	0,994	0,997	1,354
C7O	1,350	1,351	1,351	1,354	1,355	1,354	1,353	1,351	1,403
C3N2	1,407	1 ,409	1,404	1,406	1,409	1,412	1,412	1,418	1,387
C8N1	1,385	1,388	1,386	1,388	1,390	1,389	1,388	1,378	1,99
N1H''	1,983	1,991	1,996	1,982	1,984	1,980	1,981	1,984	2,797
C1C4	2,774	2,774	2,779	2,789	2,800	2,799	2,817	2,772	2,817
C7C10	2,819	2,820	2,820	2,817	2,816	2,816	2,817	2,819	1,923
C4/Br ORTHO	/	1,928	1,924	1,927	/	/	/	/	6,22
Br ORTHO C4 /H''	/	5,872	5,923	6,182	/	/	/	/	7,658
Br PARA C6/H''	7,905	/	7,834	/	7,715	/	/	/	1,279
C5/Br METHA	/	/	/	/	/	1,932	/	/	/
Br METHAC5/H''	/	/	/	/	/	7,869	/	/	/
C1/Br METHA	/	/	/	/	/	/	1,936	/	/
Br METHA C1/H''	/	/	/	/	/	/	5,484	/	/
La chargé N1	-0,1701	-0,1609	-0,1664	-0,1886	-0,189	-0,1838	-0,1819	-0,1668	-0,1935
La chargé N2	-0,1701	-0,1904	-0,1891	-0,1762	-0,188	-0,1884	-0,1898	-0,189	-0,1765
La chargé Br C2	-0,1204	-0,1296	-0,1143	/	/	/	/	-0,1359	/
La chargé Br C6	-0,1241	/	-0,1165	/	-0,1359	/	/	/	-0,1245
La chargé Br C4	/	-0,1186	-0,1034	-0,1277	/	/	/	/	-0,1123
La chargé Br C5	/	/	/	/	/	-0,1446	/	/	/
La chargé Br C1	/	/	/	/	/	/	-0,1499	/	/
La chargé Br C3	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Tableau III- 4 : paramètres structuraux des molécules Hydrazo (BP).

AHYDRAZO	ORTHO C2 PARA C6	ORTHO C2 ORTHO C4	ORTHO C2 ORTHO C4 PARA C6	ORTHO C4	PARA C6	METHA C1	METHA C5	ORTHO C2	ORTHO C4/PARA C6
HOMO	-5,344	-5,152	-5,260	-5,160	-5 ,147	-5,224	-5,203	-5,038	-5,259
LUMO	-3,940	-3,830	-3,939	-3,816	-3,823	-3,866	-3,851	-3,685	-3,955
Le Gap	1,404	1,322	1,321	1,344	1,324	1,358	1,352	1,353	1,304
La distance N1N2	1,304	1,304	1,305	1,302	1,301	1,301	1,300	1,304	1,303
La moyenne de Benzène 1	1,402	1,4071	1,4053	1,4031	1,4018	1,402	1,4016	1,4046	1,4028
La moyenne de Benzène 2	1,4346	1,4336	1,4336	1,424	1,4328	1,4328	1,4331	1,4333	1,433
La moyenne de Benzène 3	1,4041	1,4045	1,4045	1,4045	1,4048	1,4046	1,4051	1,4046	1,4046
Les énergies Kcal/mol	3643,77	4647,25	3593,38	4704,89	4701,12	4706,77	4706,70	4703,11	4651,95
Les énergies relatives	63,35	59,87	113,74	2,23	0	0,35	0,42	4,01	55,17
C2/B r ORTHO1	1,918	1,940	1,937	/	/	/	/	1,939	/
C6/ Br PARA	1,924	/	1,920	/	1,925	/	/	/	1,923
Br ORTHO1/H''	4,736	2,248	2,363	/	/	/	/	2,273	/
O H''	1,945	2,115	2,092	2,040	2,017	2,024	2,030	2,16	2,041
C7O	1,253	1,251	1,251	1,255	1,256	1,255	1,254	1,252	1,254
C3 N2	1,390	1,378	1,380	1,389	1,393	1,395	1,394	1,388	1,385
C8 N1	1,360	1,351	1,350	1 ,350	1,351	1,349	1,351	1,354	1,349
N1 H''	1,042	1,045	1,044	1,045	1,045	1,045	1 ,044	1,045	2,623
C1 C4	2,792	2,774	2,780	2,791	2,799	2,797	2,777	2,774	2,797
C7 C10	2,883	2,891	2,891	2,891	2,891	2,891	2,890	2,892	2,891
C4/Br ORTHO C4	/	1,926	1,922	1,924	/	/	/	/	1,92
Br ORTHO C4 /H''	/	5,033	4,951	4,964	/	/	/	/	4,969
Br PARA C6/H''	7,909	/	6,887	/	6,594	/	/	/	6,61
C5/ Br METHA	/	/	/	/	/	1,932	/	/	1,303
Br METHA C5 /H''	/	/	/	/	/	6,642	/	/	/
C1/BrMETH A	/	/	/	/	/	/	1,932	/	/
Br METHA C1/ H''	/	/	/	/	/	/	4,841	/	/
La chargée N1	0,151	0,166	0,1751	0,1852	0,1898	0,1924	0,1915	0,1749	0,1802
La chargée N2	-0,224	-0,2146	-0,2278	-0,2287	-0,2396	-0,2387	-0,24	-0,2329	-0,2289
La chargée Br C2	-0,095	-0,1211	-0,1088	/	/	/	/	-0,1281	/
La chargée Br C6	-0,1242	/	-0,1134	/	/	/	/	/	-0,1236
La chargée Br C4	/	/	/	/	-0,1334	-0,1413	/	/	/
La chargée Br C3	/	/	/	/	/	/	/	/	/
La chargée Br C1	/	/	/	/	/	/	-0,1405	/	/



SchémaIII- 1 : Structures optimisées (LDA)

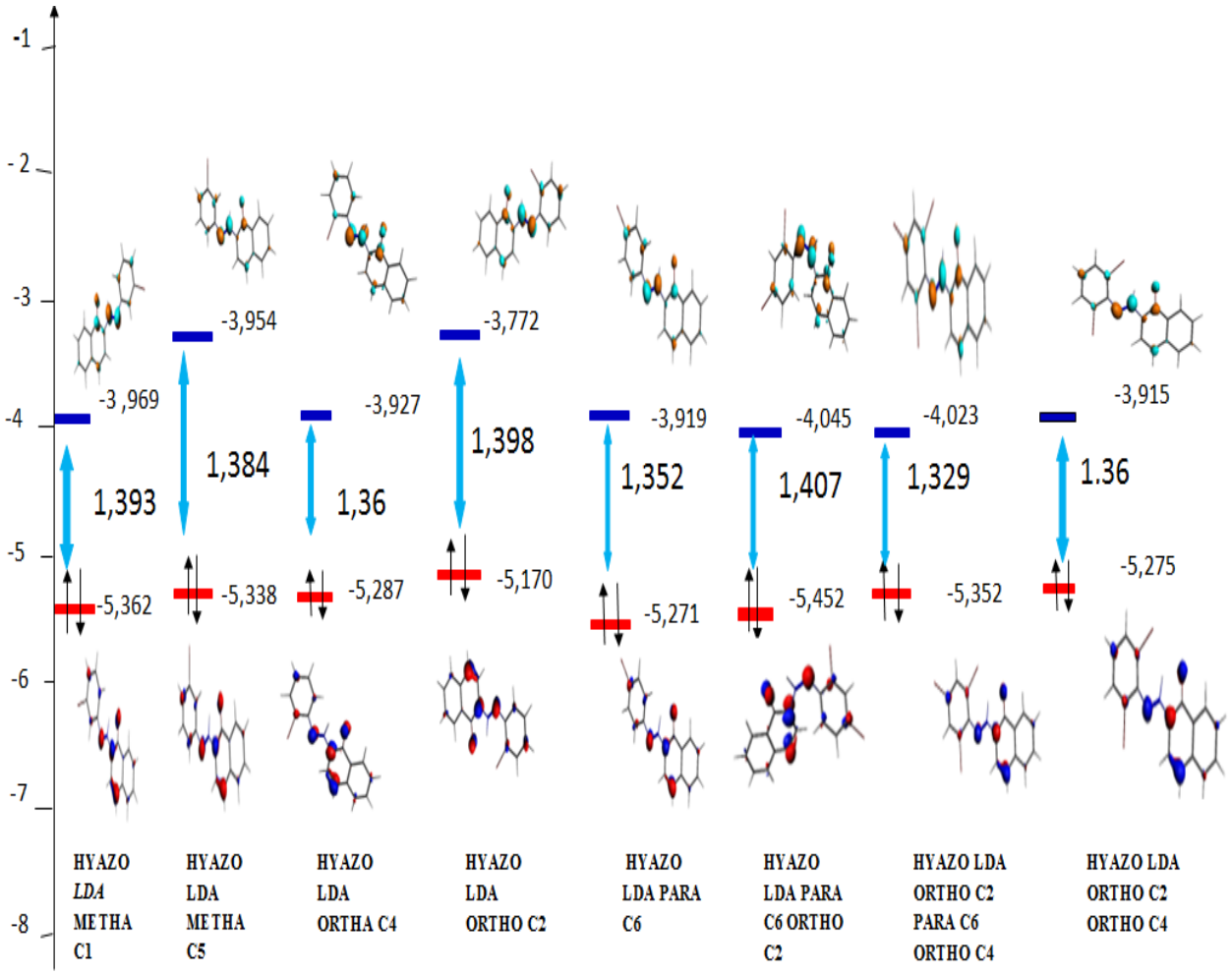


Schéma III- 2 : Structures optimisées (LDA)

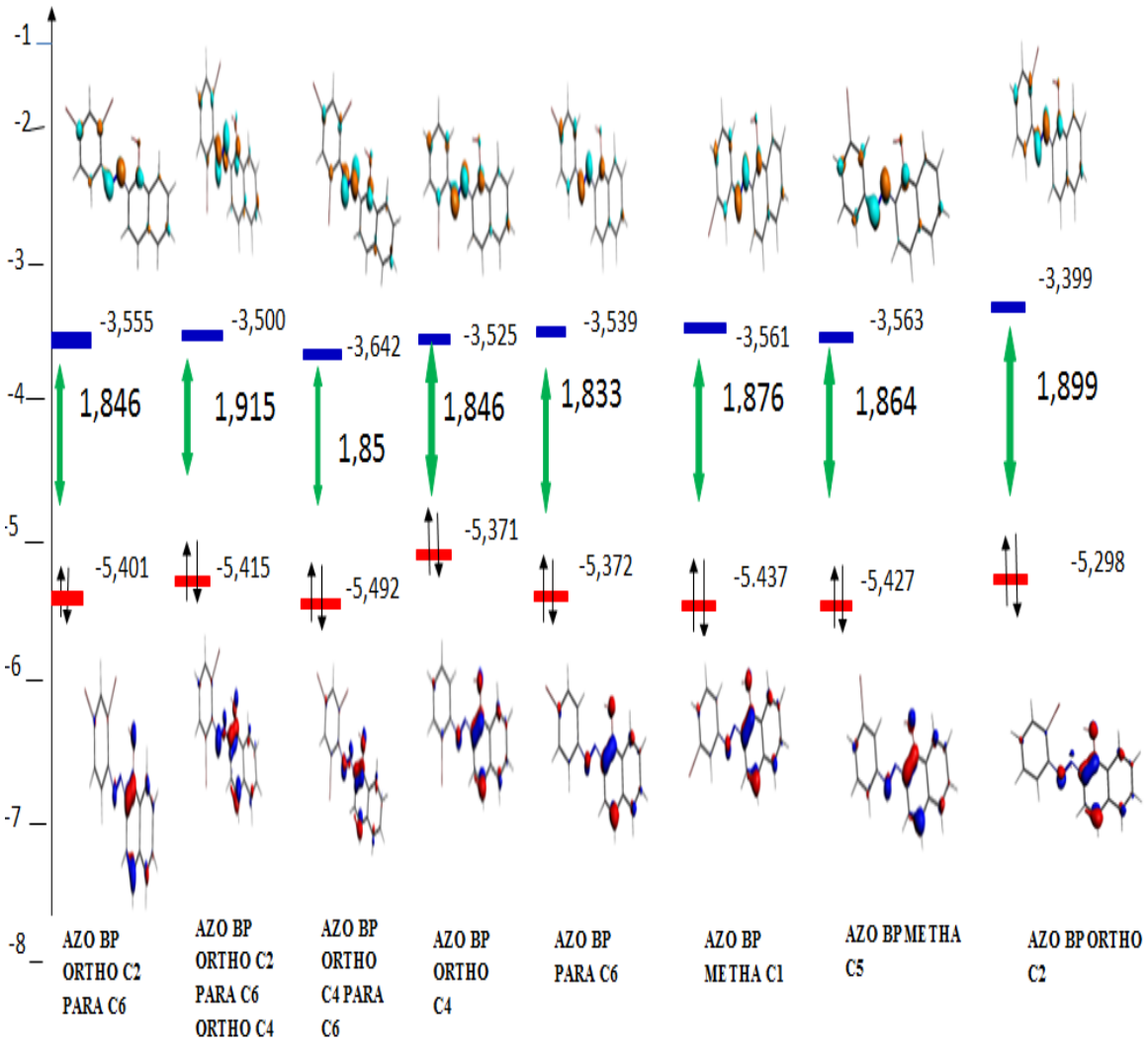


Schéma III- 3 : Structures optimisées (BP)

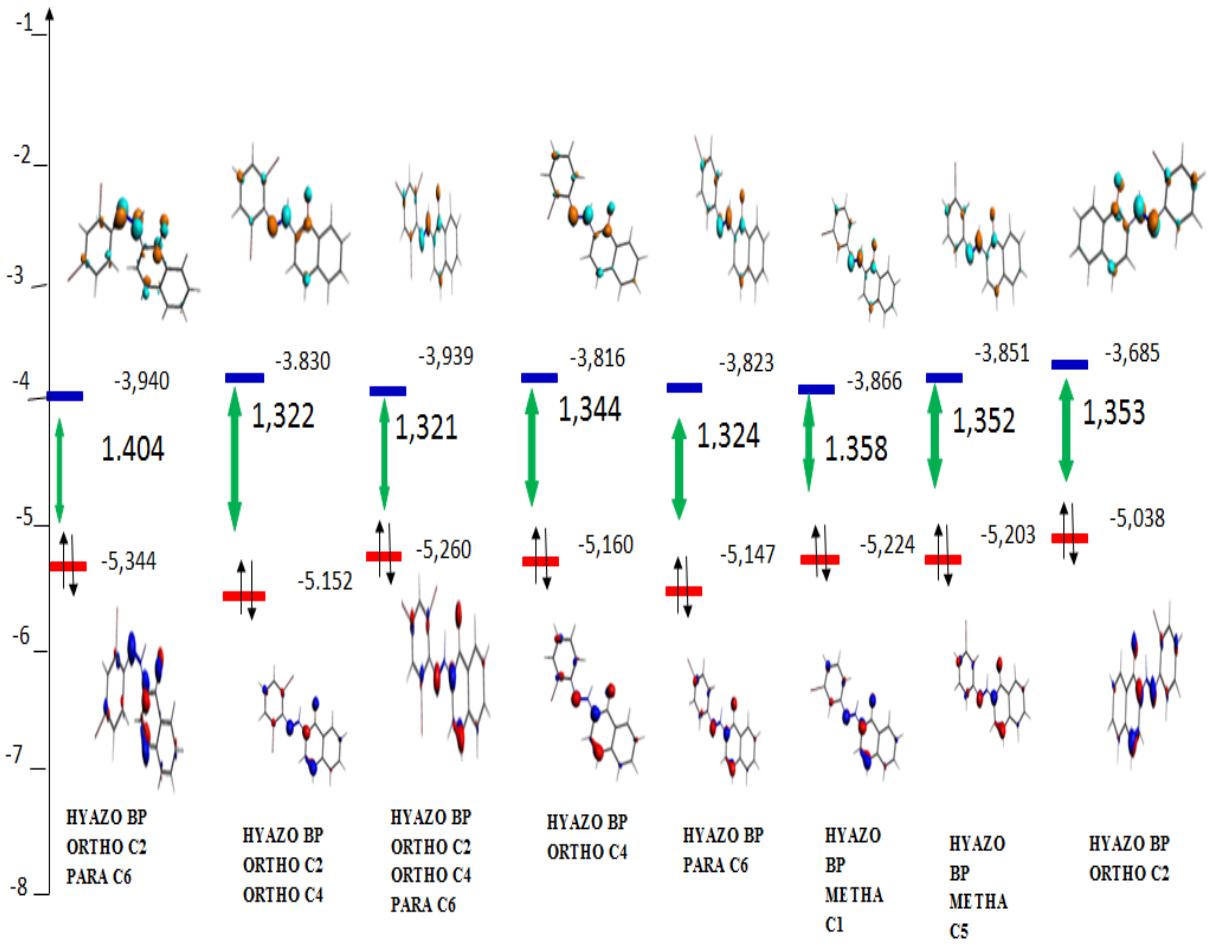


Schéma III- 4 : Structures optimisées hydrazo (BP)

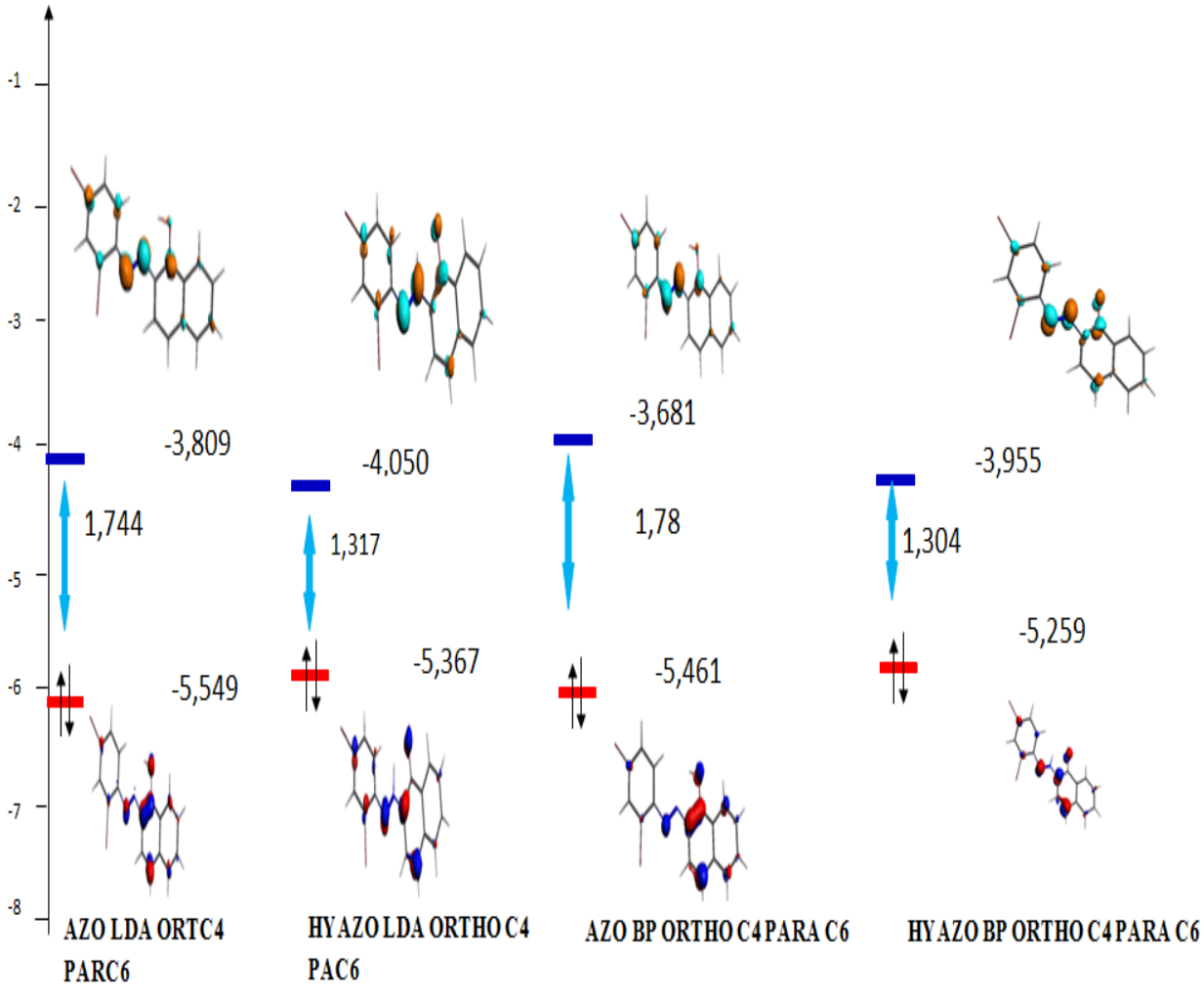
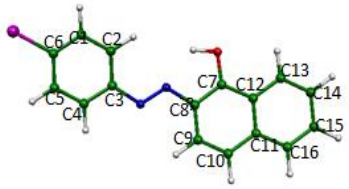
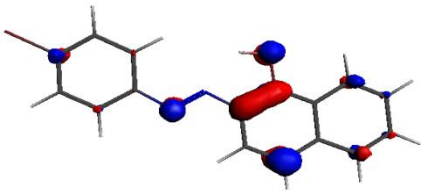


Schéma III- 5 : Structures optimisées azo et hydrazo

III-2-Les structures optimisées azo :

18 Structure ont été calculées, neuf structures azo et neuf structures hydrazo qui sont thermodynamiquement stables et peuvent être isolés.
de point de vue énergétique l'isomère azo (para C6) donne la structure la plus stable avec une compétition de l'isomère azo (metha C5) avec un écart énergétique de (ΔE=0,31eV). L'ordre de stabilité du plus stable au moins stable énergétiquement en valeur calculé avec là l'approximation LDA est :(0 kcal/mol, para C6) <(0,31 metha C5) <(0,77metha C1)< (1,94 ortho C4) < (3,18 ortho C2) <(54,99ortho C4 para C6) < (47,43 ortho C2 para C6) < (49,66 ortho C4 ortho C2) < (94,58 ortho C4 ortho C2 para C6). les énergie calculées avec la fonctionnel BP donnent le classement suivant en énergies relatives: (0 kcal/mol, para C6) < (0,37 ,metha C5) < (0,72 metha C1) < (2,65 ,ortho C4) < (5,39 eV ,ortho C2) < (55,57 ,ortho C4 para C6) < (58,02 ,ortho C2 para C6) < (60,72 , ortho C4 ortho C2)< (114,15, ortho C4 ortho C2 para C6), ce qui laisse dire que la présence condensée du Br n'est pas un facteur de stabilité. tandis que l'ordre de l'écart énergétique HOMO/LUMO en unité d'eV de la petite valeur vers la grande valeur calculée en fonctionnel LDA est (1,887 ortho C2) > (1,838 metha C1) > (1,831 ortho C2para C6) >(1,807 ortho C4)> (1,801 ortho C4 ortho C1)> (1,796 para C6) > (1,748 ortho C4 ortho C2 para C6) > (1,744 ortho C4 para C6) >(1,82 metha C5) .le gap calculé avec la fonctionnel BP (1,915 ortho C4ortho C2) > (1,899 ortho C2) > (1,876 metha C1) > (1,864 metha C5) > (1,846 ortho C2 para C6)>(1,846 ortho C4) > (1,833 para C6) > (1,85 ortho C2 ortho C4 para C6)> (1,78 ortho C4 para C6) on remarque que la valeur du gap calculé par la fonctionnel BP possède la plus grande valeur .les valeurs des gap des isoméries calculés ne possèdent pas le même ordre soit calculé par BP ou LDA en outre l'ordre de stabilité n'est pas le même comparativement à l'ordre du gap ,ainsi l'électronégativité est un facteur fluctuant . Les distances de la liaison N1=N2 calculées des isomères sont confinés dans l'intervalle [1,261 Å -1,264 Å] ,il est à noter que La distance du pont N1= N2 pour l'isomère azo ortho C4 para C6 est de 1,264Å qui occupe la plus haute valeur, la valeur de 1,261 Å est calculée pour isomères ortho C2, metha C5, ortho C4 ortho C1 .un rétrécissement est observé allant de 0, 004 Å à 0,002 Å depuis la distance O-H d' isomère ortho C2 ortho C4 para C6 .

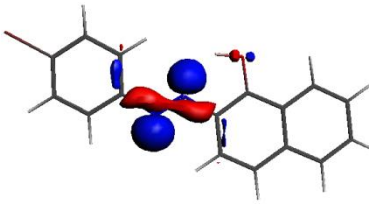




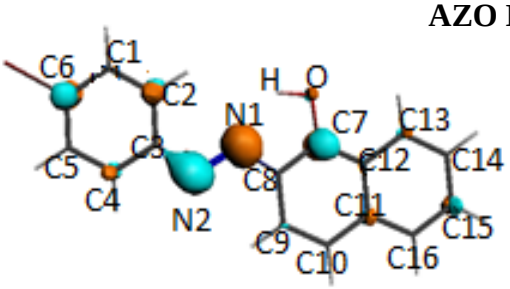
AZO PARA C6 **AZO HOMO PARA C6**

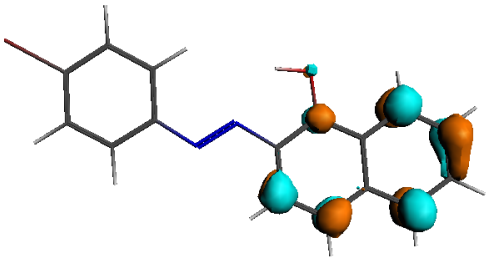
La HOMO d'isomère Azo para d'énergie -5,471eV ,elle est localisée principalement sur les atomes C8, C7,O, H, C10, cycle(2).S'étend en quelque mesure sur C13, C14, C15, C16, du cycle (1) .

La HOMO -1 est localisée principalement sur le pont azo, C3, C2, O, H.



AZO HOMO -1 PARA C6





AZO LUMO PARA C6 **AZO LUMO+1 PARA C6**

La LUMO ,d'isomère Azo para d'énergie -5,471eV. elle est localisée principalement sur, C7, O,H, cycle(2) s'étend en quelque mesure C2,C4,C6, du cycle (1) .

la LUMO+1 est localisée principalement sur C7,C9,C10,O,H cycle (2) ,C13,C14,C15,C16,du cycle (3).

Pour les charges de Mulliken, calculées pour le pont azoïque laisse dire que l'atome N1 est le plus électronégative calculée pour l' isomère (-0,1834 ortho C4) tandis le moins électronégative celle d'(orthoC4paraC6-0,189) l'ordre croissant pour N1

en électronégative en valeur de charge du Mulliken est ; (-0,1834 ortho C4)<(- 0,1817 para C6)< (-0,1772 metha C5)< (-0,1769 metha C1) < (-0,1703 ortho C4ortho C2) <(-0,1772 metha C5) < (-0,1635 ortho C2para C6) < (-0,1617 ortho C4 ortho C1) <(-0,1606 ortho C2) < (-0,189 ortho C4 para C6), l'ordre n'est pas respecté comparativement à celui de N1.

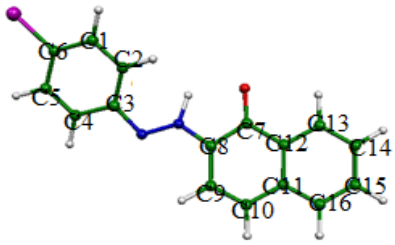
Le calcule des charges de Mulliken pour N2 révèle que la plus électronégative et celle d'isomère(ortho C2para C6- 0,1901) tandis le moins électronégative celle de (ortho C4 – 0,1756) l'ordre croissant est le suivant (-0,1901 ortho C2para C6) <(-0,1885 ortho C2)< (-0,1901 ortho C2 para C6) <(-0,1885 ortho C2) < (-0,1872 metha C5) < (-0,1869 para C6) < (-0,1857 metha C1) < (-0,1816 ortho C4 ortho C1)< (-0,1783 ortho C4 ortho C2 para C6)< (0,1763 ortho C4 para C6) < (-0,1756 ortho C4) .

III-3-Les structures hydrazo :

Pour les isomères hydrazo, de point de vue énergétiques on peut constater que l'isomère hydrazo para donne la structure la plus stable (ΔE=0 eV) avec une compétition de l'isomère (metha C1) (metha C5) les énergies sont respectivement (0,44 eV et 0,53 eV) de la structure contenant trois Br. (hydrazo ortho C4 ortho C2 para C6) est l'isomère le moins stable avec un écart énergétique relatif de ΔE= 93,55eV .l'ordre de stabilité du plus stable au moins stable énergétiquement en valeur calculé avec l' approximation LDA est :(0kcal/mol para C6)< (0 ,44 metha C1) < (46,09 ortho C4 para C6) < (48,56 ortho C2 ortho C4)< (52,98 ortho C2 para C6) < (93,55 ortho C4 ortho C2 para C6) la présence de trois bromes est un facteur de déstabilisation .

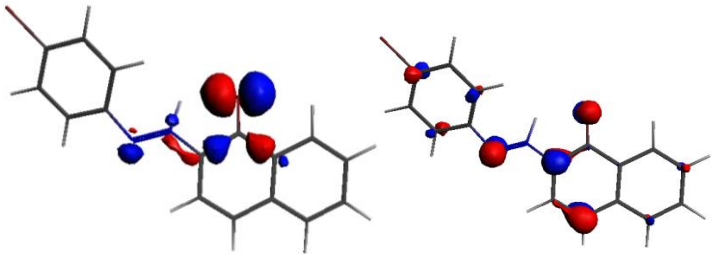
les énergie calculées avec la fonctionnel BP donne le classement suivant les énergies relatives est : {(0 para C6) <(0,35 metha C1) < (0,42 metha C5) < (2,23 ortho C4) < (4,01 ortho C2) < (55,17 ortho C4 para C6) < (59,87 ortho C4 ortho C2) < (63,35 ortho C2 para C6)<(133,74 ortho C4 ortho C2 para C6). tandis que l'ordre de l'écart énergétique HOMO/LUMO de la petite valeur vers la grande valeur calculée en fonctionnel LDA est(1,407 ortho C2 para C6) >(1,398 ortho C2) >(1,393 metha C1) > (1,384 metha C5) > (1,352 para C6) >(1,329 orthoC2 ortho C4 para C6)> (1,317 ortho C4 para C6) >(1,36 ortho C2 ortho C4), les gap calculée avec la fonctionnel BP (1,404 ortho C2 para C6) > (1,358 metha C1) > (1,353 ortho C2) > (1,352 metha C5) >(1,344 ortho C4) > (1,324 para C6) > (1,322 ortho C4 ortho C2) > (1,321 ortho C4 ortho C2 para C6) > (1,304 ortho C4 para C6) on remarque qui la valeur du gap calculé par la

fonctionnel de BP possède des plus valeurs haussées comparativement à celles calculées en approximation LDA ,et les valeurs des gap des isoméries calculés ne possédés pas le même ordre soit calculer par BP ou LDA. en ce qui concerne l'énergie des isomères ne changent pas les deux méthodes LDA et BP. Les distances calculées sont confinés dans l'intervalle [1,28-1,284], la distance du pont N1=N2 pour les isoméries hydrazo ortho C4 para C6 (1,284A°) occupe la plus haute valeur, la distance du pont azoïque est de 1,287 Å d'isomère ortho C4 para C6, pur le reste des isomères la distance du pont est 1,28-1,281-1,283-1,284-1,278 . Reste à noter qu'un rétrécissement est observé allant de 0,084 Å a 0,004 Å depuis la distance O-H d'isomère ortho C2 ortho C4



HYAZO PARA C6

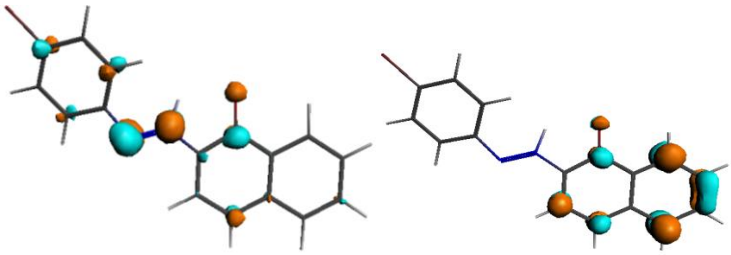
La HOMO d'isomère hydrazo para, d'énergie -5,271eV, est localisée principalement sur C8, C7, O, C10 cycle (2) s'étend en quelque mesure à C14, C16 du cycle (3) .la HOMO-1 est localisée principalement sur C12, C8, C7, O du cycle (2)



HYAZO HOMO-1 **HYAZO HOMO PARA C6**

La LUMO d isomère hydrazo para d'énergie -5,271 eV , est localisée principalement sur C7,C8,C10 ,O , cycle (2)s'étend en quelque mesure à C2, C4, C6, du cycle (1)

La LUMO +1 est localisée principalement sur le C7, C9, C10, O ,cycle(2)et C13,C14,C15,C16,cycle(3)



HYDRAZO LUMO **HYDRAZO LUMO+1**

La charge la plus électronégative calculée pour N1 est celle ,d' isomère (ortho C4 ortho C2 para C6 0,135) tandis la moins est celle de (metha C1 0,1617) l'ordre croissants en charge de Mulliken est ; (0,1617 metha C1)< (0,1614 metha C5) < (0,1592 para C5)<(0,1536 ortho C4) < (0,1496 ortho C4 para C6) <(0,1474 ortho C2) < (0,1372 ortho C2 ortho C4)< (0,1244 ortho C2para C6)< (0,135 ortho C2 ortho C4 para C6) . la charges de Mulliken la plus élevée celle de(-0,2261 metha C5) tandis la moins électronégative celle de(-0,225 para C5) l'ordre décroissant (-0,2261 metha C5)>(-0,2241 metha C1)>(-0,2203 ortho C2)>(-0,2142 ortho C4para C6)> (-0,2131 ortho C4)>(-0,2062 ortho C2ortho C4 para)>(-0,2047 ortho C2ortho C4)>(-0,2041 ortho C2 para C6)>(-0,225 para C5) N2 des isomère de Mulliken représente la plus électronégative .

Etude des spectres de vibration

III-4-Introduction :

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories : les translations, les rotations et les vibrations. De nos jours, les études par spectroscopie vibrationnelle sont, de plus en plus, complétées par des calculs de chimie quantique [1,2].

Le but principal de la spectroscopie vibrationnelle est la détermination des fréquences de vibrations d'une molécule. Ces fréquences dépendent de la masse des atomes impliqués dans le mode normal de vibration ainsi que de la force des liaisons interatomiques. En conséquent, des informations précisent sur la structure d'une molécule peuvent être déduites à partir d'un spectre vibrationnel [3,4].

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations

-vibration de valence ou d'élongation

-vibration de déformation angulaire

III -5-Les fréquences des isomères Azo et Hydrazo .

tableau III-5-1 : la fréquence (IR) :3Br-azo1-phenyle-2naphtol.

Mode' A'	Fréquence (cm^{-1})	Intensité (km/mol)
75	1588	255,58
76	1598	40 ,65
79	3085	1,47
80	3093	2 ,82
81	3099	2,19
82	3109	3,02
83	3115	14,99
84	3118	6,86
85	3120	4 ,77
86	3110	18 ,88
87	3132	202 ,52

tableau III-5-2 : La fréquence (IR) :3-Br- hydrazo 1-phenyle-2 naphtol.

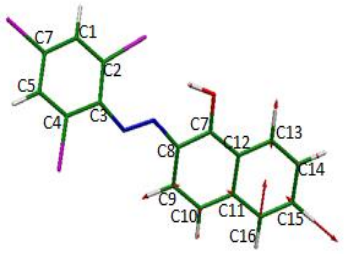
Mode ' B'	Fréquence (cm^{-1})	Intensité (km/mol)
73	1552	396,93
74	1567	110,44
79	2934	229,49
80	3084	1,21
81	3092	8,72
82	3095	2,91
83	3103	0,27
84	3110	8,34
85	3120	6,96
86	3129	5 ,97
87	3129	5,97

III-5-1-Les modes de vibration 'A' (modes de vibration dans le plan moléculaire) :

Les fréquences de vibration IR Les plus caractéristiques et les plus intenses calculées sont (79),(80),(81),(82) ,(83),(84) ,(85),(86),(87) sont représentés dans la Figure 1.

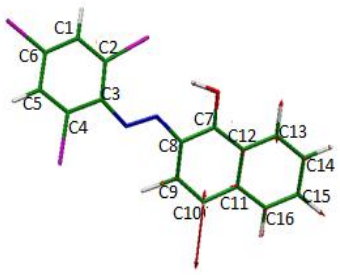
L'intensité des bandes attribuées aux groupes C-H peut augmenter en raison de la conjugaison ce qui renforce les intensités des bandes infrarouge du spectre calculé, du C-H montre neuf bandes caractéristiques à 3085,3093, 3099,3109, 3115, 3118, 3120, 3110, 3132cm^{-1}qui sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching) suivantes: C-H, O-H comparable à celles calculées au moyen de la méthode DFT, qui apparaissent a 3100-3000 cm^{-1} [5] [6,7].

Les fréquences à 3118,3120,cm^{-1}pour le mode (79), (80), (81), (82), (83), (84), (85). Les mêmes tendances sont observées pour les vibrations de la liaison O-H qui Apparaissent à 3110 cm^{-1}



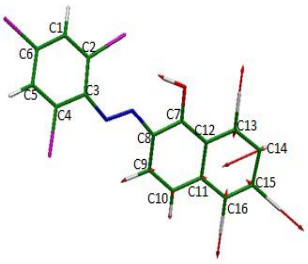
(C-H13, C-H14, C-H15), υ_{CH}=3085$\mathbf{cm^{-1}}$

Figure- III-5 -1-a: Le mode 'A' 79 de la liaison υ_{CH} dans le cycle 3Br- azo1-phenyle-2 naphtol.



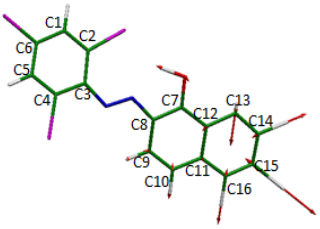
(C-H10),υ_{CH}=3093cm^{-1}

Figure - III-5-1-b: Le mode 'A' 80 de la liaison υ_{CH} dans le cycle 3Br-azo1-phenyle-2 naphtol.



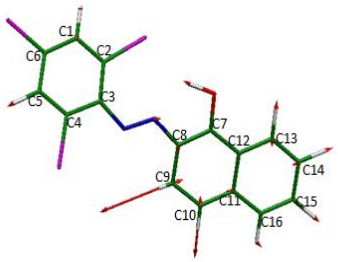
(C-H13, C-H15, C-H16),υ_{CH}=3099 cm^{-1}

Figure - III-5-1-c: Le mode 'A' 81 de la liaisonυ_{CH} dans le cycle3Br- azo1-phenyle -2 naphtol .



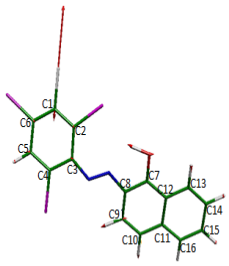
(C-H14, C-H15, C-H16),υ_{CH}=3109cm^{-1}

Figure III-5-1-d: Le mode 'A' 82 de la liaisonυ_{CH}dans le cycle3Br- azo1-phenyle-2 naphtol.



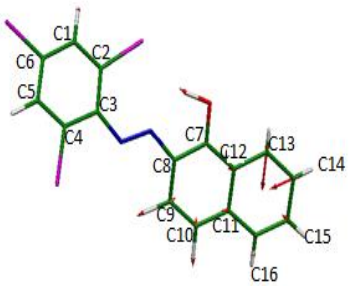
(C-H10),υ_{CH}=3115cm^{-1}

Figure III-5- 1- e: Le mode 'A' 83 de la liaison υ_{CH} dans le cycle 3Br-azo1-phenyle-2 naphtol.



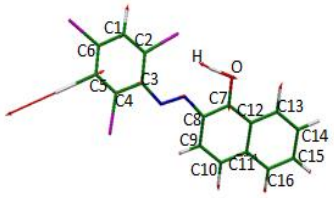
(C-H5),υ_{CH}=3118 cm^{-1}

Figure III-5- 1-f: Le mode 'A' 84 de la liaison υ_{CH}dans le cycle 3Br-azo1-phenyle-2 naphtol.



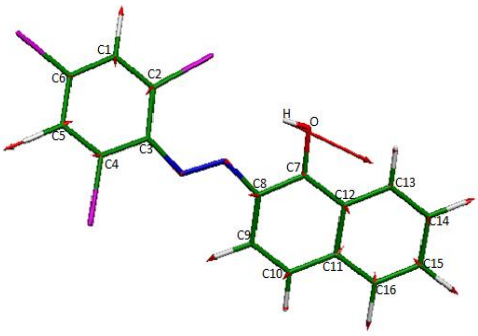
(C-H15), (C16),υ_{CH}=3120cm^{-1}

Figure III-5-1-g: Le mode 'A' 85 de la liaison υ_{CH} dans le cycle 3 Br-azo1-phenyle-2naphtol



-υ_{OH}=3130cm^{-1}

Figure III-5-1-h: Le mode 'A' 86 de la liaison υ_{CH} dans le cycle 3Br- azo1-phenyle-2 naphtol.



(C-H1, C-H5)υ_{CH}=3132cm^{-1}

Figure III-5- 1-k: Le mode 'A' 87 de la liaison υ_{CH} dans le cycle 3 Br -azo1-phenyle-2 naphtol.

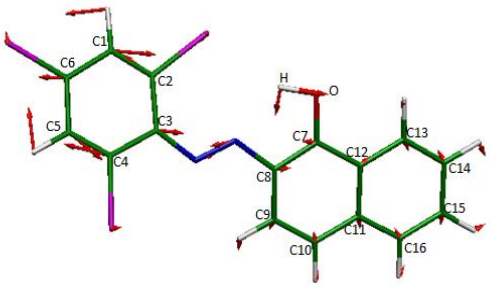
III-5-2-Les modes de vibration ' A' (modes de vibration hors du plan moléculaire) :

Les vibrations C-H hors plan se trouvent entre 1050 et 1000cm^{-1} qui sont comparables à celles rencontrées dans la littérature [9]. Généralement, les modes de déformation C-H hors plan possèdent le nombre d'onde le plus élevé et une intensité plus faible.

Des bandes correspondantes à l'élongation de la double liaison C=C du cycle 3 Br-azo 1-phenyle-2 naphtol apparaissent à 1588,1598 cm^{-1}modes (75), (76).

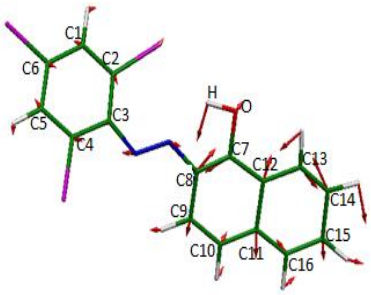
Bien que le groupe de substituant attirant fortement les électrons, tels que C-H peut entraîner une augmentation (environ 30cm^{-1}) de la fréquence des vibrations, ces vibrations ne sont pas beaucoup affectées par la nature des substituants dans les spectres IR, les bandes sont généralement faibles [10].

Les déformations hors du plan des hydrogènes du cycle de mode (75) sont couplées de manière importante aux atomes d'hydrogènes adjacents du cycle, Les bandes sont souvent intenses et peuventêtre utilisées pour la détermination quantitative des concentrations relatives des isomères dans des mélanges. [8]



(Cycle 1, Cycle2, Cycle 3), ς_{CH}=1588cm^{-1}

Figure : III-5-2-a- Le mode 'A' 75 de la liaison ς_{CH} dans le cycle 3 Br- azo1-phenyle-2 naphtol.



(Cycle1, Cycle2, Cycle3)ς_{CH}=1598cm^{-1}

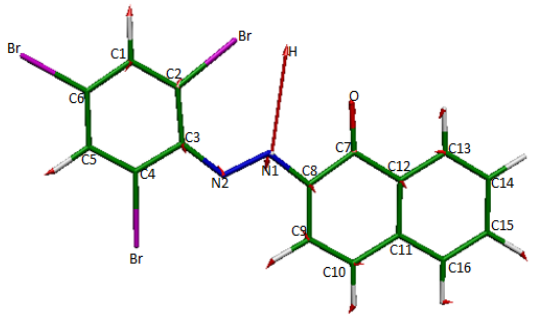
Figure III-5-2-b: Le mode 'A' N° 76 de la liaisonς_{CH} dans le cycle 3 Br -azo1-phenyle-2 naphtol.

III-6-1-Les modes de vibration symétrie'B' (modes de vibration dans le plan moléculaire) :

Les fréquences de vibration IR Les plus caractéristique et les plus intenses calculées pour(79),(80),(81),(82) ,(83),(84) ,(85),(86),(87) sont regroupées dans la Figure L'intensité des bandes attribuées aux groupes C-H peut augmenter en raison de la conjugaison, ce qui renforce les intensités des bandes infrarouge.

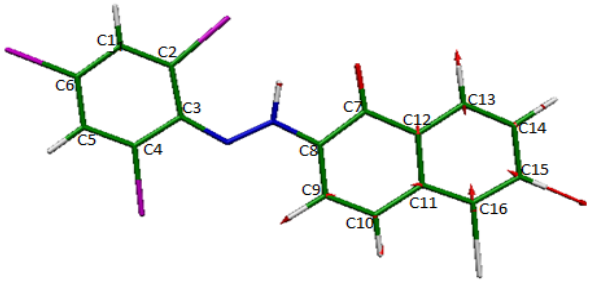
Les bandes du spectre IR de la liaison C-H montre neuf absorptions caractéristiques a 2934, 3084, 3092, 3095, 3103, 3110, 3120 ,3129 ,3129 cm^{-1}qui sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching) suivantes : C-H, N-H comparable à celles calculées au moyen de la méthode DFT, qui apparaissent a 3100-3000cm^{-1} [5] [6,7].

Pour les mode (86) et (87) le mode vibratoire le plus intense ce qui trouve à 3129,3129,cm^{-1} est attribué à C-H qui est impliqué dans les bandes a 3084, 3092, 3095, 3103, 3110, 3120cm^{-1} . les mode , (80), (81),(82) ,(83),(84) ,(85) sont attribués à N-H, alors que cette bande est décalée a 2934 cm^{-1}pour les modes ,(79)



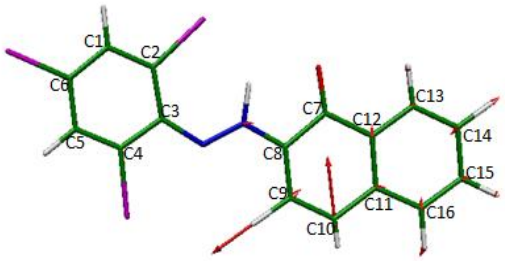
υ_{N1H}= 2934 cm^{-1}

Figure III-6-1-a : Le mode 'B79de la liaisonυ_{N1H} dans le cycle 3Br-hyazo1-phenyle-2 naphtol.



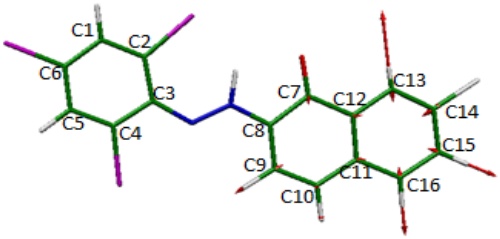
-(C-H13),(C-H14),(C-H15),υ_{CH}=3084cm^{-1}

Figure III-6-1-b: Le mode 'B' 80 de la liaison υ_{CH} dans le cycle 3Br-hyazo1-phenyle-2 naphtol.



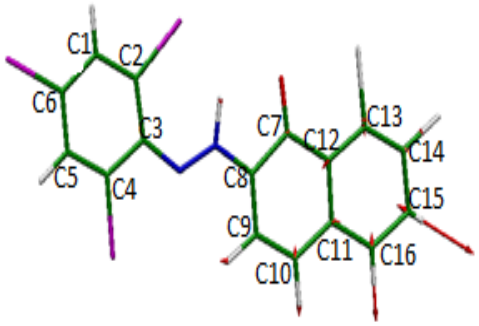
-(C-H9),υ_{CH}=3092cm^{-1}

FigureIII-6-1-c : Le mode 'B' 81 de la liaison υ_{CH} dans le cycle3Br-hyazo1-phenyle-2 naphtol.



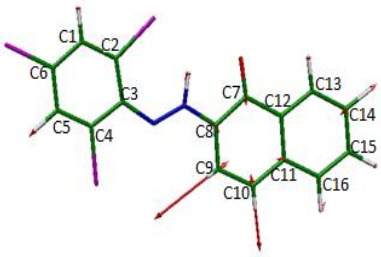
-(C-H14),υ_{CH}=3095cm^{-1}

FigureIII-6-1-d : Le mode 'B' 82 de la liaison υ_{CH}dans le cycle 3Br-hyazo1-phenyle-2 naphtol.



-(C-H14), (C-H15), (C-H16) , υ_{CH}=3103cm^{-1}

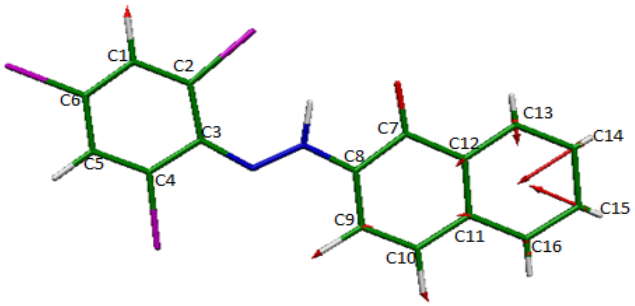
Figure III-6-1-e: Le mode 'B' 83 de la liaison υ_{CH}dans le cycle 3Br- hyazo1-phenyle-2 naphtol.



-(C-H9),(C-H10),υ_{CH}=3110cm^{-1}

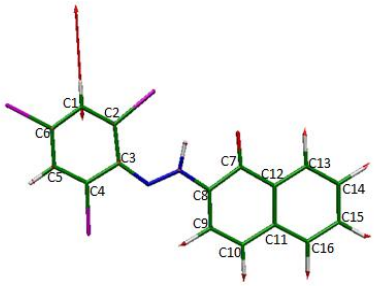
FigureIII-6-1-f : Le mode 'B' 84 de la liaison υ_{CH} dans le cycle3Br- hyazo1-phenyle-2

naphtol.



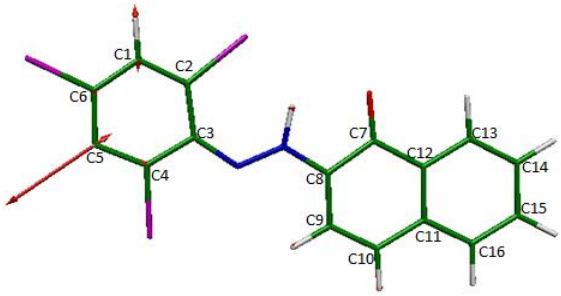
(C-H13),(C-H16),υ_{CH}=3115cm^{-1}

Figure III-6-1-g: Le mode 'B' 85 de la liaison υ_{CH} dans le cycle 3Br -hyazo1-phenyle-2 naphtol.



(C-H1),υ_{CH}=3120cm^{-1}

Figure III-6-1-h: Le mode 'B' 86 de la liaison υ_{CH} dans le cycle 3Br-hyazo1-phenyle-2 naphtol.



-(C-H5), υ_{CH}=3120cm^{-1}

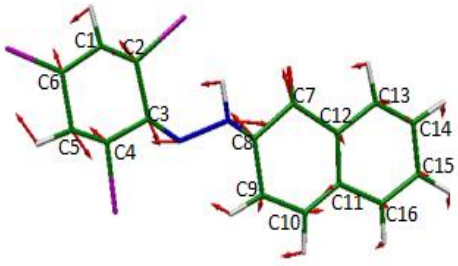
Figure III-6-1-k: Le mode 'B' 86 de la liaisonυ_{CH} dans le cycle 3Br-hyazo1-phenyle-2 naphtol.

III-6-2-Les modes'B' (modes de vibration hors du plan moléculaire) :

Les vibrations C-H hors plan se trouvent entre 1050 et 1000cm^{-1} qui sont comparables à celles rencontrées dans la littérature [9]. Généralement, les modes de déformation C-H hors plan possèdent le nombre d'onde le plus élevé avec une intensité plus faible par rapport aux pics correspondant à l'élongation de la double liaison C=C du cycle3Br-hyazo 1-phenyle-2 naphtol apparaissent à 1552,1567cm^{-1} pour (73), (74)

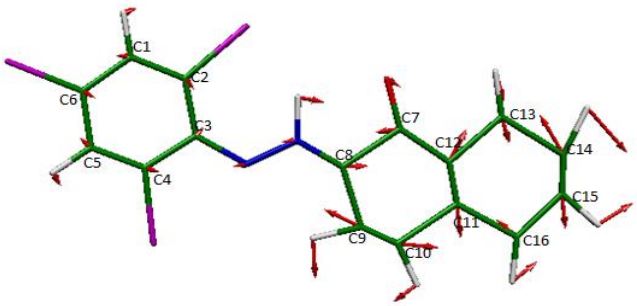
Bien que les groupes de substituant attirant fortement les électrons, tels que C-H peut entraîner une augmentation (environ 30 cm^{-1}) de la fréquence des vibrations, ces vibrations ne sont pas beaucoup affectées par la nature des substituants dans les spectres IR, [10].

Les déformations hors du plan des hydrogènes du cycle mode 73 sont couplées de manière importante aux atomes d'hydrogènes adjacents du cycle. Le mode (74) est formé des bandes d'absorption de déformation hors du plan [8].



(Cycle 1, Cycle 2, Cycle 3), ς_{CH}=1552

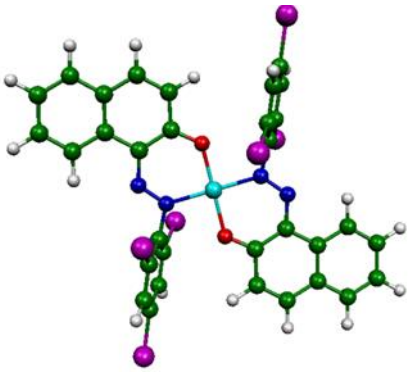
FigureIII-6-2-a : Le mode 'B' 73 de la liaison ς_{CH} dans le cycle 3Br-hyazo1-phenyle-2 naphtol.



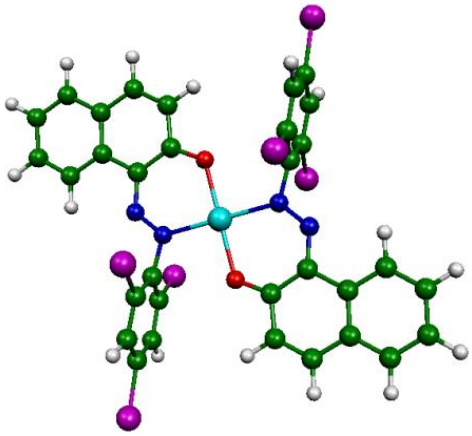
(Cycle1, Cycle 2, Cycle 3), ς_{CH}=1567

FigureIII-6-2-b : Le mode 'B' 74 de la liaison ς_{CH}dans le cycle 3Br-hyazo1-phenyle-2 naphtol.

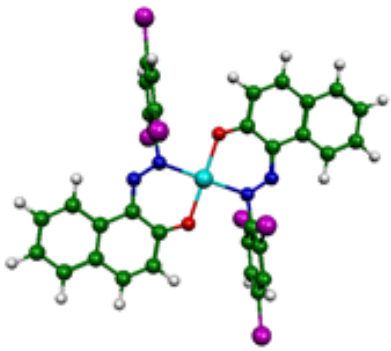
III-7- Etude des complexes de type $Ni(azobr_3)_2$:



Ni BR3 LDA da FREQ OP



PD BR3 LDA, FREQ OP, BP



PD BR3 LDA FREQ, OP

Figure III-7 : Structure optimisée des complexes

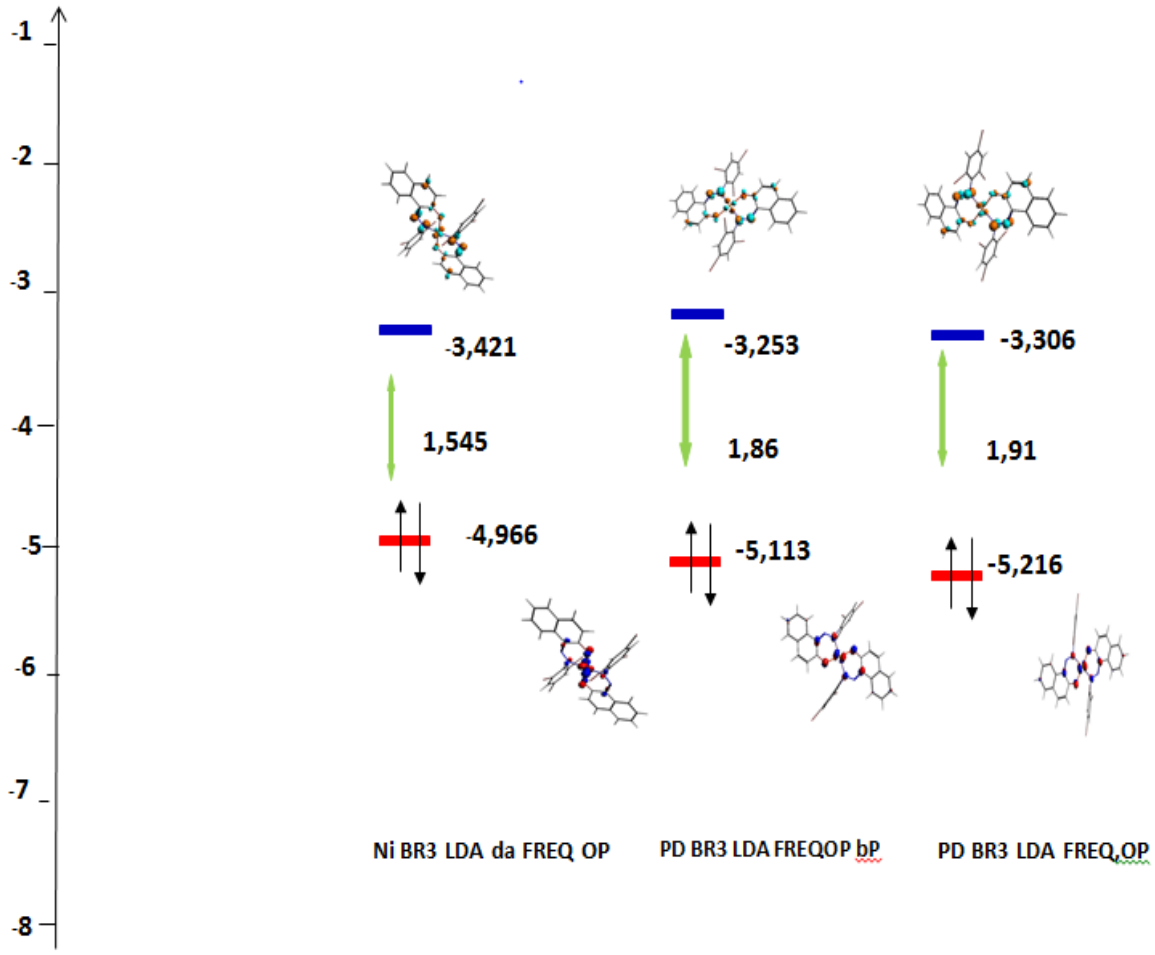


Schéma III- 6 : Diagramme énergétique des complexes

Tableau III 5 : Les distances calculées des différents structures NI

AZO	Ni BR3 LDA da FREQ OP	PD BR3 LDA FREQ op BP	PD BR3 LDA ,FREQ, OP
HOMO	-4,966	-5,113	-5,216
LUMO	-3,421	3,253	-3,306
Le Gap	1,545	1,86	1,91
Les énergies k cal/mol	10069,75	9077,06	10021 ,57
Les moyennes de cycle 1	1,3905	1,3978	1,3978
Les moyennes de cycle 2	1,42	1,4211	1,4211
Les moyennes de cycle 3	1,3863	1,3915	1,3915
Les moyennes de cycle 4	1,3863	1,3915	1,3915
Les moyennes de cycle 5	1,4175	1,4211	1,4211
Les moyennes de cycle 6	1,42	1,3978	1,3978
N1/Ni	2,005	2,103	2,103
N2/ Ni	2,005	2,103	2,103
O1/Ni	1,972	1,972	2,077
O2/Ni	1,972	1,972	2,077

III-8-Le complexe Ni(azobr$_3$)$_2$:

Le complexe est optimisé sous la restriction de symétrie à savoir le groupe ponctuel de symétrie C_i. L'énergie obtenue par le calcul (BP)est de -9132,05kcal/mol. La distance de la liaison Ni-N est de 192,7 pm ,la liaison Ni-O est de 186,8 pm .Ce qui nous donne un complexe a plan carré justifie par l'angle de torsion qui est égale à zéro .cela nous fait pansé à un acide de Lewis avec une couche externe de 16é .

. La HOMO stationne principalement sur le métal est son environnement. Le gap d'énergie HOMO- LUMO est de 1,4eV . La HOMO-1 est purement métallique elle est composée d'un pourcentage de contribution de 33.33% d'orbital d_{yz}, 24,37d_{xy},19,33% d'orbital d_{xz} ,9,29 % d'orbital s ,7,53% d'orbital d_{z^2} .

La HOMO -2 stationne principalement sur le métal avec est une petite contribution du ligand .l'orbitale d_{z^2} est engagé avec un pourcentage de contribution de 32,35% et de 12,48 pour l'orbitaled_{xy}. La HOMO-3 est purement ligand elle est exempté de toute participation métallique .La HOMO -4 est localisé principalement au tour du métal elle est libre toute encagement métallique. L'HOMO-5 est localisée sur le ligand et loin du périphérique métallique. La LUMO est purement ligand néanmoins la LUMO+1 est principalement métallique. Le spectre de fréquence donne une petite bande concentrée à 3124 cm^{-1} qui renferme la somme des modes d'élongations à savoir le mode ag 85, mode ag86 ,mode ag87, mode Au88, mode Au89 et mode Au90, ce sont $\overline{v}_{CH}$de la liaison C-H . Cette variation énergétique d'oscillation est *dû* à la liaison C-H aromatique benzénique, et naphtalénique.

L'oscillation Ni-O et Ni-N ne sont pas observées, ce qui laisse penser à calculer les spectres par autre techniques d'analyses et d'autre méthode de calcul.

Référence :

[1] E.B.Wilson,TheseDoctorat, Molecular vibrations, the theory of infrared and Raman vibrationalspectra, Courier Dover Publications, 1955.

[2] X. Zhou, L. Wang, P. Qin, J,Comput.Theor. Nanosci9 ,814 , 2012.

[3] I. Taleb,These Doctorat, Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, Reims,2013.

[4] A. Chedin ,Z .Cihla,These Doctorat, Cahiers de Physique. 21 ,129, 1966.

[5] W.B.Collier T.D. Klots, These Doctorat,SpectrochimicaActa Part A, Molecular andBiomolecular Spectroscopy. 51, 1255,1995.

[6] A. Fujii, S. Morita, M. Miyazaki, T. Ebata, N. Mikami, The Journal of Physical Chemistry A. 108, 2652, 2004.

[7] N. Howell, G. Arteaga, S. Nakai, E. Chan, Journal of agricultural and food chemistry.47, 924, 1999.

[8] H.Dalal ,TheseDectorat ,Etude de la structure et des propriétés physico-chimiques associées, de quelques molécules bioactives à intérêt pharmaceutique, Université Mohamed Khider Biskra, 2004.

[9] N.P.G. Roeges, A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra ofOrganic Structures, Wiley, New York, 1994.

[10] G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies, Wiley-Interscience, New York, 1980.