

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

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :/...../2017

Série :/...../2017

THÈSE
de Doctorat en sciences

Option : **Cristallochimie**

Intitulée:

« Réactivité et structure d'azo-substances
aromatiques chromogènes »

Présentée par **Mr BENOSMANE Ali**

Devant la commission d'examen :

- | | |
|--|--------------|
| - Mr MERAZIG Hocine
Professeur, Université des frères Mentouri Constantine. | Président |
| - Mr ROUAG Djamil Azzeddine
thèse
Professeur, Université des frères Mentouri Constantine. | Directeur de |
| - M^{me} CHEROUANA Aouatef
Professeur, Université des frères Mentouri Constantine. | Examinatrice |
| - M^{elle} SETIFI Fatima
Professeur, Université Ferhat Abbas Setif. | Examinatrice |
| - Mr BOUAOUD Salah-Eddine
Professeur, Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi. | Examineur |
| - Mr MOKHTARI Mahieddine
Professeur, Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi. | Examineur |

Soutenue le 2017

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents

« Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments ».

A ma femme et mes filles RAFIF, RANA Et tous
les membres de ma famille

Tous mes Professeurs

Tous mes collègues

Et mes amis

A Tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés à l'unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale « CHEMS » du département de chimie à l'université des frères Mentouri - Constantine.

Mes remerciements. Vont avant tout, à **DIEU** pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon feu encadreur **BOUCHOUL A.**, pour son aide et ses remarques pertinentes, surtout ses critiques judicieuses, que Dieu l'accueille en son vaste paradis et le bénisse de sa sainte miséricorde.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur **ROUAG D.A.** pour m'avoir encadré. Je tiens aussi à lui témoigner ici toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance dans la réalisation de ce travail. Je le remercie sincèrement pour sa disponibilité, sa patience et surtout pour ses précieuses orientations.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement le Professeur **MERAZIG H.** qui m'a fait un grand honneur d'accepter de présider le Jury de cette Thèse.

J'exprime ma reconnaissance à madame **CHEROUANA A.** pour avoir accepté de juger ce travail.

Ma profonde gratitude et ma reconnaissance les plus distinguées vont particulièrement à mademoiselle **SETIFI F.** qui me fait un grand honneur d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail

A Monsieur le Professeur **BOUAOUD S.** mes sincères remerciements pour avoir accepté de juger ce travail.

Que Monsieur **MOKHTARI M.** Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi reçoit l'expression de ma reconnaissance, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à toute l'équipe de l'unité de recherche «CHEMS» pour la rigueur scientifique, l'aide et les conseils précieux prodigués pour l'accomplissement de ce travail.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
Partie I.: La chimie des colorants azoïques et structures moléculaires chromogènes	
I.1. Aperçu historique sur les colorants.....	03
1. Nomenclature et classification.....	04
2. Principaux colorants.....	05
I.2. Les colorants azoïques.....	08
1. La fonction diazoïque.....	09
2. Diazotation.....	10
3. Stabilité des sels de diazomiums.....	12
4. Copulation.....	13
5. Autre méthodes de formation des composés azoïques.....	14
6. Les principales familles de colorants azoïques.....	15
6.1. Colorants monoazoïques.....	15
6.2. Colorants disazoïques.....	16
6.3. Colorants trisazoïques.....	20
6.4. Colorants polyazoïques.....	22
7. Structure et réactivité des azoïques.....	22
I.3. Techniques utilisées.....	25
1. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	25
2. Spectromètre IR.....	25
3. Spectrophotomètre UV-Visible.....	25
4. Diffraction des RX sur monocristal.....	26
4.1. détermination des structures cristallines.....	26
4.2. Affinement de structure.....	27
Bibliographie	

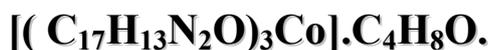
Partie II.: Synthèse et étude cristallographique d'azo-naphtols tinctoriaux

II.1- Contribution à l'étude de la copulation sur quelques dérivés du naphtol	30
Généralité.....	30
1. Composants de copulation.....	32
1.1. Dérivés de benzene.....	32
1.2. Dérivés de naphthalene.....	33
1.3. Dérivé acetoacetanilide.....	36
II.1.1. Copulation sur le β -naphtol.....	37
Introduction.....	37
1. Protocole opératoire.....	37
2. Le mécanisme de la réaction.....	38
3. Résultats expérimentaux et l'interprétation.....	40
II.1.2. Copulation sur le α -naphtol.....	47
Introduction.....	47
1. Protocole opératoire.....	48
2. Résultats expérimentaux et l'interprétation.....	49
II.2- La résolution structurale par diffraction RX d'azo – naphtols tinctoriaux.	53
II.2.1. Col ₁ [1-(phenyldiazenyl) naphthalen-2-ol]	53
1. Résolution et affinement de la structure.....	54
2. Description de la structure et discussion.....	55
3. Etude des interactions hydrogène.....	57
4. les interactions π - π	59
II.2.2- Col ₂ [1-((4-methoxyphenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol)]	61
Introduction.....	61
1. Enregistrement et traitement des intensités diffractées	61
2. Résolution de la structure.....	62
3. Description de la structure	63
4. Interactions hydrogène dans la structure.....	64
5. les interactions π - π	66

II.2.3- Col ₃ [1-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol]	68
1. Enregistrement des intensités.....	68
2. Résolution de la structure.....	69
3. Description de la structure	70
4. Etude des interactions hydrogène.....	72
5. les interactions π - π	74
II.2.4- Col ₄ 4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl) diazenyl) benzenesulfonamide]	75
1. Enregistrement des intensités.....	75
2. Résolution de la structure.....	76
3. Description de la structure	77
4. Etude des interactions hydrogène.....	78
5. les interactions π - π	80
II.2.5- Col ₅ [1-((2-hydroxypheny) diazenyl) naphthalen-2-ol]	83
1. Enregistrement des intensités.....	84
2. Résolution de la structure.....	85
3. Description de la structure	85
4. Interactions hydrogène dans la structure.....	87
5. les interactions π - π	88
Conclusion.....	90
Bibliographie	

Partie III.:

Synthèse et strucure du complexe du Tris{(E)-1-(o-tolyldiazenyl)naphthalen-2-olate} cobalt(II)



Introduction.....	91
1. Partie expérimentale.....	93
2. Caractérisation préliminaire.....	94
3. Etude cristallographique.....	97
Conclusion.....	109
Bibliographie	

Partie IV.:

Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de dérivés d'azonaphtols chromogènes

IV.1. Généralités.....	110
1. Loi de l'absorption.....	110
2. Les bandes d'absorption.....	111
3. Applications.....	112
4. Effets dus aux solvants (solvatochromie).....	113
5. Terminologie usuelle en spectroscopie UV-Visible.....	113
IV.2. Etude solvatochromique de l'équilibre azo- quinonehydrazone.	115
Introduction.....	115
1. Préparation des solutions pour analyse spectroscopique.....	116
2. Résultats et discussion.....	117
Conclusion.....	133
Bibliographie	
Conclusion générale.....	134
Annexes	
Publications	

Préambule

Les applications de la chimie ont fait l'objet depuis bien longtemps d'une multitude de publications. C'est ainsi que des brevets relatifs à la chimie et aux applications de composés azoïques ont vu le jour. L'une des applications qui a le plus retenu l'attention des spécialistes est celle liée au processus de coloration et à la nature de la couleur impliquée.

Aussi dans le cadre de ce manuscrit, il serait ambitieux et vain de vouloir dresser un aperçu complet des bases expérimentales et théoriques multiples d'un domaine aussi vaste, aussi ancien, aussi varié et aussi difficile et complexe à traiter dans son ensemble.

Ainsi, nous nous contenterons tout simplement de présenter dans cette thèse une modeste vue d'ensemble sur les substances organiques chromogènes en insistant particulièrement sur les azo-composés qui constituent la partie essentielle de notre travail tout en essayant de mettre en relief les relations entre la couleur et les états électroniques des molécules puis de juxtaposer conjointement de manière succincte une classification simplifiée des principales molécules organiques tinctoriales.

On s'intéressera particulièrement aux structures renfermant le chromophore $-N=N-$ sur lesquelles ont porté nos essais de synthèse, nos études analytiques de caractérisation spectrométriques ainsi que des essais des résolutions structurales par diffraction RX.

Introduction générale

Dès les débuts de son existence, l'homme a mis des couleurs dans sa vie. Peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives: l'homme a d'abord utilisé les pigments des «terres colorées», puis ceux des fibres végétales et animales [1].

Les colorants par définition sont des substances fortement colorées, ils peuvent être naturels (d'origine animale, végétale) ou synthétiques. Ces derniers sont actuellement les plus utilisés, ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [2].

La recherche effectuée dans le cadre de ce travail cible les colorants azoïques, qui représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes. Il s'agit de composés contenant le groupement d'atome azo (-N=N-). De formule générale (R-N=N-R'); ils ont pour prototype l'azobenzène ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$). Ce groupe azo, qui a été découvert en 1860 par le chimiste anglais, d'origine allemande, Johann Griess, présente la capacité de la répétitivité au sein de la molécule pour entraîner les disazoïques, les trisazoïques, ...etc.

L'introduction de tel édifice de substituant, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs d'électron sur le second cycle, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut influencer plus ou moins sur la couleur et sur les qualités de teinture [3-5].

Ces composés sont obtenus en traitant des amines primaires aromatiques par de l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation. Les composés du diazonium sont en général instables sous leur forme pure et sèche et ont parfois été utilisés comme explosifs. Ils se décomposent rapidement lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Ils ont ainsi été utilisés dans

les procédés photographiques semblables à la photocopie en l'absence de lumière intense. Ces composés peuvent participer à un grand nombre de réactions de variétés différentes et ont donc une grande importance en synthèse organique. La réaction la plus importante faisant intervenir les composés de diazonium est la réaction de couplage, c'est-à-dire la réaction entre le composé de diazonium et les dérivés de naphthol. La molécule de diazonium et l'autre molécule se condense et forme une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un groupe diazoïque. Le composé ainsi formé est appelé composé azoïque ou colorant azoïque. Il est stable et coloré [6-8].

Dans ce travail, présenté en quatre parties, nous évoquerons, en première partie, le rôle et l'importance des colorants, En deuxième partie, on décrira la voie de synthèse qui nous a conduit à l'obtention de quelques dérivés d'azonaphtols, avec l'identification des groupements majeurs de ces dérivés par RMN.(^1H , ^{13}C) et infra rouge ainsi une étude cristallographique des quelques composés obtenus, la méthode de préparation de ces colorants utilisée dans leur synthèse avec quelques voies de synthèse importantes citées dans la littérature. En troisième partie, on exposera la synthèse et l'étude structurale d'un nouveau complexe organométallique préparé à partir le cobalt et le ligand azoïque 1-(o-tolyldiazenyl) naphthalen-2-ol.

La dernière partie sera consacrée à l'étude solvatochromique des propriétés d'absorption électronique en terme de relation de corrélation entre la polarité du solvant et les effets structuraux des azo-composés synthétisés.

Bibliographie

- [1]: H. T. Clarke and W. R. Kirner , Org. Synth., Coll. Vol. 1: 374, (1941).
- [2]: J. March, "Advanced Organic Chemistry" 5th Ed. J. Wiley and Sons, 1992: New York.
- [3]: K. Golka, S. Kopps, ZW. Myslak "Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability". Toxicology Letters 151 (1): 203-10, Review, (2004).
- [4]: K. Hunger, P. Mischke, W. Rieper, R. Raue, K. Kunde, A. Engel "Azo Dyes" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, (2005).
- [5]: R. Ohme,; H. Preuschhof,; H.-U. Heyne, , Org. Synth., Coll. Vol. 6: 78 (1988).
- [6]: K. Venkataraman, , The Chemistry of Synthetic Dyes (Academic Press, Inc., New York, (1982).
- [7]: H. Brunnhofer, K. Steiger, , Pharm. Acta Helv., 33, 57 (1988).
- [8]: S. L. Ruiz, P. Chovin, , and H. Moureu, La séparation chromatographique des colorants alimentaires et son application à la détection des fraudes , Hermann et Cie., Paris, (1948).

Partie I.

**La chimie des colorants azoïques et
structures moléculaires
chromogènes**

I.1. Aperçu historique sur les colorants.

Les colorants sont apparus il y a plus de 4000 ans afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux. Le premier colorant de synthèse, la mauvéine (utilisée pour la soie et le coton), a été obtenu par William Perkin en 1856 [1]. Suivant cet exemple, les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.).

Il existe donc deux grandes classes de colorants, soit les naturels et les synthétiques. En général de nature organique, les colorants ont la propriété de colorer de façon durable la matière sur laquelle ils sont appliqués, et ce, dans certaines conditions. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance [2].

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité dans le règne végétal [3].

Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. À partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront ensuite à la fabrication du colorant final.

La structure de ces composés joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes de ces produits. En général, ce sont des composés organiques insaturés et, ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties: un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant [4].

Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé ; l'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi , il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux [5].

1- Nomenclature et classification

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Yellow 1) [6]. Les cinq volumes du Colour Index ont trait à la classification des colorants selon leur usage (nuance, applications, solidités), leurs constitutions chimiques ainsi que leurs marques commerciales.

Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes: solide (poudres, granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en œuvre des préparations liquides est plus aisée, en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau.

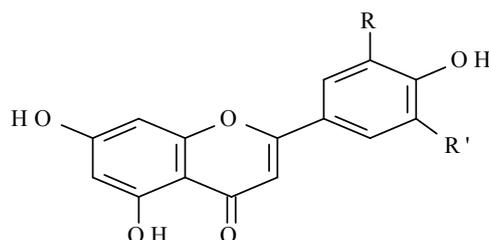
La classification des colorants peut être faite selon leur domaine d'application (Colorants à mordant, Colorants acides, Colorants métallifères, Colorants directs, Colorants cationiques, Colorants au soufre, Colorants de cuve et leurs leuco-esters, Colorants réactifs, Colorants azoïques insolubles, Couleurs d'oxydation, Pigments, etc.) [7].

Si cette classification présente un intérêt pour l'ennoblisseur de matières colorantes, le fabricant préfère la classification par constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques, méthiniques, indigoïdes, etc.); c'est celle que nous utilisons dans cette partie [8].

2- Principaux colorants.

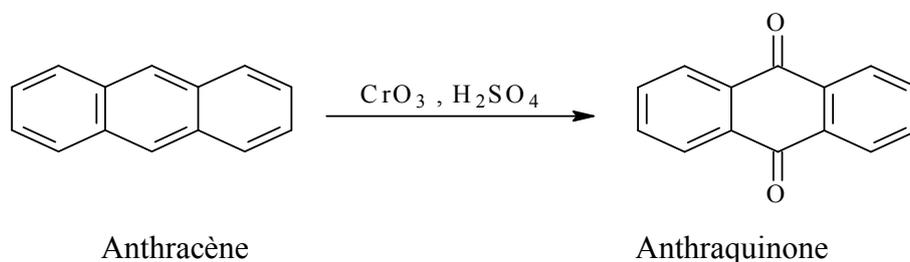
a. Anthocyane.

Pigments naturels pouvant aller du bleu au rouge, les anthocyanes sont présents dans des feuilles, des pétales, des fruits - auxquels ils donnent d'ailleurs leur couleur rouge. Solubles en milieu aqueux, ils sont aussi d'excellents colorants naturels et on les connaît encore pour leurs propriétés anti-oxydantes [9].



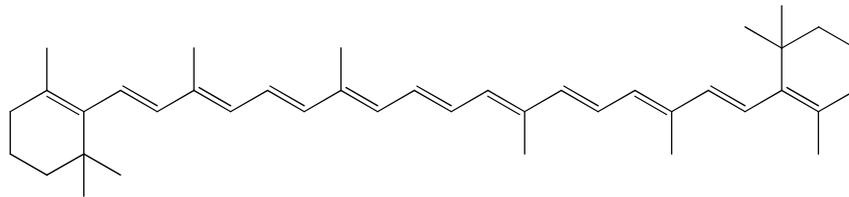
b. Colorants anthraquinoniques.

L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂. Les colorants anthraquinoniques sont des hydroxyantraquinones (alizarine et ses dérivés : orangé, bleu, rouge d'alizarine; purpurine et ses dérivés), des aminoantraquinones (vert d'alizarine, cyanine, alizarine astrol), des hydroxyaminoantraquinones, ou des dérivés de ces corps. De plus, on a pu préparer des colorants de cuve, dérivés des aminoantraquinones : indanthrène, flavanthrène. Leurs chromophores sont des groupes carbonyles >C=O . On les obtient par la substitution de l'atome d'hydrogène H par des groupements hydroxyles et amino [1].



c. Caroténoïdes.

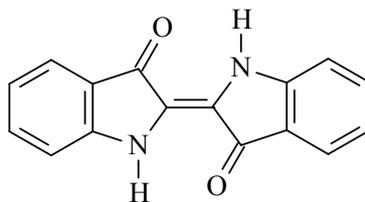
Ils sont des pigments végétaux responsables des couleurs rouges, orangées, jaunes et verts des fruits, des légumes, des fleurs et des algues. Cette vaste famille de substances liposolubles (solubles dans les graisses) possède des propriétés antioxydantes.. Parmi eux le β -carotène ($C_{40}H_{56}$) forme avec ses isomères la provitamine A il se trouve dans les carottes, l'huile de palme, les graines de citrouille, la luzerne, les orties et les brocolis. Cette provitamine est obtenue à partir de ces plantes sèches par l'éther ou le trichloroéthylène [10].



β -carotène

d. Colorants indigoïdes.

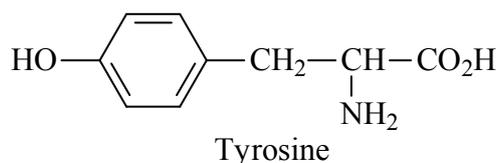
Ce sont des colorants résistants. Ils sont de nos jours essentiellement synthétisés. Ils ont pour structure de base l'indole que l'on trouve dans les coquilles de certains escargots de mer, ainsi que dans les plantes indigo et les animaux [11].



Indigo (bleu)

e. Mélanines.

Les mélanines sont des pigments naturels bruns et noirs, résistants, dont la structure de base est la tyrosine [10]:

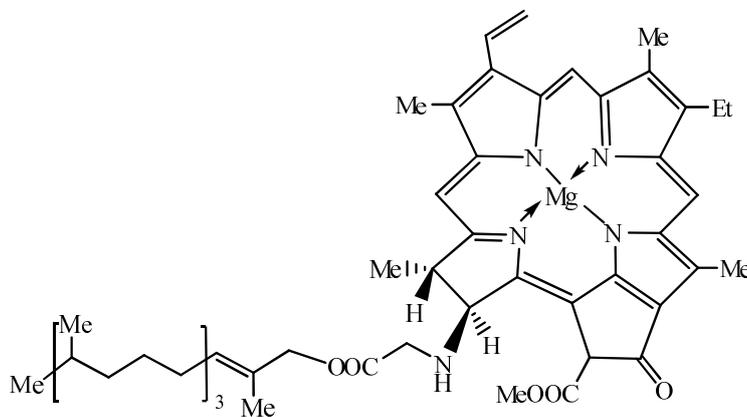


On les trouve dans les cheveux, la peau, les yeux des mammifères et dans les plantes. Elles sont insolubles dans l'eau et sont utilisées pour la teinture des cheveux et des fourrures.

f. Pigments tétrapyrrolique.

On rassemble dans la famille des pigments tétrapyrroliques les pigments porphyriniques tels que la chlorophylle, l'hémoglobine et les bilines ou pigments biliaries. Les porphyrines, les bilines mises à part, sont des dérivés tétrapyrroliques cycliques, dont la formule peut être rapportée à celle de la porphine [12].

On les trouve dans les coquilles d'œufs, les plumes, les os, l'urine, les levures et les feuilles vertes.



Chlorophylle A ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$)

g. Les colorants azoïques.

Les azoïques sont des composés constitués par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [13].

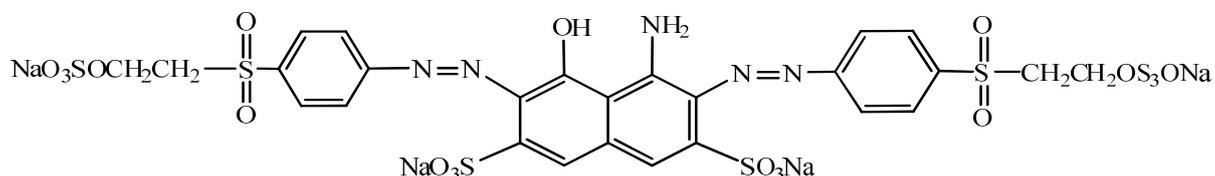
I.2. Les colorants azoïques.

La plupart des substances du groupe des composés aromatiques azoïques et à base de l'aniline sont principalement utilisées pour la coloration, ils appartiennent à la catégorie générale des « matières colorantes azoïques », qui représentent 60 à 80 % de l'ensemble des matières colorantes organiques en raison de leur synthèse relativement simple, d'un bon rendement technique et de la large palette de couleurs.

Dans le cas des matières colorantes azoïques. Ils constituent la classe de composés sur laquelle a porté notre travail. En effet le terme « azoïque » désigne la double liaison $-N=N-$ dans la structure moléculaire d'un colorant [14].

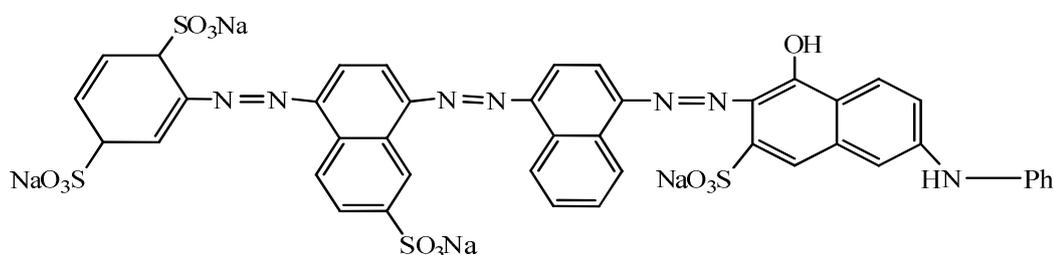
Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de liaisons azo que l'on trouve dans leurs molécules:

- mono-azoïques: une seule liaison azo
- dis-azoïques: deux liaisons (à ne pas confondre avec les diazoïques)



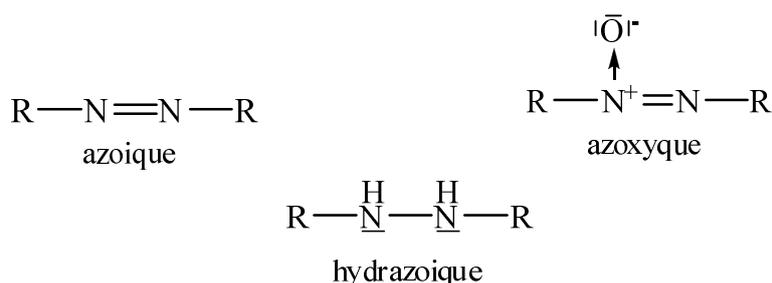
Le colorant dissymétrique Remozal Black 5 [15].

- poly-azoïques: trois et plus.



Le colorant direct bleu [13].

Pour tous les azoïques, de part et d'autre du groupe chromophore (-N=N-) sont fixés des groupements alkyles ou bien aryles que l'on trouve dans les hydrocarbures. Le nom du composé azoïque est donc composé du préfixe azo suivi du nom de cet hydrocarbure. Si les groupements extrêmes alkyles ou aryles sont différents on nomme d'abord celui qui possède le plus grand nombre de radicaux. Si l'oxygène est à une extrémité du groupe azo on a un groupement azoxyque, si l'hydrogène est lié au groupe azo on a un hydrazoïques [16].

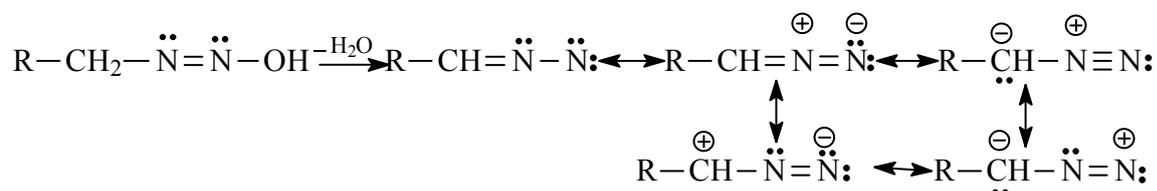


1- La fonction diazoïque.

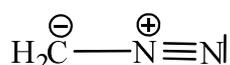
Les composés diazoïques contiennent un groupe N₂ lié à un seul groupement hydrocarboné. Ils possèdent non seulement une importance très inégale dans les séries aliphatiques et aromatiques mais ne répondent pas entièrement au même type de structure dans les deux cas [17]. En effet :

➤ En série aliphatique :

Les diazoïques hydroxyles en raison de leur instabilité n'existent pas car ils subissent immédiatement une déshydratation :



Différentes entités ont été isolées, en particulier le diazométhane CH₂N₂ ; leur couleur est jaune, le diazométhane agit surtout comme réactif nucléophile, grâce à sa charge négative



➤ **En série aromatique :**

Ils sont préparés en solution et généralement non isolés, ils servent dans la fabrication d'un groupe particulier de matières colorantes.

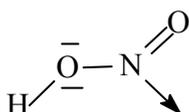
2- Diazotation.

La diazotation correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines pour former les sels de diazonium. Les sels d'aryldiazonium sont généralement préparés par réaction d'une aniline avec de l'acide nitreux, qui est généré (in situ) à partir d'un nitrite minéral.

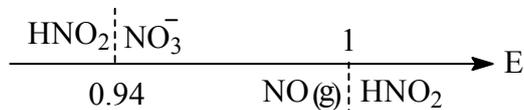
Contrairement aux ions alkyldiazonium, qui se décomposent rapidement en azote moléculaire et en carbocation, les ions aryldiazonium sont assez stables pour exister en solution à température ambiante et même au dessus. Ils peuvent être isolés sous forme de sels avec des anions non-nucléophiles comme le tétrafluoroborate. La formation du diazonium implique l'addition de NO^+ sur le groupe amino, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau [13,18-20].

➤ **L'ion nitrosonium:**

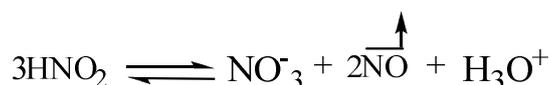
L'acide nitreux HNO_2 dont la structure de Lewis se présente sous une forme coude.



Du point de vue redox, l'acide nitreux n'est pas stable thermodynamiquement en solution aqueuse :

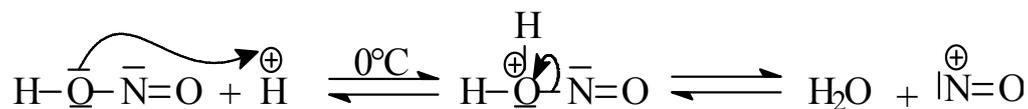


Il se dismute selon :



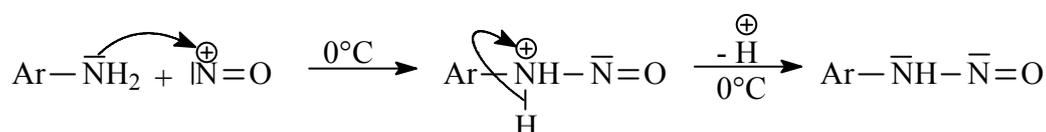
Ainsi pour le préparer (in situ), on utilise un acide fort HCl ou H_2SO_4 et un nitrite NaNO_2 (le nitrite de sodium) en solution aqueuse à une température de 0°C .

Le milieu acide favorise la protonation et l'apparition de l'électrophile NO^+ .

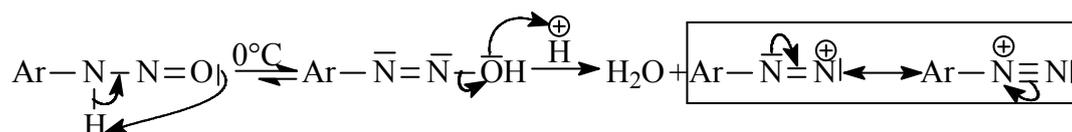


• Dans les amines aromatiques l'ion nitrosonium réagit sur le site nucléophile aminé du substrat et non sur le noyau aromatique, car ce dernier exige la présence d'un électrophile puissant, ce qui n'est pas le cas de NO^+ , électrophile faible qui ne réagit pratiquement pas sur Ar-H.

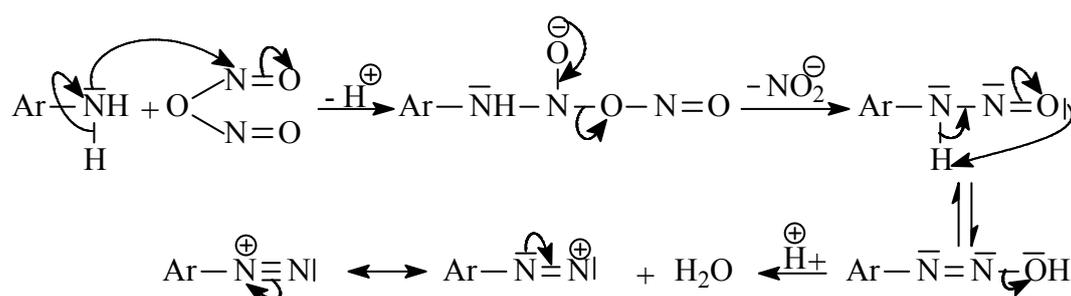
L'attaque électrophile de NO^+ conduit à la N-nitrosoaniline :



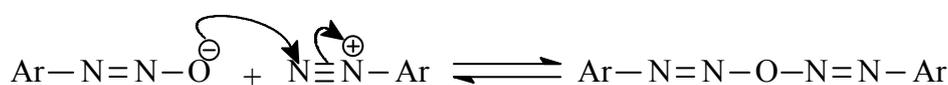
Une tautomérie se produit alors par réarrangement interne acido-basique :



• En milieu faiblement acide, on obtient le véritable agent nitroso N_2O_3 (sous forme anhydride) selon la réaction :



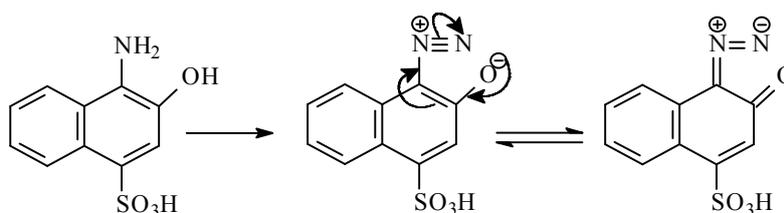
• En solution alcaline les ions diazonium sont transformés en anions diazoates, qui sont en équilibre avec des diazoxydes.



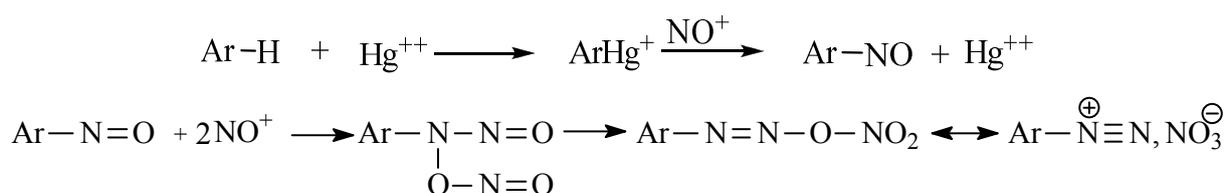
- La facilité de diazotation des amines aromatiques est fonction de leur basicité qui dépend, elle même, de la nature et de la position des substituants présents sur le noyau. Les amines très basiques, porteuses de substituants électrodonneurs sont facilement attaquées par les agents de diazotation, alors que les amines peu basiques renfermant des substituants électroattracteurs sont plus résistantes à la diazotation.

- Il existe d'autres bonnes méthodes de diazotation que l'on applique aussi aux composés amino sulfoniques et aux aminophénols.

Dans le cas de certains aminophénols très sensibles à l'action oxydante de l'acide nitreux, on doit recourir quelquefois à des techniques spéciales. Ainsi, l' amino-1-hydroxy-2-sulfo-4-naphtalène, intermédiaire important, est diazoté en absence d'acide minérale, en solution aqueuse vers 20°C, par le nitrite de sodium sous forte agitation [21].

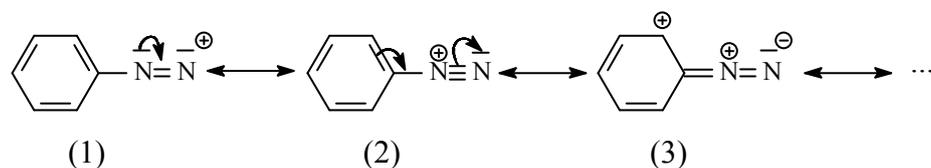


- On peut diazoter aussi certains composés aromatiques autres que les amines primaires par action d'acide nitreux en milieu sulfurique en présence de sels mercuriques comme catalyseur, le mécanisme proposé correspond au schéma suivant [22].

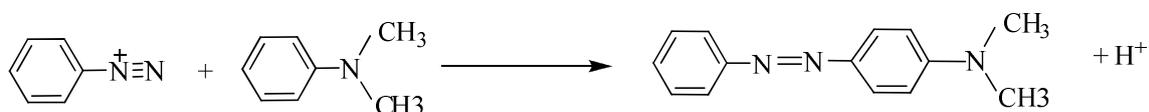


3- Stabilité des sels de diazomiums.

L'ion aryldiazonium est stable en raison d'une délocalisation électronique avec le noyau aromatique et semble porter sa charge de façon dominante sur l'azote lié au noyau. On prend comme exemple le cation phényle diazonium, on a les formes mésomères suivantes [23]:



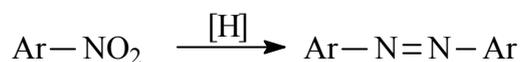
En milieu acide, La copulation avec une amine tertiaire donne des azoïques amines. Dans l'exemple choisi le composé obtenu est le jaune de méthyle.



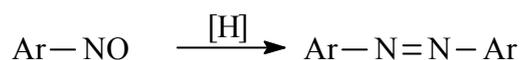
5- Autre méthodes de formation des composés azoïques.

Les principales et importantes méthodes de préparation de colorants azoïques s'articulent autour des méthodes suivantes [27]:

a) Réduction des dérivés nitro aromatiques en milieu alcalin :

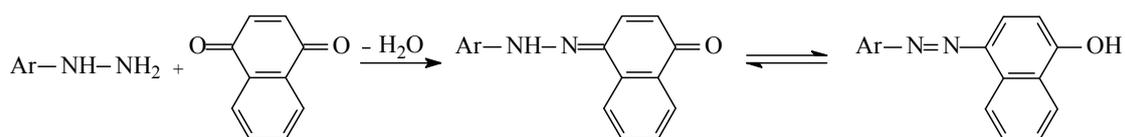


b) Réduction des composés nitrosés par AlLiH_4 :

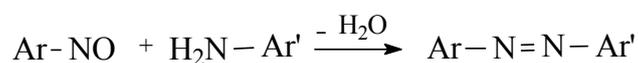


c) Oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétra-acétate de plomb, etc....

d) Condensation d'hydrazines et de quinones :



e) Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés :



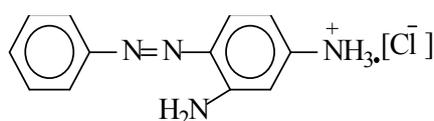
6- Les principales familles de colorants azoïques.

6-1- Colorants monoazoïques.

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale : $X-N=N-Y$ ou $D \rightarrow C$; D est un sel de diazonium et C un copulant [28].

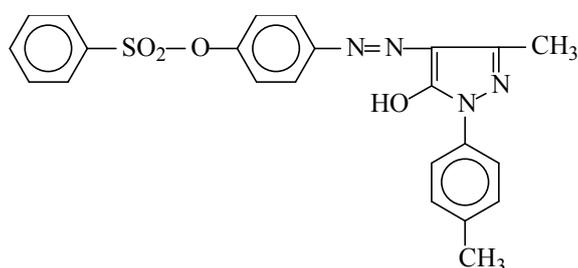
a. X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques :

Un exemple de cette famille est donné par la chrysoïdine qui teint le coton tanné en couleur orange :



Chrysoïdine [29].

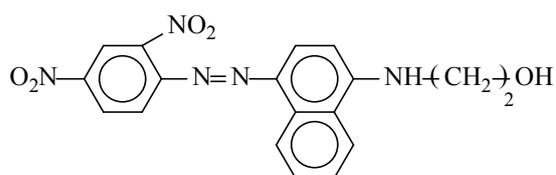
Un autre exemple, est le colorant basique jaune utilisé pour la coloration de l'acétate de cellulose et qui présente une bonne résistance à la lumière et au lavage [30]:



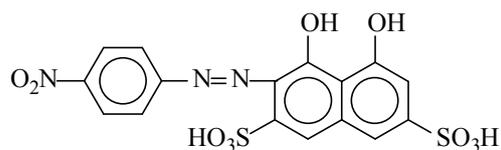
Colorant jaune

b. X est benzénique, Y est naphthalénique :

Dans ce groupe on peut retenir par exemple le colorant bleu(a) dispersable pour polyester ainsi que le colorant rouge (b) à mordant pour la laine dérivé de l'acide H [31].



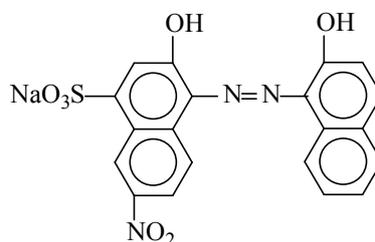
(a)



(b)

c. X et Y sont naphthalénique :

Ils sont très nombreux et très employés, un exemple de cette famille est le colorant noir à mordant qui donne aussi un complexe de chrome teignant les polyamides en noir [32].



6-2- Colorants disazoïques.

Parmi les colorants de disazoïque, il existe quatre classes référencées dans l'index de couleur. Chacun peut être assigné une formule générale en utilisant les symboles présentés par Winther comme suit [33]:

- $A \rightarrow Z \leftarrow A'$
- $D \begin{cases} \rightarrow E \\ \rightarrow E' \end{cases}$
- $A \rightarrow M \rightarrow E$
- $A \rightarrow Z \cdot X \cdot Z \leftarrow A'$

où:

(A): est un composant diazoïque.

(D): est un composant de tétrazoïque.

(E) : est un copulant, couplé à une molécule d'un composant de diazoïque.

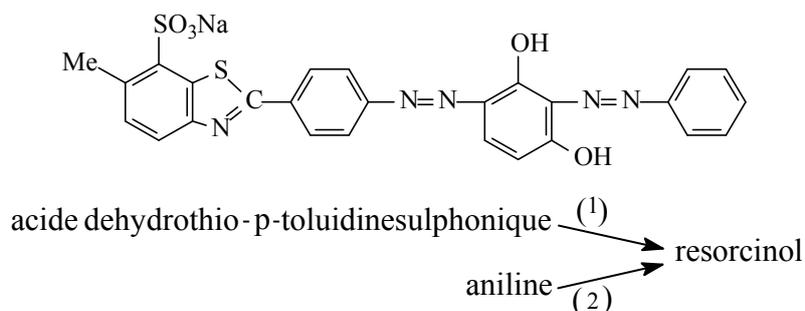
(M): est une amine aromatique, qui après copulation avec un composé diazoïque peut être utilisée grâce à sa fonction amine pour une diazotation additionnelle.

(Z): est un copulant, couplé à deux molécules ou plus d'un composant diazoïque.

Dans $Z \cdot X \cdot Z$, X peut être $-NH-$, $-NH \cdot CO \cdot NH-$.

a. Colorants disazoïques du type (A → Z ← A') :

Il y a relativement peu de colorants dans cette classe; presque tous hydrosolubles. Ils sont la plupart du temps bleus mats, verts, bruns et noirs. Quelques uns sont dérivés du résorcinol, un exemple est le colorant direct orangé soit [34] :



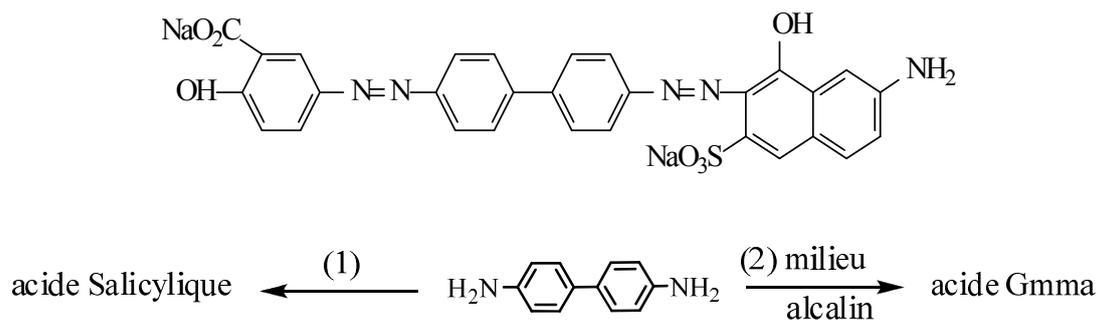
Dans la plupart des colorants de cette classe c'est le copulant Z qui détermine les propriétés générales du colorant.

b. Colorants diazoïques du type D $\begin{matrix} \nearrow E \\ \searrow E' \end{matrix}$

Ce groupe, la plus grande division de la série de disazoïque, apporte des contributions importantes dans le domaine de colorant et fournit un grand nombre de colorants directs ainsi qu'un plus petit nombre de colorants d'acide et de mordant. Contrairement au type précédent, c'est le composant D de tétrazoïque qui détermine habituellement si un colorant appartient à l'acide ou aux séries directes. Ainsi il est commode de considérer les divers exemples sous la rubrique de la diamine.

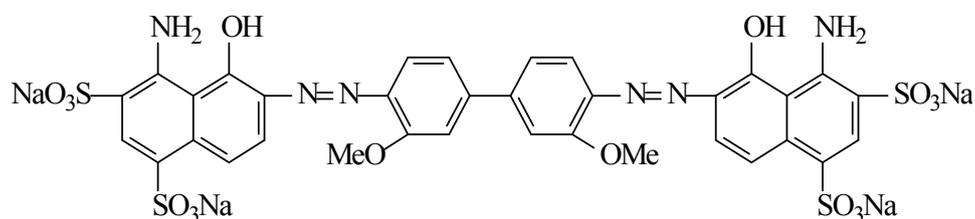
➤ **Benzidine (4,4'-diamino biphenyle).**

Les colorants dérivés de la benzidine sont de nos jours très peu fabriqués en raison de leur domaine d'utilisation réduit. On peut citer par exemple le colorant direct brun qui est [35] :



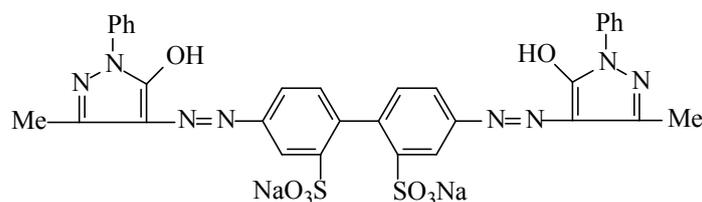
➤ **Benzidines substitués.**

Un colorant très clair et bleu est obtenu à partir de l'o-dianisidine (3,4'-diméthoxybenzidine) par la tétrazotation et la copulation (en milieu alcaline) avec deux moles d'acide de Chicago pour donner le colorant direct bleu [36].



➤ **Acide de la benzidine -2,2'-disulphonique.**

Le meilleur exemple d'un colorant acide est probablement l'acide jaune dénommé (C.I Acid yellow 42,22910) qui est obtenu par une dicopulation de benzidine-2,2'-disulphonique avec deux moles de 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolone [37] :

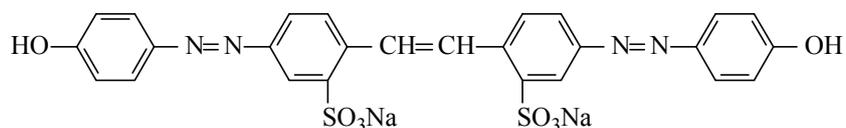


Quelques colorants directs importants du type (D \rightleftharpoons E,E') sont dérivés des diamines bi-nucléaires de formule générale:



X : ·NH-CO-NH· ; ·NH· ; ·S·
 ·CH=CH· ; ·CO-NH·

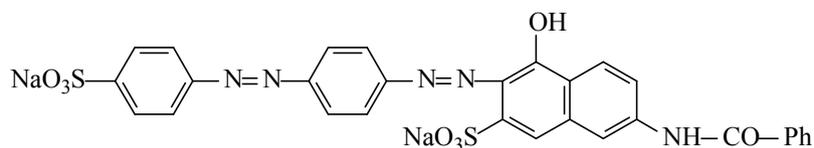
Un exemple particulièrement important est le colorant direct jaune qui est obtenu à partir de l'acide 4,4'-diamino-2,2'-stilbenedisulphonique \Rightarrow phénol (2 moles) (jaune brillant) :



c. Colorants disazoïques du type (A → M → E) :

Dans ce groupe sont connus environ 250 colorants, la moitié; sont des colorants directs et le reste sont la plupart du temps des colorants acides ainsi que quelques colorants à mordants [34].

Un exemple dans lequel un colorant monoazoïque contenant un groupe aminé diazotisable est le composant diazoïque :

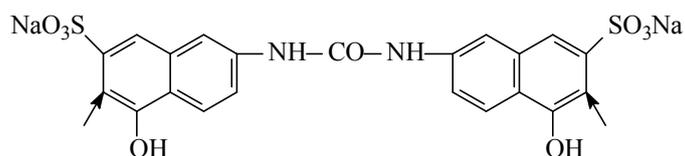


Colorant direct rouge

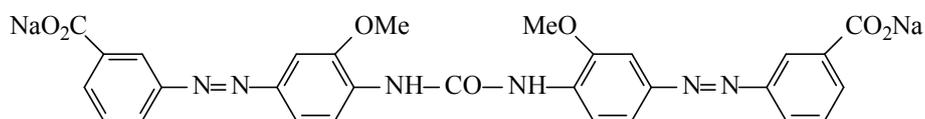
d. Colorants disazoïque du type (A → Z·X·Z ← À) :

Ce groupe très important se compose presque entièrement de colorants directs. Ils se présentent sous deux principales catégories :

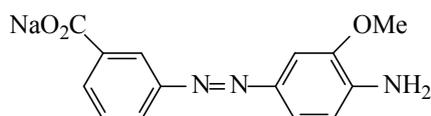
1. Ceux résultants du phosgenation des colorants monoazoïques contenant un groupe d'amine primaire où un dérivé d'urée (—NH·CO·NH—) peut être forme.
2. Ceux résultants de l'utilisation de l'urée d'acide J (ou de l'acide de carbonyle-J) en tant que composant moyen (d'accouplement) [38].



Les deux sites de copulation sont indiqués par les flèches correspondantes.
Un colorant typique de la première catégorie est le colorant direct jaune :



Fait par l'action du phosgène sur de colorant monoazoïque tel que le colorant obtenu par une copulation d'acide m-aminobenzoïque diazoté avec l' o-anisidine.



De telles réactions sont souvent effectuées en faisant passer le gaz phosgène par un soluté alcalin du colorant, selon la réaction :

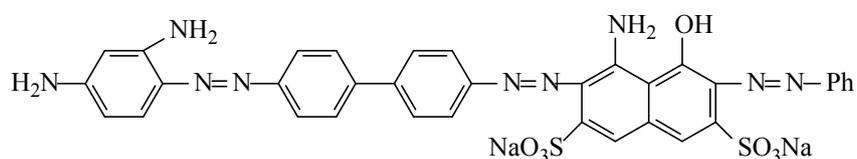
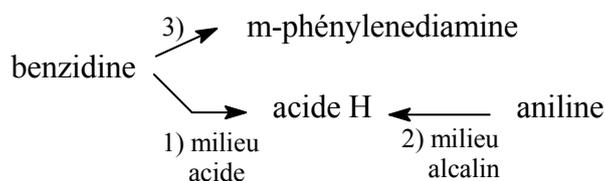


6-3- Colorants trisazoïques.

Les colorants trisazoïque peuvent être divisés en cinq groupes, parmi lesquelles trois d'entre eux présentent une importance commerciale. La plupart sont des colorants directs et sont généralement utilisées pour la teinture du cuir [39].

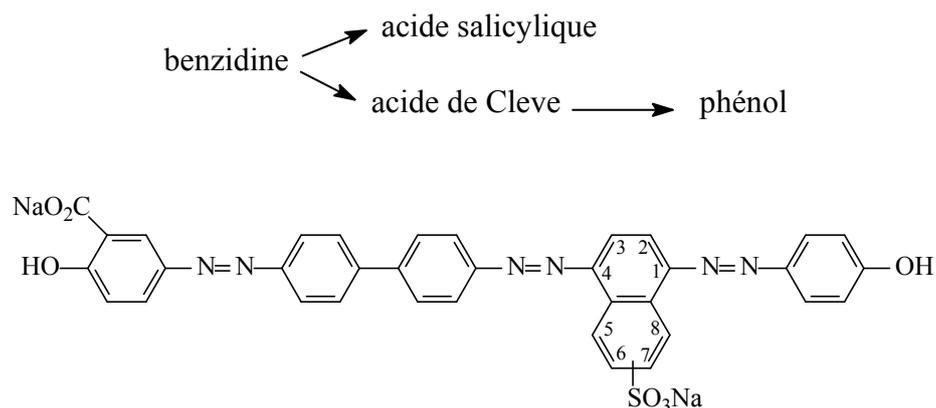
a. Colorants trisazoïques du type D $\begin{matrix} \nearrow E \\ \rightarrow Z \leftarrow A \end{matrix}$

Les colorants dans cette division sont principalement des bruns et des noirs, un exemple largement répandu étant le colorant direct noir obtenu par trois opérations d' accouplement comme suit [34] :



b. Colorants trisazoïques du type D $\begin{matrix} \nearrow E \\ \rightarrow M \rightarrow E' \end{matrix}$

Les colorants de cette classe sont principalement des bruns, des bleus, des olives et des noirs. Ce groupe est le plus abondant. Un exemple d'un colorant direct brun est le suivant [39] :

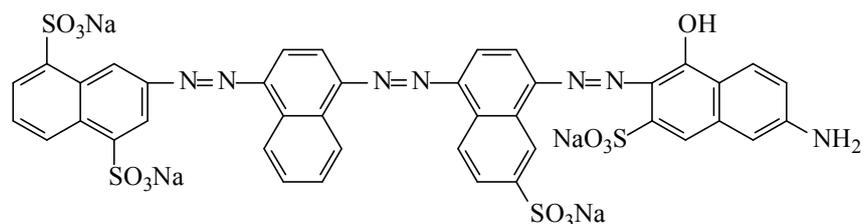
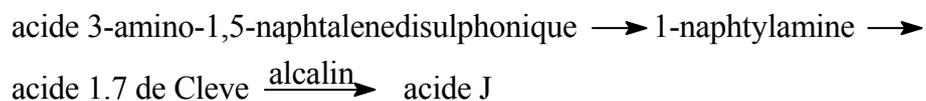


c. Colorants trisazoïques du type (A \longrightarrow M \longrightarrow M' \longrightarrow E)

Ces colorants directs sont décrits dans l'index de couleur allant du bleu à la gamme grise contrairement à l'aspect terne des types triazoïques précédents.

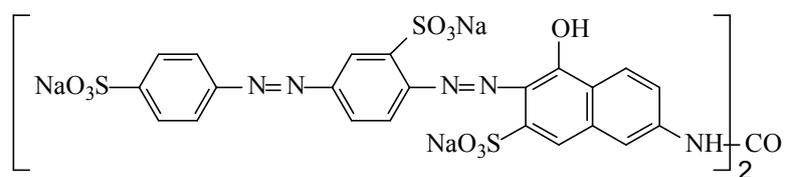
Là où E est l'acide J ou acide de N-phényl-J ces colorants présentent habituellement une bonne nuance de couleur pour des fibres de cellulose [40].

Un exemple largement répandu est le colorant direct bleu.



6-4- Colorants polyazoïques.

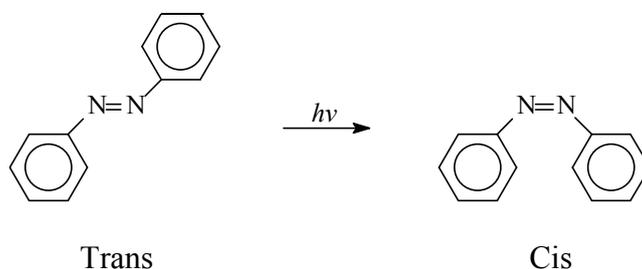
Leurs formules structurales sont principalement complexes, ils sont utilisés pour teindre le cuir avec une tonalité brune noire foncée. Il y a, cependant, quelques uns qui présentent des teintes rouges, un exemple important est le colorant rouge direct, une urée symétrique de structure [13]:



Obtenu par la phosgénéation du colorant approprié de disazoïque. Ce dernier est obtenu en diazotant l'acide 6-amino-3,4'-azodibenzènesulphonique et l'accouplement à de l'acide de N-acétyl-J. Le groupe acétyle est hydrolysé avant l'étape de phosgénéation.

7- Structure et réactivité des azoïques.

L'azobenzène possède deux formes isomères trans et cis, cette dernière forme, instable, s'obtient à partir de la forme trans par photoisomérisation [41].

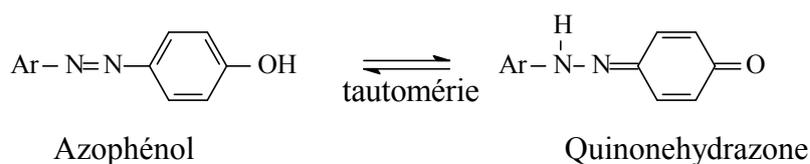


Dans l'isomère trans, la forme de la molécule est très dépliée, tandis que dans l'isomère cis elle est bien repliée sur elle-même. Il en résulte que l'intensité d'absorption électronique qui est très sensible aux dimensions du système conjugué varie considérablement quand on passe d'une forme à l'autre.

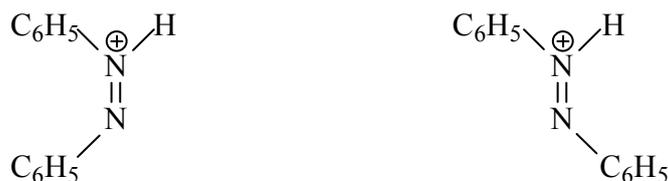
Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

	λ_{\max}	ϵ
Trans azobenzène	319	22000
Cis azobenzène	280	5260

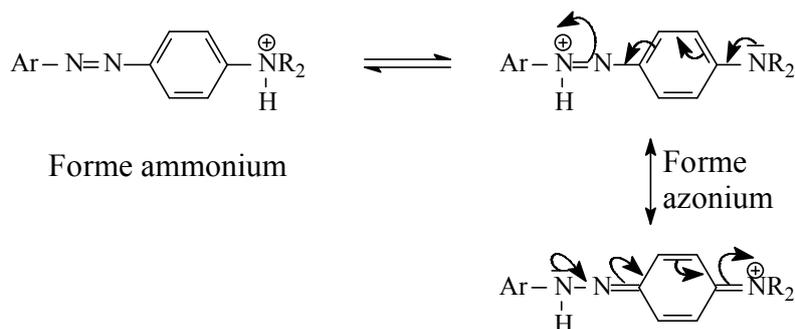
L'introduction d'un groupe hydroxy en ortho ou en para de la fonction azoïque crée la possibilité de tautomérie azophénol-quinonehydrazone, étudiée par voie spectroscopique [42]:



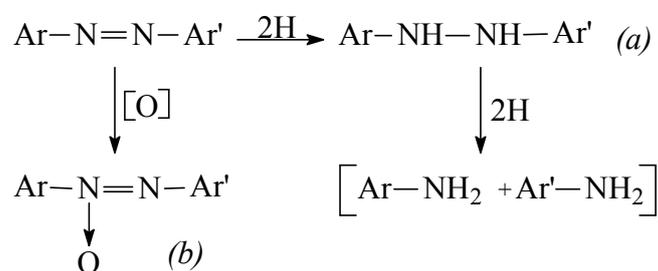
Par ailleurs, dissous dans les acides forts, les cis et trans azobenzènes sont protonés avec formation d'acides conjugués de conformations différentes :



Dans les mêmes conditions, la protonation des amino-azobenzènes donne lieu, dans la plupart des cas, à une tautomérie ammonium-azonium, ce dernier étant stabilisé par résonance.



Parmi les réactions d'addition sur la double liaison N=N, on peut signaler d'une part l'hydrogénation conduisant à l'hydrazobenzène (a) et, d'autre part, l'oxydation par l'eau oxygénée et les peracides donnant naissance aux composés azoxyques correspondants (b) [43] :



Les caractéristiques spectroscopiques dans l'infrarouge dues à la liaison -N=N- ne sont pas établies avec certitude notamment dans le cas où des groupes C=N sont aussi présents. La fréquence de vibration de la liaison N=N se situe dans quelques composés azoïques entre 1630-1575cm⁻¹, mais elle est souvent absente dans d'autres cas comme ceux des dérivés azoïques symétriques.

1.3. Techniques utilisées.

Des techniques de plus en plus performantes et puissantes sont utilisées pour l'étude et la caractérisation des molécules. la diffraction des rayons X, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à champs magnétiques élevés ainsi que la Spectrophotomètre UV-Visible sont très utilisées dans les caractérisations de ces molécules. L'objet de cette partie n'est pas de discuter la nature du choix mais de décrire ces différentes techniques.

1- Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La caractérisation préliminaire par RMN ^1H et ^{13}C ont été effectuées sur un spectrophotomètre de type Brücker Avence DPX 250. TMS comme référence interne implantés au département de chimie de l'université de Freres Mentouri Constantine. La résonance magnétique nucléaire permet en particulier l'étude de l'environnement de noyaux possédant un moment magnétique non nul : ^1H , ^{13}C , etc.

2- Spectromètre IR.

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés sur pastille de KBr avec un spectrophotomètre de type Shimatzu FTIR 8000 SERIES à transformée de Fourier. L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendant fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique, véritable empreinte digitale de la molécule. De ce fait, l'infrarouge est surtout utilisé en analyse qualitative.

3- Spectrophotomètre UV-Visible.

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre SHIMADZU, U.V 310. Avec une zone de balayage allant de 200 à 800 nm.

4- Diffraction des RX sur monocristal.

L'enregistrement de données par un monocristal a été réalisé à l'aide des deux diffractomètres de Bruker Kappa APEXII et de Nonius Kappa CCD (charge coupled device) [44]. Le rayonnement $K\alpha$ du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite (Figure II.6) de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale «CHEMS» de l'université frères Mentouri Constantine, sous la direction de professeur Monsieur H. Merazig.

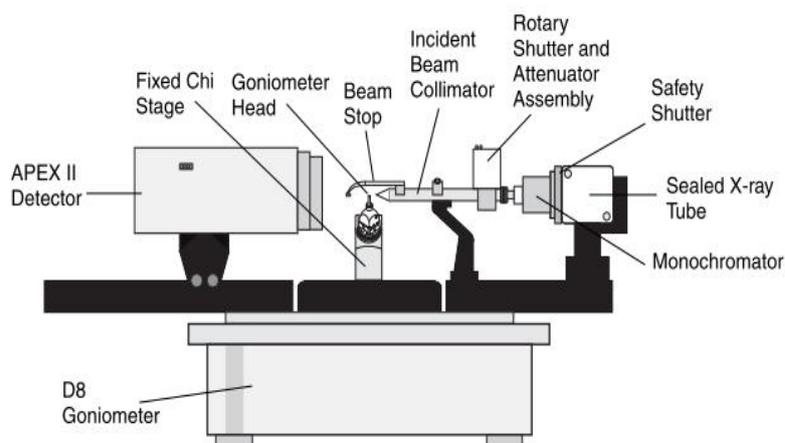


Figure II.6 : diffractomètre KAPPA CCD

4-1- détermination des structures cristallines.

Ce travail consiste à mesurer les intensités diffractées par un monocristal sur un diffractomètre automatique. L'examen de ces intensités permet de relever les extinctions systématiques afin de déterminer le type de réseau et les éléments de symétrie de position. Les réflexions éteintes conformément aux conditions du groupe d'espace seront rejetées, ensuite un calcul d'intensités moyennes pour les réflexions équivalentes sera effectué pour ne conserver que les réflexions indépendantes.

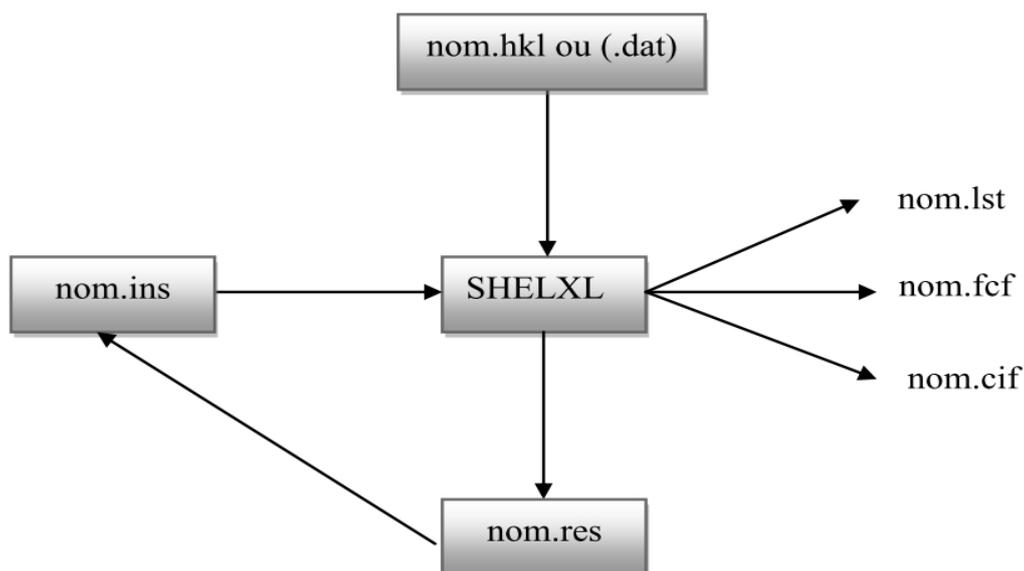
Les intensités mesurées et corrigées du facteur Lorents-polarisation au moyen des programmes HKL DENZO et SCALEPACK [45] ont constitué la base des données nécessaires pour notre résolution structurale, qui peut se faire par deux méthodes :

- 1- Méthodes directes
- 2- Méthodes de Patterson

Ces deux méthodes peuvent être utilisées conjointement avec la série de Fourier– différence pour localiser tous les atomes. Pour la résolution structurale des ces colorants nous avons utilisé les méthodes directes à l'aide du deux programme SHELXS [46] et SIR [47].

4-2- Affinement de structure.

Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes sont affinés par la méthode des moindres carrés à matrices totales (au moyen du programme SHELXL [48]) jusqu'à leur convergence. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [49]. Le principe de SHELXL est résumé dans l'organigramme ci-dessous :



Seulement deux fichiers sont nécessaires, le fichier **hkl** qui contient les réflexions sous la forme $h, k, l, F^2, \sigma(F^2)$ et le fichier **ins** qui contient à la fois les différentes instructions pour l'affinement et les coordonnées atomiques. Durant l'affinement, un résumé des opérations apparaît sur l'écran et une sortie plus complète est donnée dans le fichier **lst**. Après plusieurs cycles d'affinement, un fichier **res** est généré. Les fichiers **cif** [50] et **fcf** sont utilisés à la fin de l'affinement lorsque la structure est totalement résolue pour préparer la publication des résultats [51].

Voici un exemple de fichier **.ins** :

```
TITL s1_import in C 2/c
CELL 0.71073 28.1090 6.0390 15.1810 90.000 103.243 90.000
ZERR 4.00 0.0050 0.0050 0.0050 0.005 0.005 0.005
LATT 7
SYMM - X, Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O
UNIT 128 96 16 8
FMAP 2
PLAN 25
ACTA
L.S. 4
WGHT 0.092000
FVAR 0.38923
N2 3 0.627728 0.737266 0.038305 11.00000 0.06013 0.04415
O1 4 0.730240 0.638147 0.092802 11.00000 0.05538 0.07655
N1 3 0.657659 0.866858 0.008904 11.00000 0.06015 0.04753
C1 1 0.628628 0.227386 0.169403 11.00000 0.06265 0.04677
C2 1 0.646630 0.564474 0.091140 11.00000 0.05550 0.04411
HKLF 4
END
```

Toutes les instructions sont basées sur un maximum de 4 caractères comme TITL, CELL, ZERR (Z nombre de motifs dans la maille, ERR écart types sur les paramètres de la maille), LATT, SFAC, UNIT, MERG, etc.... Les atomes doivent être placés entre l'instruction UNIT et la dernière instruction HKLF [52].

La fonction minimisée est :

$$G = \sum \omega [|F_o| - K |F_c|]^2$$

G : différence entre les F_{obs} et F_{cal} ; **F_o** : facteurs de structure observés ;

F_c : facteurs de structure calculés ; **ω** : facteur de pondération ;

K : facteur d'échelle défini par $K = \sum |F_o| / \sum |F_c|$.

L'accord entre les facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c) est évalué par les facteurs de reliabilité, qui sont calculés après chaque cycle d'affinement :

$$R = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum |F_o| \quad R_w = [\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum \omega |F_o|^2]^{1/2}$$

Afin de tester le type de pondération utilisé on calcule enfin d'affinement l'écart type d'une observation de poids unitaire qui doit normalement tendre vers l'unité.

L'écart type calculer est :

$$GOF = [\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / (m-n)]^{1/2}$$

Où : (m-n) est le degré de liberté, il est définit par :

m : nombre de réflexions indépendantes ;

n : nombre de paramètres affinés

Une dernière « Fourier différence » permet de vérifier la non subsistance de pics atomiques.

La structure est résolue, une fois F_{obs} et F_{cal} sont en bon accord, et la dernière étape consiste à tabuler les différents paramètres de la structure, à savoir [53] :

- Table des $F_o - F_c$.
- Table des distances et angles intra et inter moléculaires.
- Facteur d'agitations thermiques isotropes et anisotropes.
- Coordonnées atomiques.
- Plans et angles de torsion.

A la fin de l'affinement réussi d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la molécule ce qui permet de générer des vues de cette molécule mais aussi de calculer différentes valeurs qui caractérisent le composé étudié. Mais avant de présenter et d'interpréter les résultats, il faut être sûr que le modèle est correct et que l'affinement est réussi. Il existe de nombreux critères pour juger de la validité d'une structure [54]:

- Valeurs des facteurs d'accords R et wR_2 .
- Examen des facteurs de température anisotropes.
- Vérifier de la bonne convergence de l'affinement, la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type doit être le plus petit possible (mean shift/esd).
- Le GOF (goodness of fit) doit être voisin de 1.
- La structure doit être chimiquement correcte.

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques par différents programmes de dessin tels que : Ortep3 [55], Mercury [56], Platon [57] et Diamond [58] sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective des molécules.

Bibliographie

- [1]: P.F.Gordon,P.Gregory, Organic Chemistry in Colour, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [2]: A. Bouchoul. "Caractérisation spectrométrique d'azo-composés tinctoriaux et de systèmes acylants potentiels" thèse de doctorat d'état, université frères mentouri constantinel, (2002).
- [3]: H. Zollinger. Color Chemistry - syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y(1991).
- [4]: H. Labhart, Helv. Chim . Acta 40 1410. (1957).
- [5]: K. Hubner. "History - 150 Years of mauveine". Chemie in unserer Zeit. 274-275, (2006).
- [6]: Colour Index, Vol. 4, 3rd ed., The Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK, (1971).
- [7]: J. Shore, Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3), in Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties, Vol.1 : Colorants, J. Shore, Ed., Society of Dyers and Colourists : Bradford, (1990).
- [8]: P.Gregory in The Chemistry and Application of Dyes (Eds.:D.R.Waring,G.Hallas), Plenum, NewYork, pp.17 47, (1990).
- [9]: M. Kevin Davies, « Modifying Anthocyanin Production in Flower », in K. Gould et al."ANTHOCYANINS Biosynthesis, Functions and Applications", Springer, (2009)
- [10]: F. Jones. Some innovative use of dyes. Review of progress in coloration, Soc. Of dyers and colorists, pp.20-32, (1989).
- [11]: J. Shore, « Les Colorants chimiques, 130 ans de développement », in L'Industrie textile, no 1191, pp. 901-903, et no 1193, pp. 1179-1180, (1988).
- [11]: J.D. Simon et al.Pigment Cell Research, 17: 262-269, (2004).
- [12]: R. P. Linstead, A. R. Lowe, J. Chem . Soc. 1022., (1934)
- [13]: K. Hunger «Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications», (2003)
- [14]: C. W. Greenhalgh, J. L. Carey, D. F. Newton, Dyes and Pigments 1 103. (1980).

- [15]: C. Müller, *Chimia (Aarau) Suppl.* 69. (1968).
- [16]: *Chimie des couleurs et des odeurs - Capon, Courilleau, Valette Cultures et Techniques*, (1993).
- [17]: A.D. Towns, *Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. Dyes Pigm.* 42, 3-28. (1999).
- [18]: H. Zollinger, *Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Weinheim, New York, (1987).
- [19]: M.B. Fennerty , *Gastrointest. Endosc.*, Vol.47, N°3, pp.313-315, (1998).
- [20]: R.T. Shaffer , J.M. Francis, , J.G. Carrougner , S.S. Root, C.E. Angueira , R. Szyjkowski , S.C. Kadakia , *Gastrointest. Endosc.*, Vol.47, N°3, pp.257-260, (1998).
- [21]: A. Papazian , P. Descombes , J.-P. Capron , A. Lorriaux, *Gastroentero. Clin. Biol.*, Vol. 9, pp.16-22, (1985).
- [22]: W. Yao and X. Qian , *Dyes and Pigments*, Vol. 48, N°1, pp.43-47, (2001).
- [23]: C. I.Pearce, J. R Lloyd and J. T. Guthrie: a review, *Dyes and Pigments*, pp.179-196, (2003).
- [24]: C. Dulak, « Les Matières colorantes : évolutions et perspectives », in *L'Industrie textile*, no 1215, pp. 78-84, nov. (1990).
- [25]: M. Hovaneissian , P. Archier , C. Vieillescazes "Influence of cetophenolic and diphenolic intramolecular hydrogen bonding on the chromatographic and spectroscopic properties of hydroxyanthrquinones". *Dyes and Pigments* 74: 706-712, (2007).
- [26]: F. Serratosa and J. Xicart , « *Organic Chemistry In Action : The Design of Organic Synthesis* », 2nd Ed., Elseviers Publishers, p.58, (1996).
- [27]: A.I.Vogel , « *Practical Organic Chemistry* », 3rd Ed, pp.946-952, (1991).
- [28]: P. Bersier, L. Valpina, H. Zubler, *Chem. Ing. Tech* . 43 1311. (1971)
- [29]: K. E. Van Cott , T. Amos , H. W. Gibson , R. M. Davis and J. R. Heflin, *Dyes and Pigments*, Vol. 8, N°3, pp. 145-155, (2003).
- [30]: K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*. Academic Press: New York, NY, USA, Volume 2, pp. 707-710. (2012).

- [31]: N. L. Moore, *J. Soc. Dyers Colourists* 90 318. (1974).
- [32]: H. Labhart, *Helv. Chim. Acta* 40 1410. (1957).
E.A. Erkurt, A. Unyayar, H. Kumbur, Decolorization of synthetic dyes by white rot fungi involving laccase enzyme in the process. *Process Biochem.* 42(1):1429-1435. (2007).
- [33]: K. Hunger «Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications», p. 162-164. (2003)
- [34]: R. Gnehm and F. Kaufler, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 37 2617 2623, 3032 3033. (1904).
- [35]: D.T. Sawyer, W.R. Heineman, J.M. Beebe, «Chemistry Experiments for Instrumental Methods», John Wiley and Sons Inc, pp.215-221, (1984).
- [36]: S. Seidenari, L. Mantovani, BM. Manzini, PINNATI- Cross sensitizations between azo dyes and para amino compound A Study of 236 azo-dyes-sensitive subjects. *Contact dermatis.*36(2): 91, 96. (1997)
- [37]: A. S. Ozen, P. Doruker and V. Aviyente, "Effect of Cooperative Hydrogen Bonding in Azo-Hydrazone Tautomerism of Azo Dyes", *J. Phys. Chem. A.*, vol. 111, pp. 13506 - 13514. (2007).
- [38]: C. Heid, K. Holoubek, R. Klein, 100 Jahre Schwefelfarbstoffe [100 Years of Sulfur Dyes], *Melliand Textilber. Int.* 54 1314 1327. (1973).
- [39]: F.P.Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction, Wageningen University, Pays-Bas (2002).
- [41]: P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Color*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 5 21. (1983).
- [42]: C. W. Greenhalgh, J. L. Carey, D. F. Newton, *Dyes and Pigments* 1 103. (1980).
- [43]: B. Elvers, S. Hawkins and W. Russey, «Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry : Analytical Methods I», Vol. B5, 5 th Ed., VCH Publishers, New York, p.259, (1994).
- [44]: Bruker. APEX2, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2006)
- [45]: Z. Otwinowski and W. Minor, *Methods Enzymol.* 276, 307-326. (1997).
- [46]: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 64, 112-122.(2008).

- [47]: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 32, 115-119. (1999)
- [48]: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 837-838. (1999).
- [49]: A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, D. G. Watson and R. Taylor, *International Tables for Crystallography, Volume C*, (1992).
- [50]: S. R. Hall and B. McMahon, *International Tables for Crystallography Volume G: Definition and exchange of crystallographic data*. Dordrecht: Springer, (2005).
- [51]: D. Watkin, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 50, 411-437. (1994).
- [52]: F. H. Allen, O. Johnson, G. P. Shields, B. R. Smith and M. Towler, *J. Appl. Crystallogr.*, 37, 335-338. (2004).
- [53]: Manuel de SHELX 2007.
- [54]: Nonius, COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands, (1998).
- [55]: A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 21, 578-579. (1988).
- [56]: M. N. Burnett and C. K. Johnson, ORTEP-III Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, (1996).
- [57]: C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, Towler and van der Streek, *J. Appl. Crystallogr.*, 39, 453-457. (2006).
- [58]: K. Brandenburg, (2012). DIAMOND.Version 3.2h.Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

Partie II.

**Synthèse et Etude
Cristallographique d'Azo-naphtols
Tinctoriaux**

II.1. Contribution à l'étude de la copulation sur quelques dérivés du naphтол.

Généralité.

L'étude effectuée dans le cadre de ce travail cible la famille la plus importante sur le plan de l'application des matières colorantes. La préparation de composés à usage tinctorial et l'étude de leur propriétés et de leur qualité demeure encore de nos jours un vaste domaine d'investigation qui ne cesse de se développer.

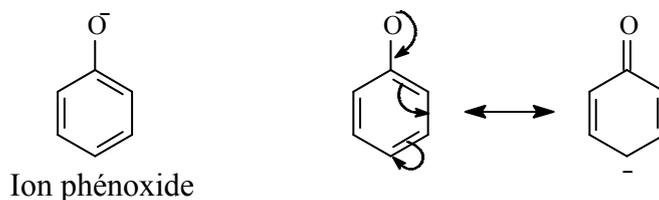
Ces composés sont à l'origine de nombreuses réactions et présentent une importance capitale dans la synthèse organique. La réaction la plus importante qui fait appel aux composés azoïques est la réaction de copulation diazoïque, Il s'agit d'une réaction entre le diazonium et les composés aromatiques. Puis par condensation on forme une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un pont $-N=N-$. Le composé stable et coloré ainsi formé est appelé composé azoïque ou colorant azoïque [1].

La copulation diazoïque peut être considérée comme une substitution électrophile par un cation diazonium. Il s'ensuit que les positions où le couplage se produirait sont celles où il y a une densité accrue d'électrons, généralement sur les atomes de carbone dans les systèmes aromatiques ou les systèmes hétérocycliques aromatiques, le cation de diazonium peut être représenté comme hybride de résonance selon [2-3]:

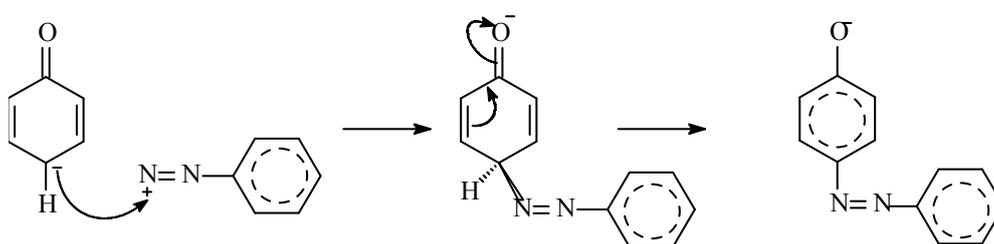


Par rapport à NO_2^+ ou SO_3^+ le cation de diazonium est un électrophile faible. Les groupes électro donneurs puissants tels que $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, doivent être présents dans le système aromatique du copulant, pour que la réaction de copulation ait lieu. Ainsi quand l'aniline diazotée est ajoutée à une solution de

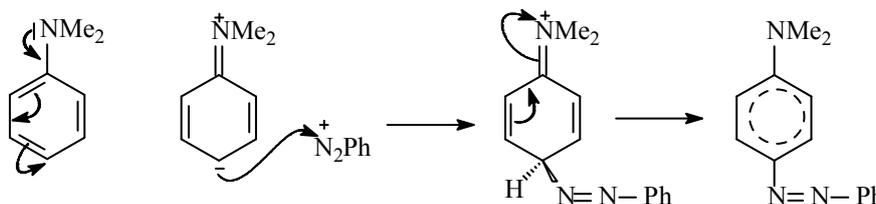
phénol dans la soude caustique, l'anion de phénolate est l'espèce réactive dont résulte le composé azoïque [4] :



L'attaque est favorisée sur l'atome de carbone en position para et le mécanisme peut être représenté comme suit:

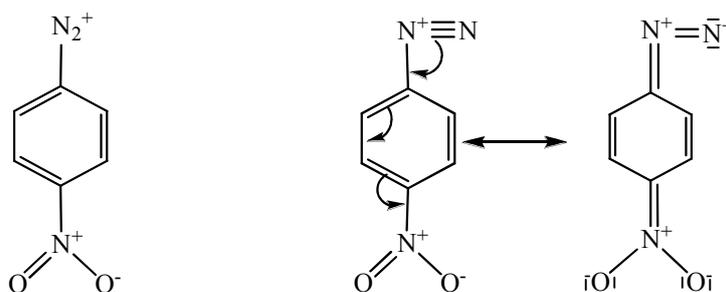


Avec des amines aromatiques tertiaires une situation semblable surgit :



Les copulations avec les amines sont habituellement effectuées dans une solution légèrement acide, l'espèce réactive étant la molécule d'amine libre.

Là où les groupes électroattracteurs, en particulier $-\text{NO}_2$, sont en position ortho ou para par rapport au groupe amine diazoté, " l'énergie d'accouplement " du cation diazonium augmente, c'est-à-dire que son caractère électrophile s'accroît en raison de la charge positive accrue sur le groupe diazoïque [5]:



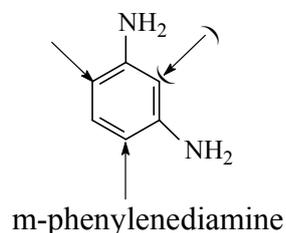
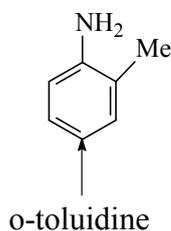
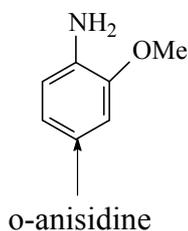
Cet effet est observable dans le cation de 2,4-dinitrobenzenediazonium ; il est encore plus significatif dans le cation 2,4,6-trinitrobenzenediazonium ; ces cations se couplent en fait aisément à de l'anisole [6].

1- Composants de copulation.

1-1- Dérivés de benzène.

a- Amines.

Les amines aromatiques primaires sont utiles et souvent utilisées comme copulants. Quelques exemples importants sont [7]:

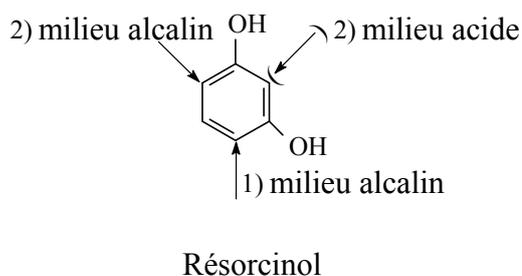
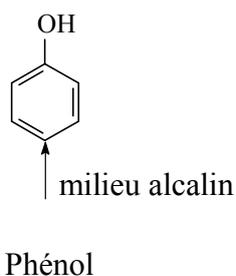


Les flèches indiquent la position habituelle de couplage. La copulation est habituellement effectuée en milieu acide.

b- Dérivés hydroxy.

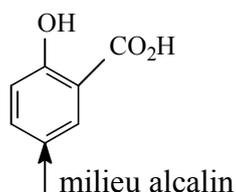
Le phénol est un composant de copulation important, le couplage se fait principalement en position -4- dans des conditions alcalines.

Le résorcinol est également important ; le couplage se produit d'abord dans la position-4 et puis selon le pH auquel le deuxième couplage est fait, à savoir : pH 5-8, la position-2; pH > 8, position-6 [8].



c- Acide salicylique.

C'est un copulant largement répandu, particulièrement pour les colorants chômables et se produit en 179 colorants azoïques (de constitution connue) énumérés dans l'index de couleur, 72 étant disazoïque et 75 trisazoïque [9].



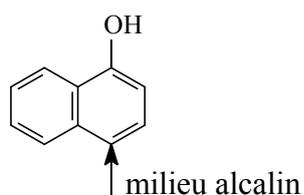
Acide salicylique

1-2- Dérivés de naphthalène.

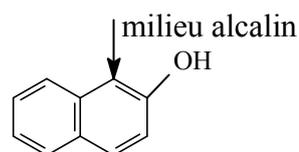
a- Naphtols.

Le 2-naphtol est le plus important. Son acide du dérivé 2-hydroxy-3-naphtoïque est un composant utilisé dans des couleurs de développement photographique et provoque le 2-hydroxy-3-naphtharylamides largement répandu.

Le 1-naphtol couplera, dans des conditions fortement alcalines, en position-2, particulièrement avec des diazo-oxydes [10].



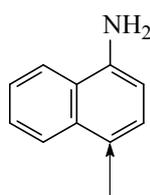
1-naphtol



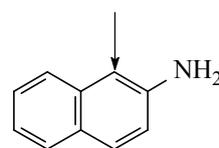
2-naphtol

b- Naphthylamines.

La copulation est généralement effectuée en milieu acide dans les deux cas:



1-naphtylamine

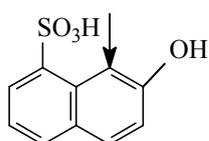


2- naphtylamine

Le 2-naphthylamine, un carcinogène puissant connu, n'est plus fabriqué de nos jours. Les dérivés acides sulfoniques des naphthylamines, particulièrement ceux qui contiennent plus d'un groupe $-SO_3H$ [11 - 12].

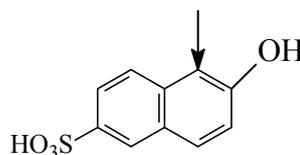
Les exemples de ces dérivés de naphthalène le plus intensivement utilisés comme composants de copulations sont énumérés ci-dessous :

c- Acides de naphtolmonosulphonique.



Acide Crocein

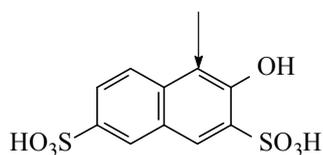
Acide 2-naphtol-8-sulphonique



Acide Schäffer

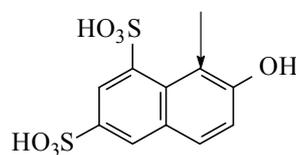
Acide 2-naphtol-6-sulphonique

d- Acides de naphtoldisulphonique .



Acide R

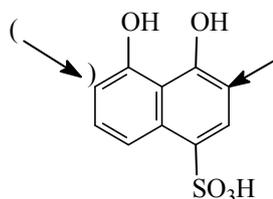
(Acide 2-naphtol-3,6-disulphonique)



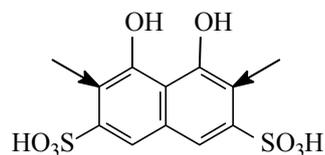
Acide G

(Acide 2-naphtol-6,8-disulphonique)

e- Acides de dihydroxynaphtalenesulphonique .



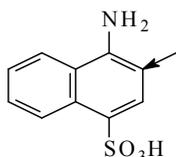
Acide 4,5-dihydroxynaphtalene-1-sulphonique



Acide chromatopique (Acide 4,5-dihydroxynaphtalene-2,7-disulphonique)

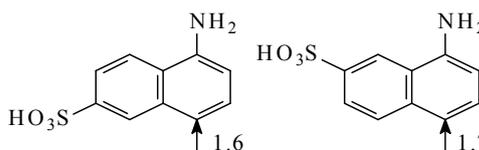
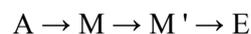
f- Acides de naphthylaminesulphonique.

La présence de fonctions amines primaires dans les copulants permet la création d'un chromophore azo supplémentaire sur la structure de base (extension); ceci est généralement utilisé en stratégie de synthèse de colorants disazo et trisazo du type [13 - 14]:



Acide naphthionique

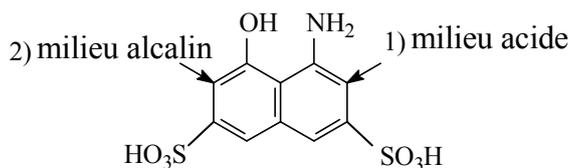
Et



Acide de Cleve

g- Acides d'aminonaphtolsulphonique.

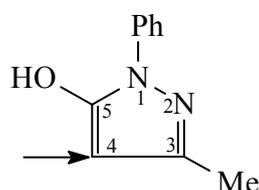
Une des plus importantes de cette classe est l'acide H, l'acide 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulphonique, dont sont issus des centaines de dérivés de colorants azoïques, parmi eux sont extensivement employés des colorants de laines, de coton et de cuir. L'acide H peut coupler deux fois premier couplage : milieu acide ; deuxième couplage : milieu alcalin [15].



Acide H

h- Méthylphénylpyrazolone.

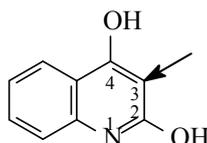
Le copulant hétérocyclique le plus versatile est le 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolone montré ici sous sa forme énol [16]:



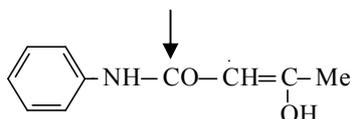
Il couple en position-4 ; il est employé dans la fabrication d'un certain nombre de colorants directs, y compris les colorants métallés et les colorants azoïques [17].

Quinoline-2,4-diol (2,4-dihydroxyquinoline).

Cet intermédiaire subit la copulation dans la position-3 et est utile pour la préparation des colorants contenant le chrome.



1-3- Dérivé acetoacetanilide.



Cet intermédiaire a des utilisations importantes dans les synthèses de colorants et permet de former un certain nombre de colorants directs. Il est également employé comme composant azoïque d'accouplement.

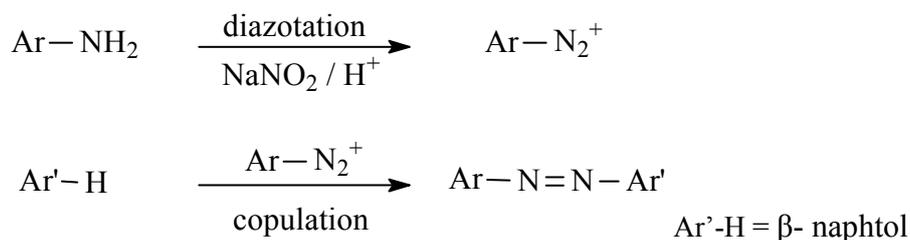
L'objet principal du travail qui va suivre concerne l'étude de différentes méthodes conduisant à l'obtention de quelques dérivés d'azonaphtols, avec l'identification des groupements majeurs de ces dérivés par les méthodes spectroscopique usuelles (IR, RMN ^1H et ^{13}C). Cette partie se termine par une étude structurale, pour les nouveaux composés synthétisés, en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par les monocristaux.

II.1.1- Copulation sur le β -naphtol.

Introduction.

Une série des colorants azoïques ont été préparés sous forme de poudre par la méthode de synthèse qui comporte les deux étapes successives :

- 1- La diazotation d'une amine aromatique primaire pour former le sel de diazonium.
- 2- La copulation du sel de diazonium obtenu avec le β - naphtol.



1- Protocole opératoire.

L'expérience a été réalisée sous hôte. Une solution de 6ml d'acide chlorhydrique [HCl 12M] et 6 ml d'eau distillée et à une température comprise entre 0 et 5°C, on dissout 0,02 mole d'une amine aromatique primaire. Le mélange est placé dans un bicol, munit d'un barreau magnétique surmonté d'une ampoule à brome. On ajoute 0,0214 mole de nitrate de sodium [NaNO₂ (M = 69 g/mole)] préalablement dissout dans 8ml d'eau glacée. Le mélange réactionnel sous une agitation modérée de 30mn a permis la formation du sel de diazonium. On ajoute cette solution goutte à goutte à une solution de β -naphtol dissout dans 16ml d'hydroxyde de sodium (10%) [NaOH (M = 40 g/mole)] et 100ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure.

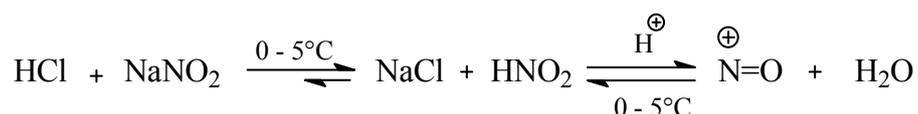
Le changement de la couleur et le premier indicateur que notre sel de diazonium s'est transformé par fixation sur le copulant en colorant azoïque. La fin de la réaction est repérée par la persistance non évolutive de la couleur du produit formé.

Les produits résultants sont filtrés sous vide et lavés avec l'eau glacée puis laissés sécher à l'air libre pendant une nuit ou plus.

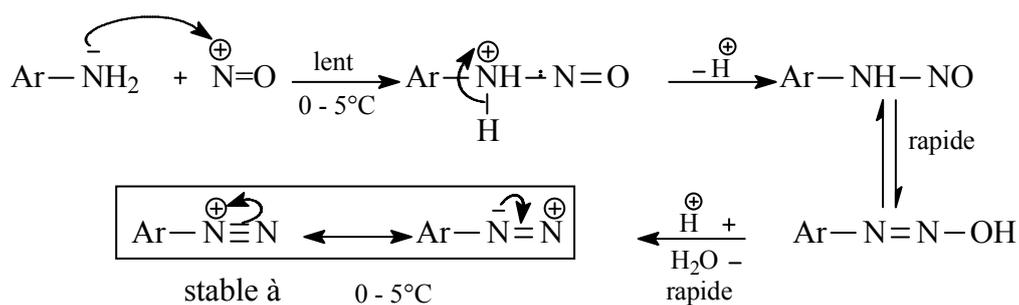
2- Le mécanisme de la réaction.

a- Diazotation.

L'action de l'acide chlorhydrique concentré HCl sur le nitrite de sodium NaNO₂ produit l'acide nitreux HNO₂ qui génère in-situ l'ion nitronium (NO⁺) selon le schéma suivant:



Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de l'amine aromatique primaire sur NO⁺ qui conduit dans un premier temps à la N-nitrosoamine, puis par réarrangement interne acido-basique (milieu acide) conduit enfin au cation diazonium aromatique correspondant :



Ion diazonium

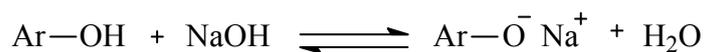
La réaction se déroule à froid dans l'intervalle de température comprise entre 0-5°C (bain de glace)

b- Copulation.

La copulation du sel de diazonium obtenu avec le β - naphtol est réalisée en milieu basique.

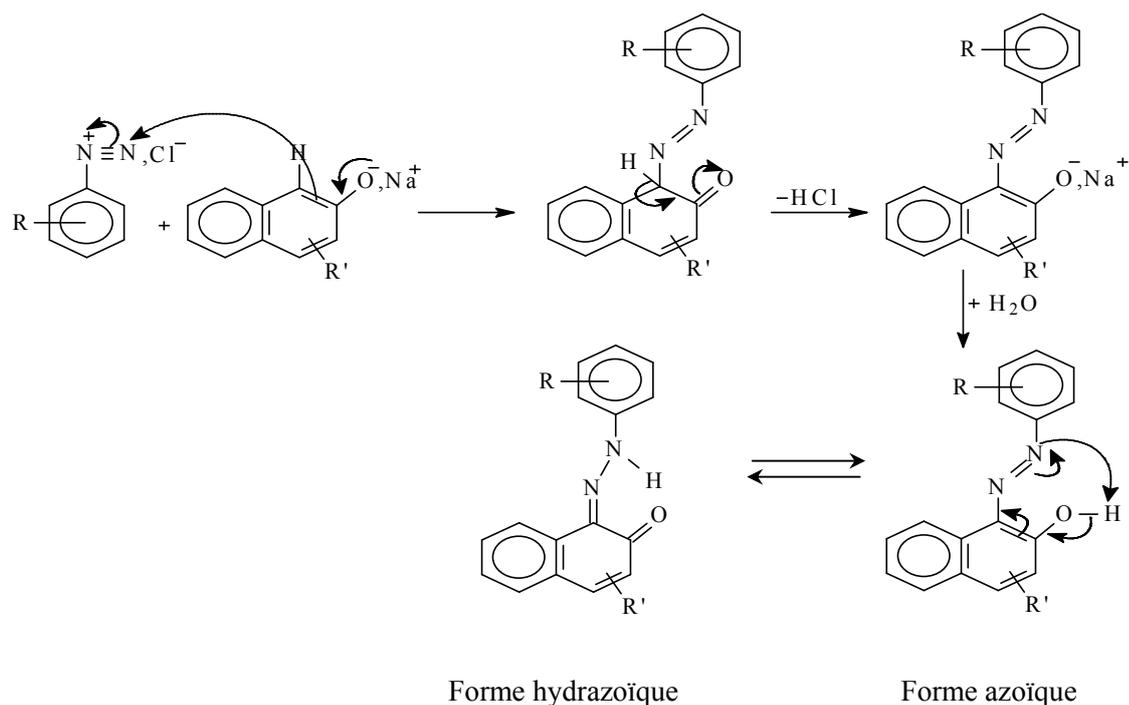
• **Activation du copulant :**

L'hydroxyde de sodium NaOH permet la transformation du dérivé naphtol en naphtolate de sodium:



• **Copulation avec β - naphtol:**

Le schéma réactionnel général de synthèse est :

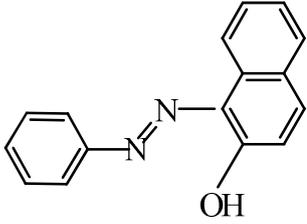
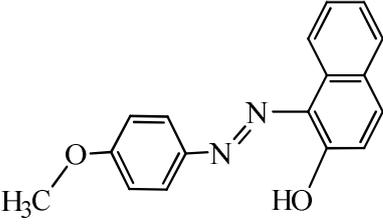
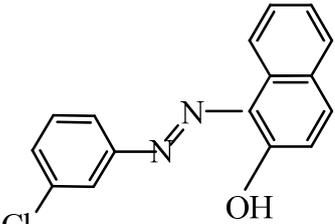
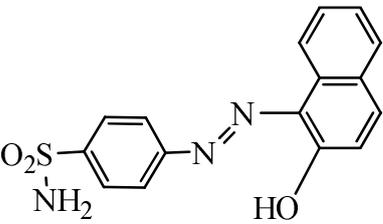


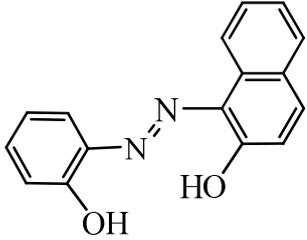
3- Résultats expérimentaux et interprétations.

- Résultats

Les colorants obtenus sont rassemblés dans le tableau II.1.

Tableau II.1.

Le colorant obtenu	Structure détaillé	Point de fusion °C	Rendement %	La couleur
Col₁ : 1-(phenyldiazenyl) naphthalen-2-ol	 $C_{16}H_{12}N_2O$	131	80.36	Orange rougeâtre profond
Col₂ : 1-((4-methoxy phenyl) diazenyl)naphthalen-2-ol	 $C_{17}H_{14}N_2O_2$	142	50.60	rouge
Col₃ : 1-((3-chlorophenyl) diazenyl)naphthalen-2-ol	 $C_{16}H_{11}N_2OCl$	135	95.35	Orange rougeâtre
Col₄ : 4-((2-hydroxy naphthalen-1-yl) diazenyl) benzene sulfonamide	 $C_{16}H_{13}N_3O_3S$	150	80.50	rouge

<p>Col₅ :</p> <p>1-((2-hydroxy pheny) diazenyl) naphthalen-2-ol</p>	 <p><chem>C16H12N2O2</chem></p>	<p>107</p>	<p>70.50</p>	<p>Brun rougeâtre moyen</p>
---	--	------------	--------------	-------------------------------------

• **L'interprétation**

➤ **Analyse infrarouge**

Les figures I.1, I.2, I.3, I.4 et I.5 (**Annexe I**) montrent les spectres IR des composés [Col₁, Col₂, Col₃, Col₄ et Col₅]. Sur les spectres, nous pouvons relever l'existence de plusieurs groupements fonctionnels des colorants.

A partir des fréquences de vibration de bandes détectées sur le spectre IR du composé Clo₃1-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol (**Figure II.1**), nous pouvons signaler l'attribution des fonctions suivantes aux structures du colorants obtenus :

- N-H caractériser a la vibration de groupement amine ; 3317.92 cm⁻¹.
- OH attribué à un hydroxyle ; 3234.04 cm⁻¹.
- C=C et C-C attribué au cycle aromatique ; 1591 cm⁻¹ et 1519.63 cm⁻¹
- C-O (aromatique) attribué à la fonction alcool aromatique ; 1093.01 cm⁻¹.
- C=O (aromatique) attribué à la fonction aldéhyde aromatique ; 1617.99 cm⁻¹.
- C=N et C-N attribué au groupement amine constituant le lien entre deux aromatiques ; 1569.78 cm⁻¹ et 1153.69 cm⁻¹

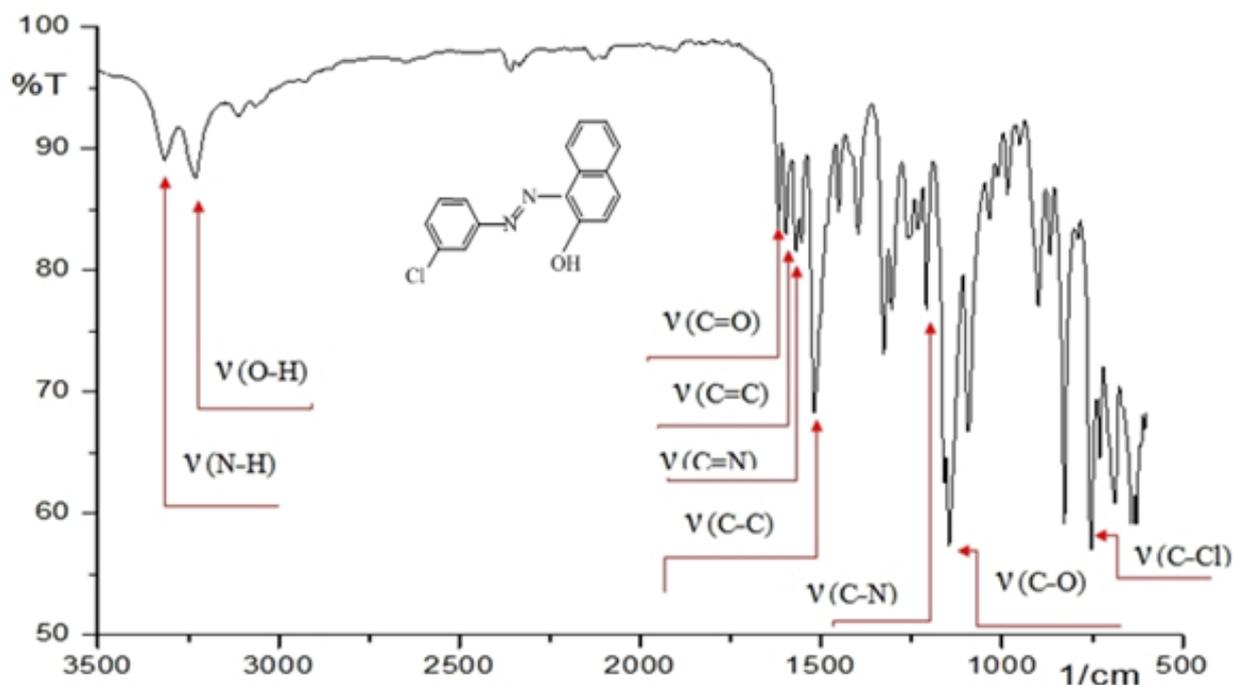
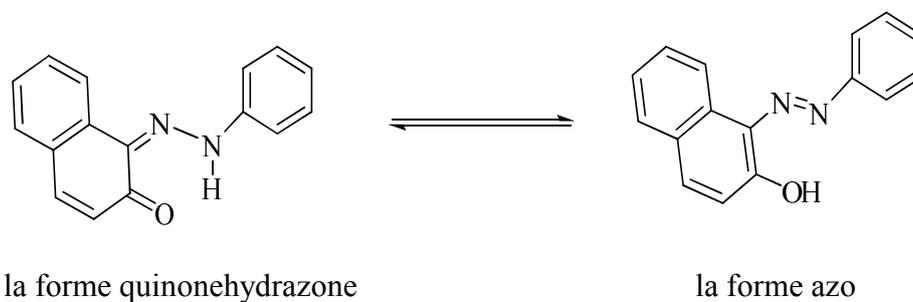


Figure II.1 : Spectre IR du Col₃ (1-((3-chlorophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol).

L'existence de toutes ces différentes bandes permet d'affirmer que ces composés sont globalement formés de deux formes tautomères en équilibre :



Le tableau II.2. montre les bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels des colorants synthétisés (ν en cm^{-1}).

Tableau II.2. ν (cm^{-1})

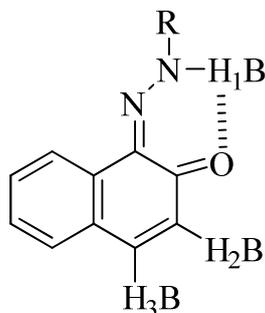
Mode de vibration	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-Cl})$	$\nu(\text{CH}_3)$
ν mesuré (cm^{-1})	3317.92	3234.04	1591.95	1519.63	1617.99	1093.01	1569.78	1153.69	753.06	2930.99 3072.57

Nous concluons que les données obtenues de cette analyse contribue à élucider les structures chimiques des colorants étudiés. En effet, les fonctions relevées sur les spectres IR constituent les principales fonctions de la molécule du colorant.

➤ **Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ^1H)**

Afin d'identifier et de confirmer la structure de notre composés synthétisés, des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ^1H) du proton ont été réalisés.

Dans les figures I.6, I.7, I.8, I.9 et I.10 (**Annexe I**) les spectres RMN du proton du colorants synthétisés donnent un singulet autour de 16.23 ppm correspondant au groupement (N-H $_1$ B...O), deux doublet l'un vers 7.41 ppm correspond au H $_2$ B, l'autre vers 6.83 ppm correspond au H $_3$ B ainsi qu'un multiplet entre 7.25 et 8.10 ppm correspondant aux protons aromatiques.



Les principaux signaux en RMN¹H caractéristiques des colorants synthétisés sont rassemblés dans le tableau II.3.

Tableau II.3. δ (ppm) – J (Hz)

Le type de proton	N-H ₁ B	Ar	H ₂ B	H ₃ B	N-H ₂	CH ₃
δ (ppm) – J (Hz)	16.23	7.25 - 8.10	7.41 (J=9.45)	6.83 (J=9.45)	2.52	3.90

La figure II.2. illustre les principaux signaux en RMN¹H caractéristiques des principaux groupements fonctionnels du composé Col₃ (1-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol).

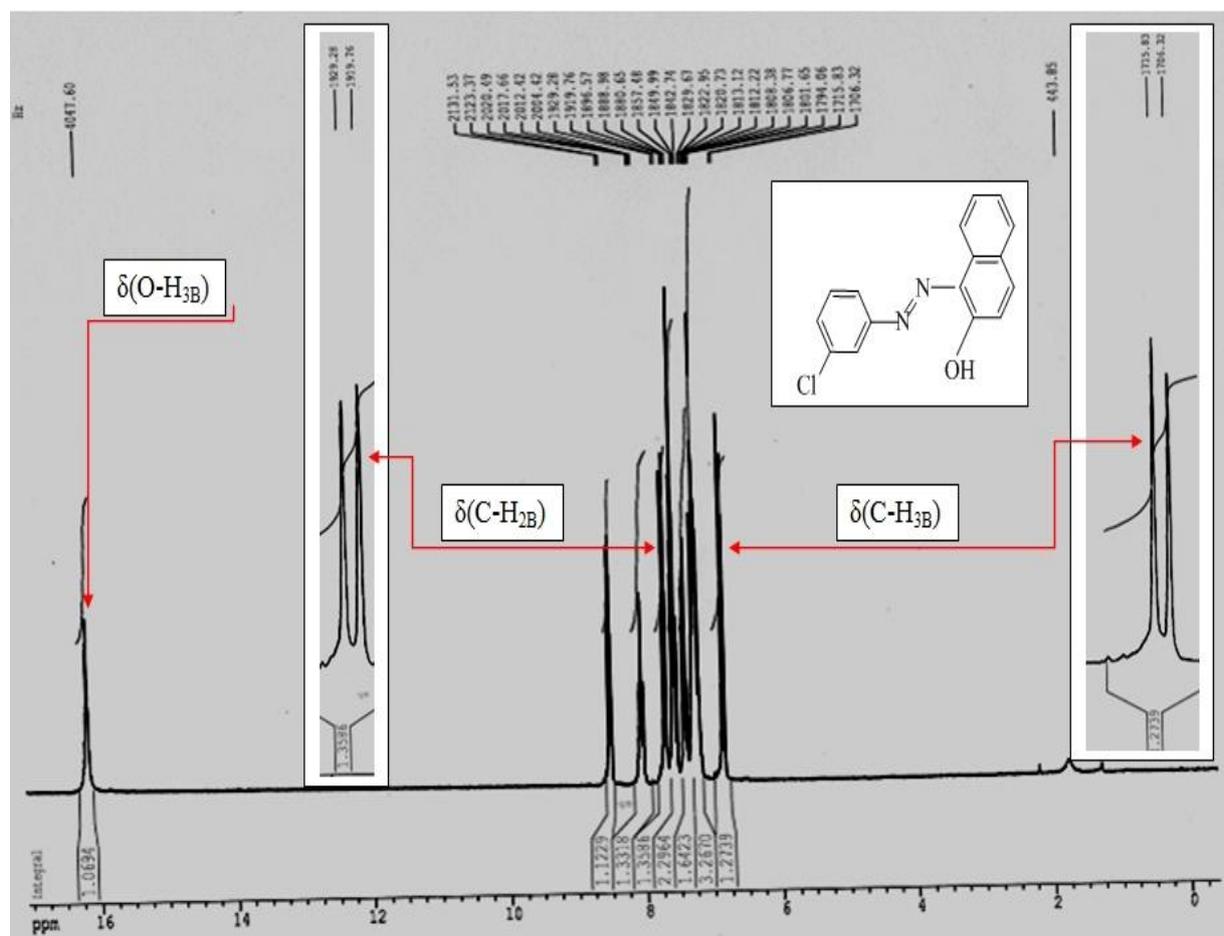


Figure II.2 : Spectre RMN¹H du Col₃ (1-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol).

➤ **Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-¹³C)**

Les spectres des composés sur les figures I.11, I.12, I.13, I.14 et I.15 (Annexe I) donnent des pics correspondants aux carbones des groupements fonctionnels suivants :

Il y a un pic vers 172.07 ppm caractéristique au groupe C=O. Et on observe un pic à 118.53 ppm pour le groupement C=N et l'autre à 144.15 ppm caractérisé le groupement fonctionnel C-N (C-O). Mais le pic correspondant au carbone aromatique se situe entre 121.69 ppm et 133,56 ppm.

Les différents pics caractéristiques en RMN ¹³C aux colorants synthétisés sont mentionnés dans le tableau II.4.

Tableau II.4. δ (ppm)

Le groupement fonctionnel	C=O	C=N	C-N	Ar	C-Cl	C-O	C-SO ₂
δ (ppm)	172.07	118.53	144.15	121.69 - 133.56	137.50	145.30	142.10

La figure II.3. montre les principaux pics en RMN¹³C du composé Col₃ (1-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol).

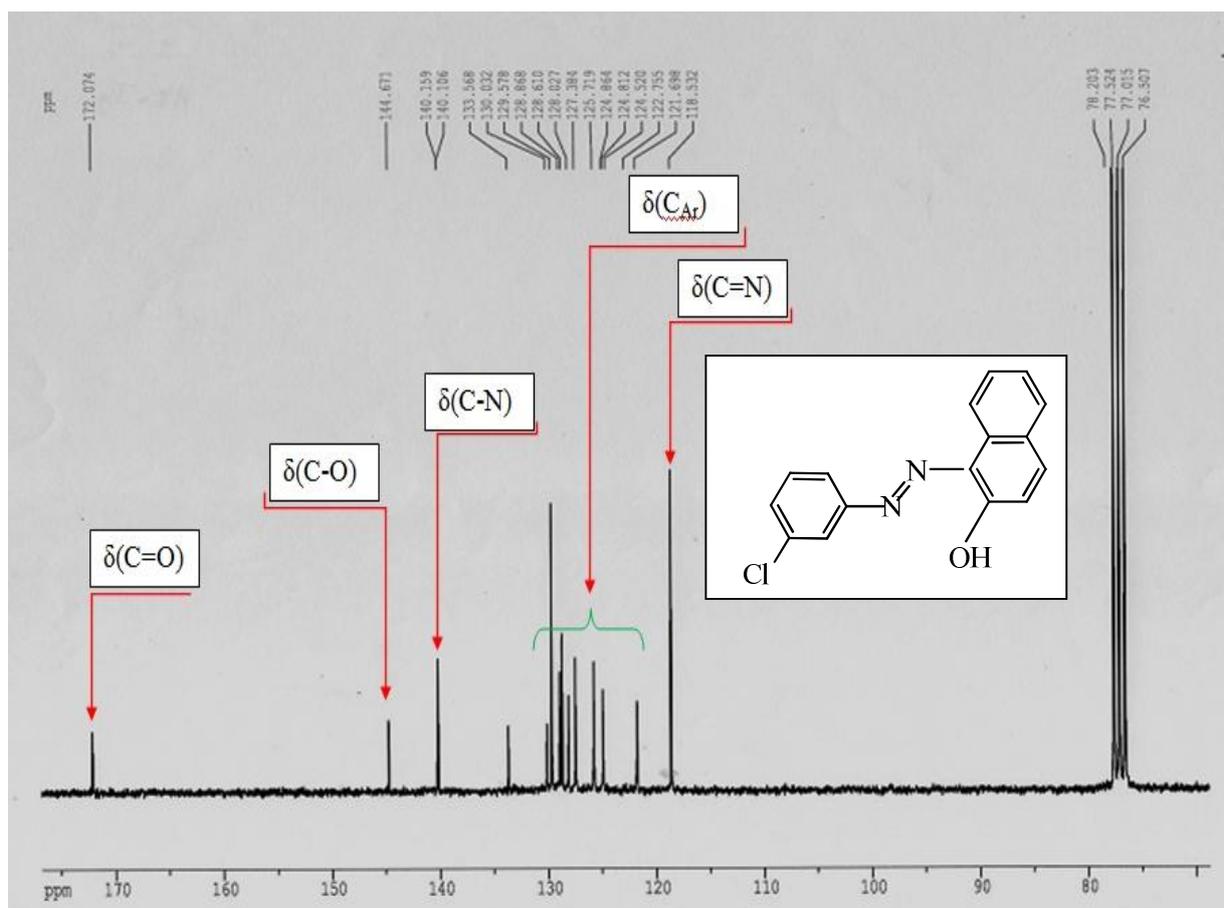
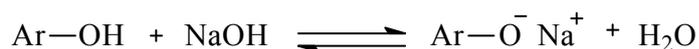


Figure II.3 : Spectre RMN¹³C du Col₃ (1-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol).

II.1.2- Copulation sur le α -naphtol.

Introduction.

La réalisation de la copulation du sel de diazonium sur le α -naphtol se fait en milieu basique. La transformation du α -naphtol en naphtolate de sodium est rendue possible grâce à l'hydroxyde de sodium NaOH :

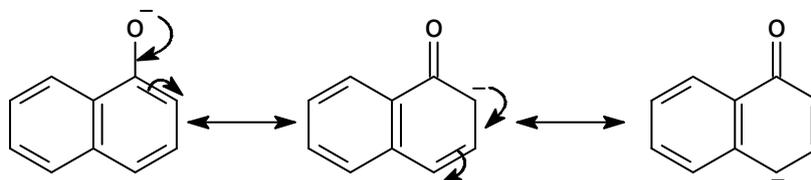


Ainsi l'anion obtenu donne naissance à des hybrides réactifs grâce au phénomène de résonance. Des centres nucléophiles plus actifs en position méta et para sont créés sur le cycle aromatique

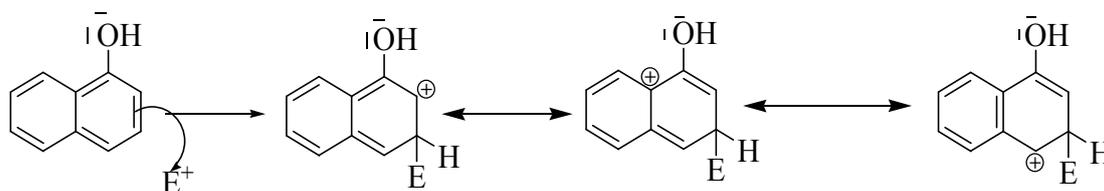
Simultanément deux isomères se forment, para et méta avec des proportions différentes [10]:

- Le substituant en position 4 est majoritaire grâce à l'effet mésomère, les substituants orientent vers la position 4.
- Une très faible proportion pour le substituant en position 3, il se produit par l'action du groupe OH, qui active tout le cycle.

- **Position 4:**



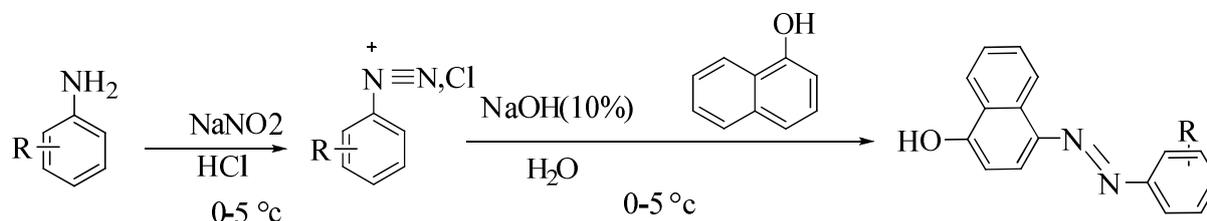
• **Position 3 :**



1- Protocole opératoire.

Dans un milieu acide (de l'acide hydrochlorique HCl) et à une température comprise entre 0 et 5°C, on dissout 2.7032g (0,02 mole) d'une amine aromatique primaire, sous agitation modérée on ajoute 1.476 g (0,0214 mole) de nitrate de sodium NaNO₂ préalablement dissout dans 8ml d'eau glacée. Sous agitation modérée de 30 mn le mélange réactionnel a permis la formation du sel de diazonium. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de α -naphtol dissout dans 16 ml d'hydroxyde de sodium (10%) NaOH et 100 ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure.

Le changement de la couleur vers le rouge est le premier indicateur, il montre que notre sel de diazonium s'est transformé par fixation sur le copulant en colorant azoïque. La fin de la réaction est repérée par la persistance non évolutive de la couleur du produit formé. Ce dernier a été lavé avec de l'eau distillée. Le schéma réactionnel de la synthèse de ce produit est présenté ci-dessous :

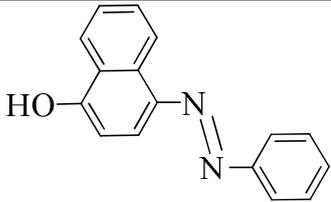
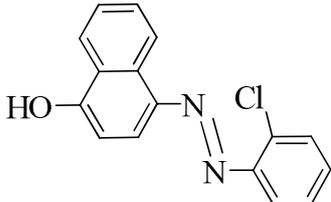
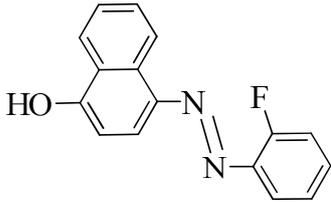
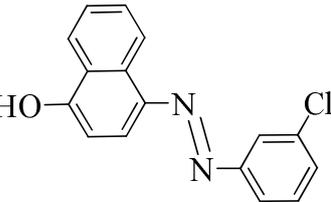


Sachant que R = H, Cl, F.

2- Résultats expérimentaux et l'interprétation.

Les données des colorants obtenus par la copulation sur le α -naphtol sont consignées dans le tableau II.5.

Tableau II.5.

Le colorant obtenu	Structure détaillé	Point de fusion °C	Rendement %	La couleur
Cola₁ : 4(phenyldiazenyl)naphthalen-1-ol	 $C_{16}H_{12}N_2O$	200	95.60	rouge
Cola₂ : 4-((2-chlorophenyl)diazenyl)naphthalen-1-ol	 $C_{16}H_{11}N_2OCl$	150	90.40	rouge
Cola₃ : 4-((2-fluorophenyl)diazenyl)naphthalen-1-ol	 $C_{16}H_{11}N_2OF$	145	95.35	rouge
Cola₄ : 4-((3-chlorophenyl)diazenyl)naphthalen-1-ol	 $C_{16}H_{11}N_2OCl$	152	85.50	rouge

Les caractérisations de ces produits ont été réalisées par les méthodes spectroscopiques infra rouge et la résonance magnétique nucléaire du proton.

➤ **Analyse infrarouge**

Sur **Pannexe II** les spectres d'absorption IR présentés dans les figures II.1, II.2, II.3 et II.4, montrent une bande située à 1410.17 cm^{-1} qui est attribuée à la fonction N=N ; une absorption autour de 1250.22 cm^{-1} est due au mode de vibration de la liaison C-N, une bande située vers 1180.62 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration de la liaison C-O. Les bandes vers 1601.40 cm^{-1} et 3063.12 cm^{-1} indiquent la présence de la fonction C=C et C-C (aromatique), une bande à 3253.40 cm^{-1} qui correspond à une vibration de valence $\nu(\text{OH})$.

Les bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels des colorants synthétisés sont rassemblées dans le tableau II.6.

Tableau II.6. ν (cm^{-1})

Mode de vibration	ν (N=N)	ν (C-N)	ν (C=C)	ν (C-H)	ν (C-O)	ν (O-H)	ν (C-Cl)	ν (C-F)
ν mesuré (cm^{-1})	1410.17	1250.22	1601.40	3063.12	1180.62	3253.40	605.50	845.71

Le spectre infrarouge du produit obtenu entre 4000 et 500 cm^{-1} a été enregistré sur le spectrophotomètre à transformée de Perkin Elmer GX 2000. La figure II.4. du composé **Cola₄** (4-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-1-ol) montre des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans la molécule.

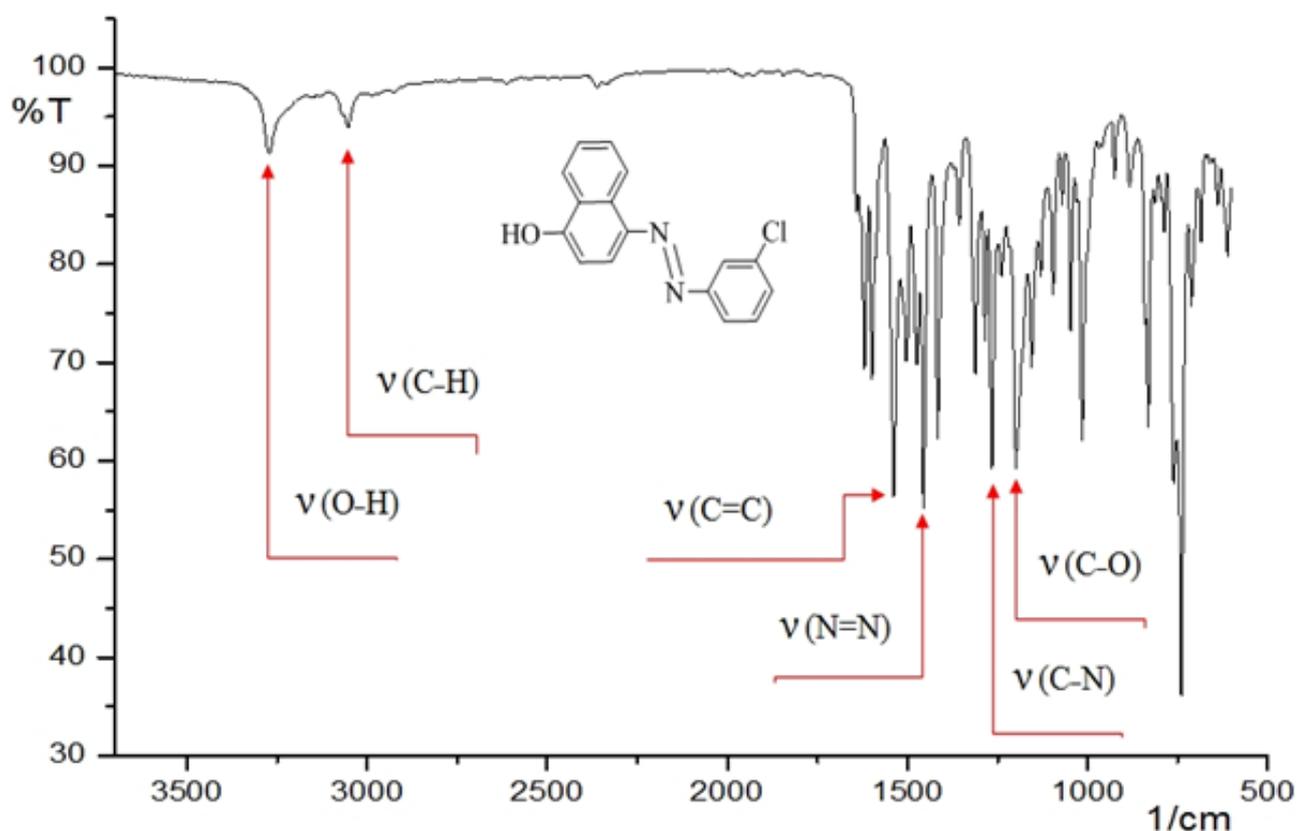
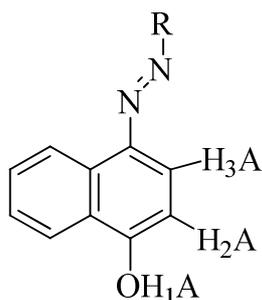


Figure II.4 : Spectre IR du Cola₄ (4-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-1-ol).

➤ Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-¹H)

Les résultats de l'analyse spectroscopique par IR ont été confirmés par la suite par des mesures RMN-¹H effectuées sur ces composés, ce qui nous a permis de localiser l'ensemble des protons. Dans les figures II.5, II.6, II.7 et II.8 (Annexe II) les spectres RMN du proton présentent les déplacements chimiques des différents protons des colorant étudiés. Deux doublet l'un vers 7.00 ppm est caractéristique au proton H₃A l'autre vers 8.50 ppm correspond au H₂A, un multiplet autour de 7 ppm est attribué au proton C-H aromatique et enfin le proton du groupement O-H₁A est localisé à 16.00 ppm.



Les bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels des colorants synthétisés sont rassemblées dans le tableau II.7.

Tableau II.7. δ (ppm) – J (Hz)

Le type de proton	O-H _{1A}	Ar	H _{2A}	H _{3A}
δ (ppm) – J (Hz)	16.10	7.15 - 8.00	8.50 (J=11.05)	7.00 (J=11.05)

Dans la figure II.5, le spectre RMN¹H présente les déplacements chimiques des différents protons du composé **Cola₄** (4-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-1-ol)

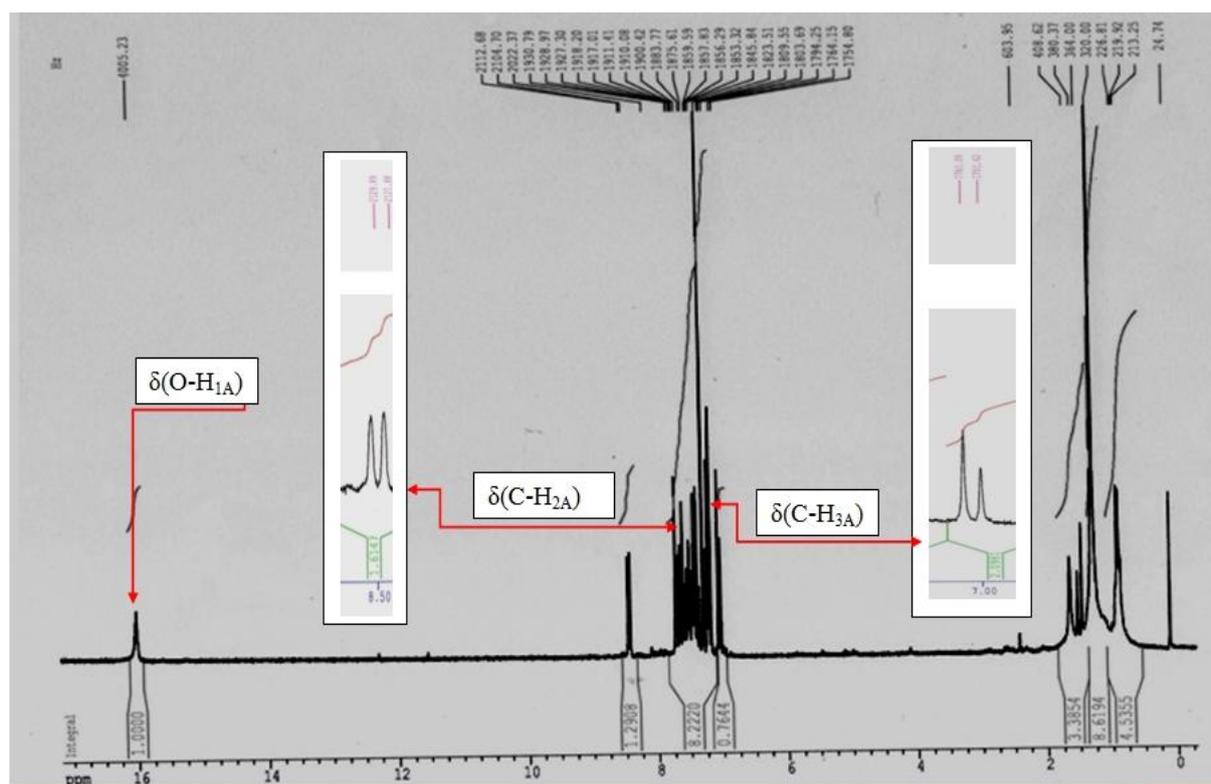


Figure II.5 : Spectre RMN¹H du Cola₄ (4-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-1-ol).

II.2. La résolution structurale par diffraction RX d'azo – naphtols tinctoriaux.

II.2.1- Col₁ [1-(phenyldiazenyl) naphthalen-2-ol (C₁₆H₁₂N₂O)].

Après une caractérisation préliminaire, du produit synthétisé, par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-¹H) et (RMN-¹³C) et l'analyse infrarouge IR, des cristaux ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre -4-cercles à détecteur bidimensionnel CCD Bruker APEX II.

Les cristaux du composé Col₁ ont été obtenus par recristallisation dans le pentane, ils sont de couleur rougeâtre et se présentent sous forme d'aiguilles, stables à l'air. . Les valeurs de ces paramètres ainsi que certaines caractéristiques physiques sont reportés dans le tableau II.8.

Tableau II.8: Données cristallographiques.

Formule	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O
Poids moléculaire (g/mol)	248.28
Dimension de la maille	a = 28.109(5) Å b = 6.039(5) Å β = 103.243(5)° c = 15.181(5) Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/ c
Volume (Å ³)	2508(2)
Z : nombre de motif par maille	8
Densité calculée (g/cm ³)	1.315
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.08
F(000)	1040

Après avoir déterminé les paramètres de la maille, l'enregistrement de 4481 intensités diffractées par le monocristal a été réalisé les conditions décrites dans le tableau II.9. Le contrôle de la stabilité du monocristal au cours de l'enregistrement se fait par la mesure périodique des intensités de trois réflexions dites standards.

Tableau II.9: Conditions d'enregistrement.

Température	293(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement λ -Mo (Å)	0.71073
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω -2 θ
Limite en θ (°)	2.8 à 26.0
Limite de l'enregistrement	-33 \leq h \leq +34 -7 \leq k \leq +7 -18 \leq l \leq +18
Nombre de réflexions total	4481

1- Résolution et affinement de la structure.

Les 4481 réflexions collectées et corrigées du facteur Lorentz-polarisation à l'aide des programmes SCALPACK et HKL DENZO, sont réduites en 2450 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé **C₁₆H₁₂N₂O** qui s'est recristallisé avec formation d'un monomère.

La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes du programme SHELXS-97. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants.

L'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope a été effectué à l'aide d'un programme de moindre carrés SHELXL-97,

Les atomes d'hydrogène sont positionnés par des séries de Fourier-différences, leurs positions atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropes ont été affinés pour donner des valeurs finales de reliabilité ainsi que l'estimé de la variance (G.O.F) suivante :

$$\omega R_2 = 0.169 \quad R_1 = 0.057 \quad \text{G.O.F} = 1.05.$$

Afin de vérifier que tous les atomes ont été placés, un fourrier différence finale a été établie et aucun pic de densité électronique supérieur à $1e/\text{Å}^3$ n'est apparu. Les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont regroupés dans le tableau II.10.

Tableau II.10: Les résultats des Affinements.

Affinement en F^2	176 paramètres
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0479P)^2 + 1.2007P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.169$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
$S = 1.05$	$\Delta\rho_{\max} = 0.20 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
2450 réflexions indépendantes	$\Delta\rho_{\min} = -0.20 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
1469 réflexions $I > 2 \sigma(I)$	

Les coordonnées fractionnaires de tous les atomes de la molécule ainsi que leur facteur d'agitation thermique avec les écarts-types entre parenthèses, les distances intra-atomiques et les angles de liaisons respectivement sont présentés sur l'Annexe III (tableau III1, III2 et III3).

2- Description de la structure et discussion.

La structure moléculaire de $C_{16}H_{12}N_2O$ est représentée à la figure II.7. se présente sous la forme quinonehydrazone. Cette figure montre que la molécule est constituée d'un cycle benzénique lié au premier atome d'azote du chromophore $N=N$ et de deux cycles aromatiques du noyau β -naphtol.

L'autre atome d'azote du chromophore $N=N$ se fixe en position α au noyau naphthalénique.

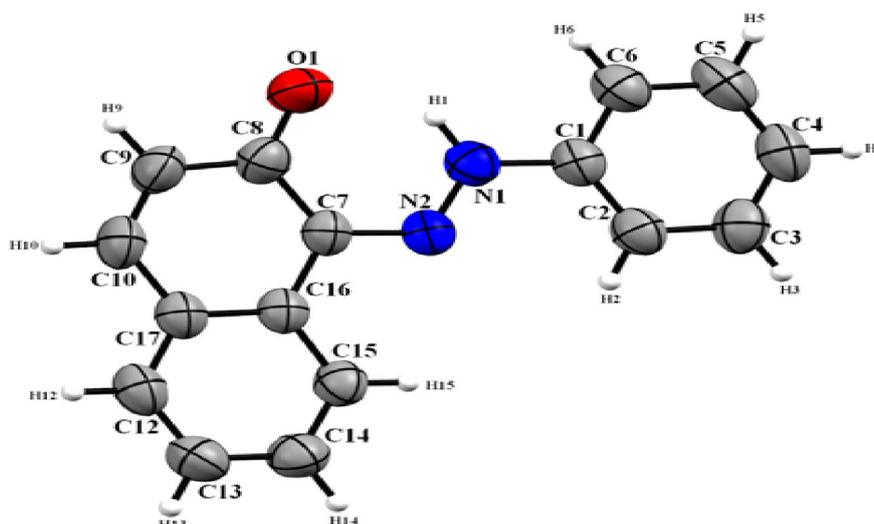


Figure II.7 : Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule $C_{16}H_{12}N_2O$.

Les distances C-C au sein du cycle benzénique dans la molécule varient autour d'une valeur moyenne de 1.378 Å, et les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120°.

Les distances et les valeurs des angles précédents ne sont pas très loin de celles trouvées dans le deuxième cycle du β-naphtol qui sont respectivement de 1.393 Å et 121.02°. Pour le premier cycle du noyau β-naphtol lié à l'atome d'azote il y a quatre liaisons C-C qui sont : [C(7)-C(8), C(7)-C(16), C(8)-C(9), C(10)-C(17)] qui se présentent comme des liaisons « simples » avec une longueur de valeur moyenne de 1.440 Å.

Les distances N(2)-C(7)[1.349 Å], O(1)-C(8) [1.280 Å] correspondant à une double liaison dans la molécule sont un peu plus grandes que la valeur d'une double liaison, mais les distances N(1)-N(2) [1.301(3)Å] qui correspond à une simple liaison sont un peu plus courtes qu'une simple liaison. Ceci est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote, et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaison simples.

Pour la liaison N(1)-C(1)[1.415 Å] qui correspond à une simple liaison, elle est légèrement plus courte qu'une liaison simple N-C isolée, ce rétrécissement provient probablement du caractère électro-attracteur du cycle benzénique [19,23].

Il est à noter que l'angle de torsion -179.84° contribue à la stabilité du composé en lui offrant une configuration « E » [18]. Comme il est observé aussi que l'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène dans ce composé a une valeur de 1.89°. Cette petite déviation implique la planéité de la molécule (**figures II.8 + II.9**).

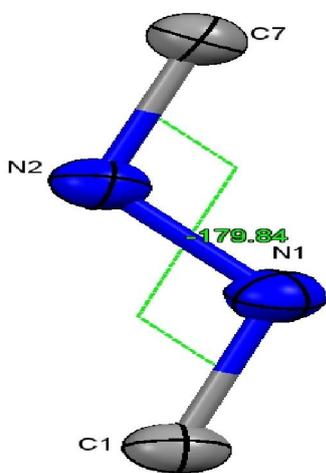


Figure II.8: Configuration E

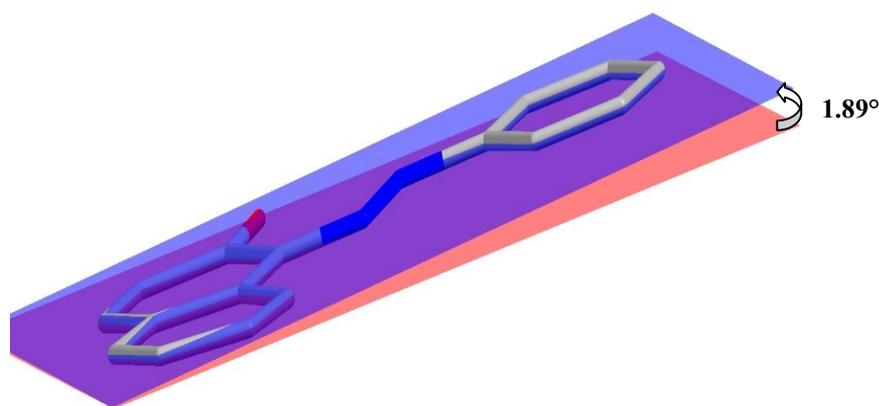


Figure II.9: La planéité de la molécule.

L'analyse systématique des extinctions des réflexions h, k, l a montré que cette structure peut appartenir au groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique. Ce groupe admet un axe 2 selon l'axe $[010]$ et un plan de glissement de type c qui coupe l'axe b à $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$, un centre d'inversion « i » à $(0,0,0) ; (\frac{1}{2},0,0) ; (0,\frac{1}{2},0) ; (0,0,\frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) ; (\frac{1}{4},\frac{1}{4},0) ; (\frac{1}{4},\frac{3}{4},0) ; (\frac{3}{4},\frac{1}{4},0) ; (\frac{3}{4},\frac{3}{4},0) ; (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) ; (\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}) ; (\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) ; (\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}) ; (\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2})$ et un axe 2_1 suivant l'axe $[010]$ engendré par la combinaison d'un plan de glissement du type c et un axe 2 . tel que illustré par la figure II.10. qui suivra :

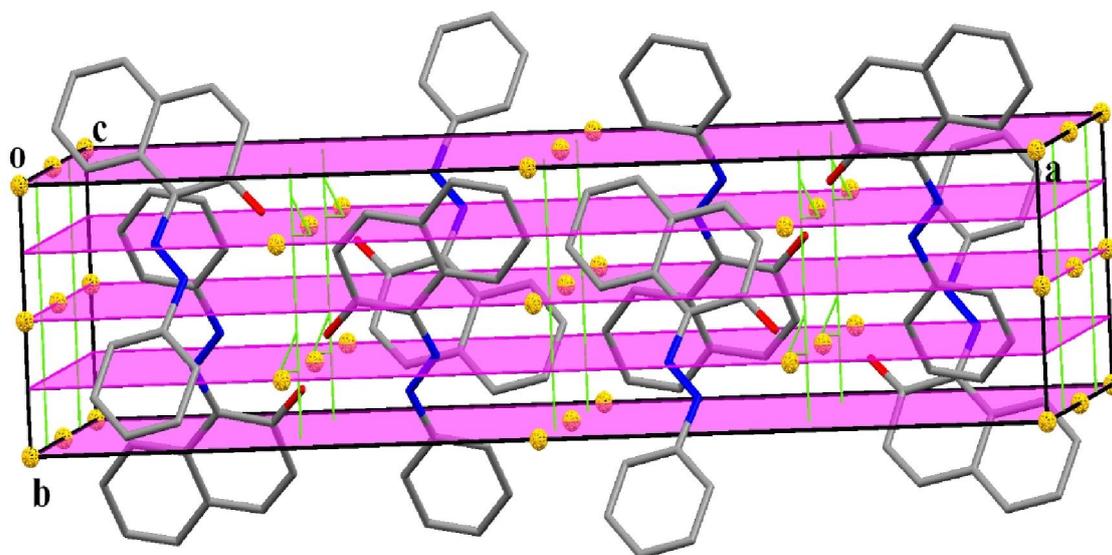


Figure II.10 : Eléments de symétries. [Les axes 2 et les axes hélicoïdaux 2_1 en vert, le plan de glissement du type c en violet et les points jaunes sont des centres d'inversions i]. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté

3- Etude des interactions hydrogène.

➤ Interactions de type $N-H\dots O, C-H\dots O$.

La structure étudiée établit deux liaisons hydrogène. La première correspond à une interaction intramoléculaire relativement modérée de type $N-H\dots O$. La molécule joue un double rôle via cette liaison hydrogène, il est donneur par la liaison covalente $N-H$ et accepteur par l'atome d'oxygène (**Figure II.11**). Et l'autre c'est une interaction intermoléculaire de type $C-H\dots O$, forme un cycle de deux liaisons identiques, suite à l'existence d'un centre d'inversion. On obtient un motif $R_2^2(16)$ [19], qui contient un total de 16 atomes, dont deux donneurs et deux accepteurs (**Figure II.12**). Cette interaction assure la

jonction entre les entités de $C_{16}H_{12}N_2O$ plus proches, et se déployant suivant la direction **a** (Figure II.13). Les valeurs numériques des ces interactions sont consignées dans le tableau II.11.

Tableau II.11: Liaisons hydrogène.

D - H...A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)
$N_1 - H_1 \dots O_1$	0.906	1.81	2.550	137.00
$C_6 - H_6 \dots O_1^i$	0.930	2.708	3.466	139.24

Code de symétrie : (i) : $1/2-x, 1/2-y, -z$

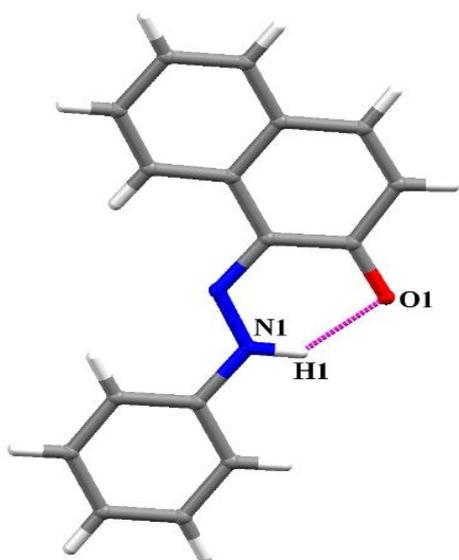


Figure II.11 : Interaction intramoléculaire $N-H \dots O$.

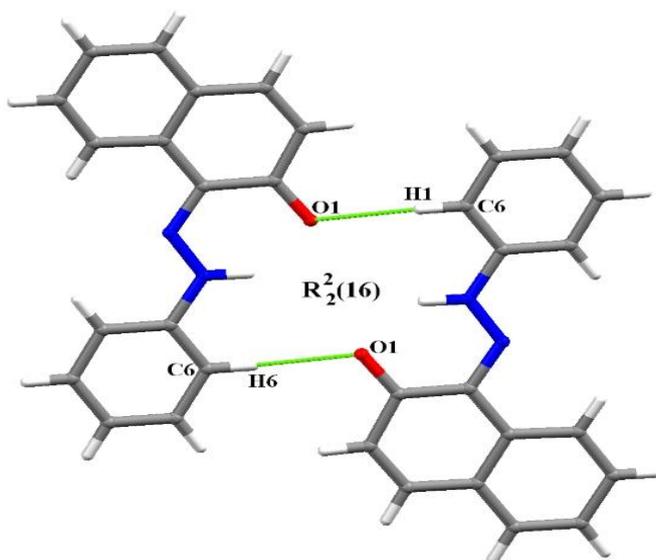


Figure II.12 : Interaction intermoléculaire $C-H \dots O$.

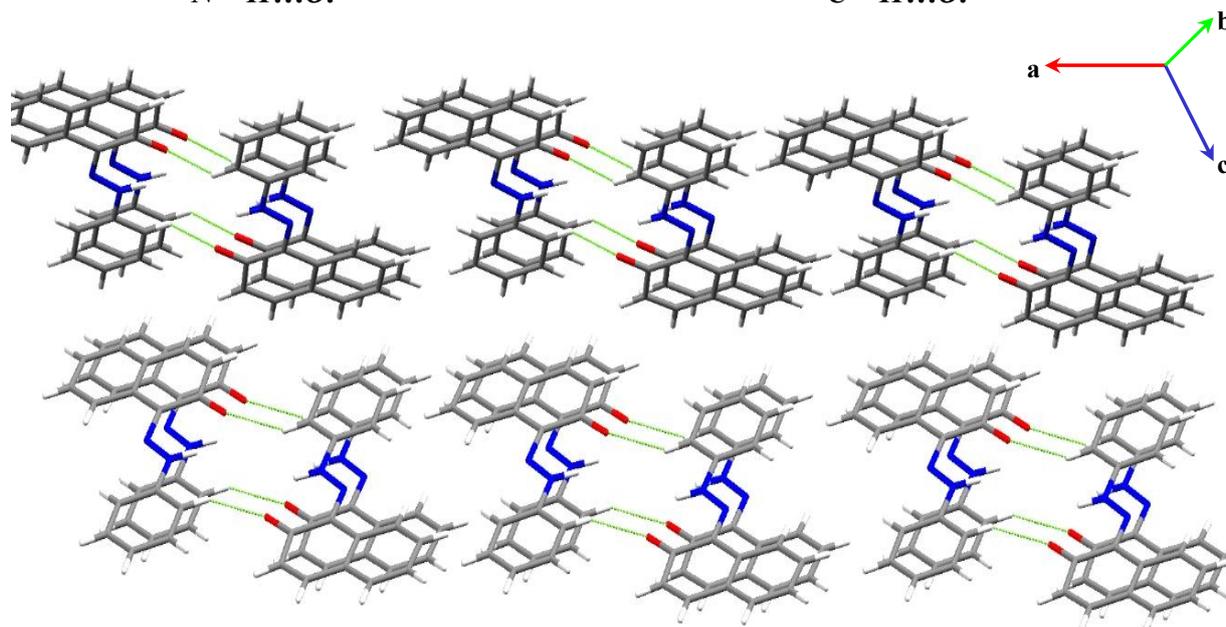


Figure II.13 : Enchaînement bidimensionnel de la molécule l'axe **a**.

➤ **Interactions C-H... π .**

Dans le composé de formule $C_{16}H_{12}N_2O$ qui contient plusieurs cycles comme il a été expliqué auparavant, on a constaté avec les calculs en utilisant le logiciel Platon qu'il ya des interactions de type C-H... π (Tableau II.12.), assurent la jonction entre les dimères le long de l'axe cristallographique c. (Figure II.14).

Tableau II.12: Interactions C-H... π .

X--H(I)	CgI	H...Cg(Å)	X...Cg(Å)	X-H...Cg(°)
C ₄ -H ₄	Cg3 ⁱ	2.77	3.558	145
C ₁₂ -H ₁₂	Cg1 ⁱⁱ	2.88	3.612	142

Code de symétrie : (i) : x,1-y,-1/2+z, (ii) : x,-y,1/2+z.

Cg1 est le centre de gravité du cycle benzénique (C1...C6).

Cg3 est le centre de gravité du cycle benzénique C(12..C17).

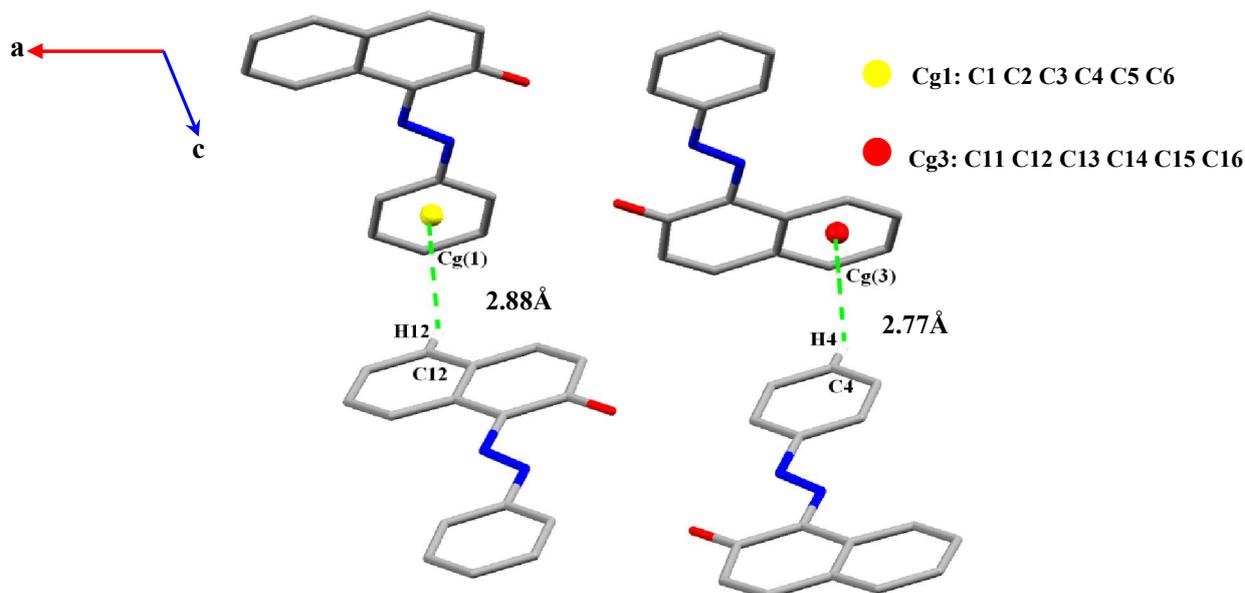


Figure II.14: Interactions de type C-H... π .

4- Les interactions π - π .

Le composé Coll présente des interactions de type π - π qui sont observées entre le cycle benzénique avec le centre de gravité Cg(1) et le cycle de naphthalène dont le centre de gravité Cg(2). La distance entre les deux centres Cg(1)...Cg(2) est de 3.699 Å. (Figure II.15).

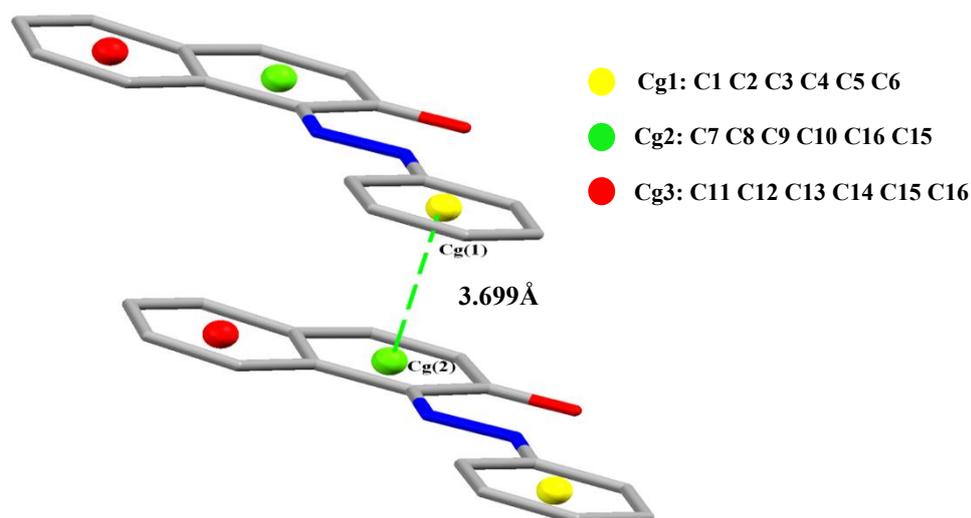


Figure II.15: Les interactions π - π dans la molécule $C_{16}H_{12}N_2O$.

La figure III.16. montre l'enchaînement de différentes interactions dans les trois dimensions, où on constate que la structure est lamellaire et se développe en zigzag le long de l'axe **a** et les molécules sont liées par des liaisons hydrogène intermoléculaires cation-anion C—H...O constituées des dimères, et ces dimères sont connectés entre eux par des interactions de type π - π le long de l'axe **c** formes des couches. Cependant ces couches sont liées entre elles par des interactions de type C-H... π [20].

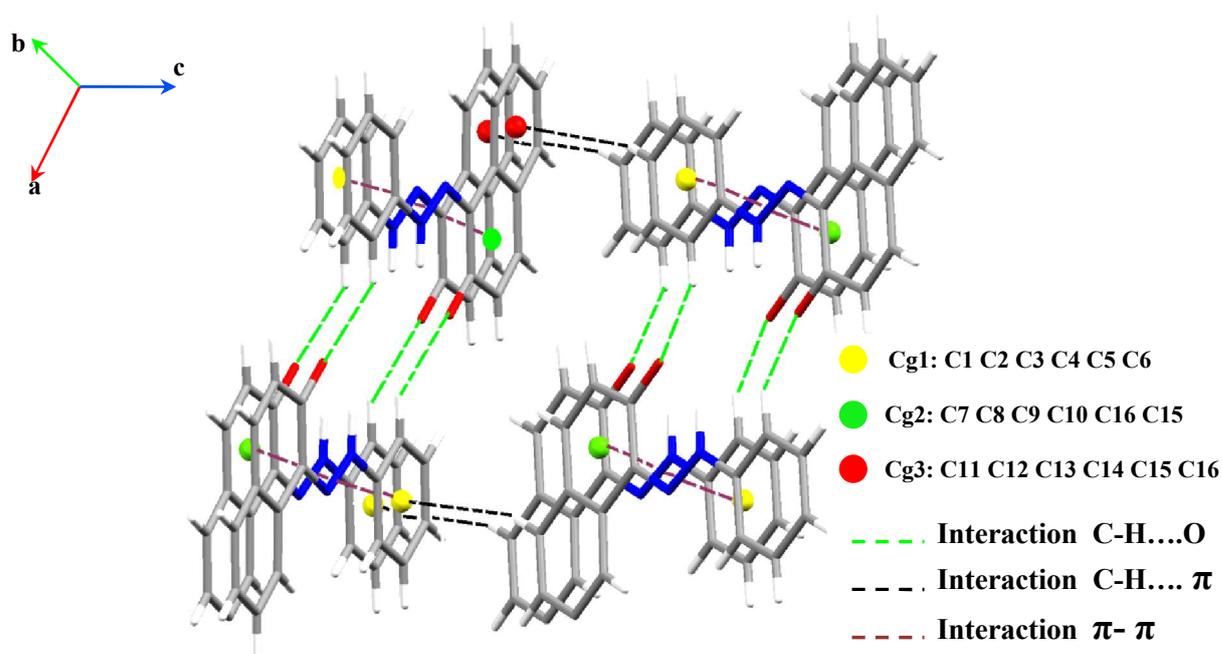


Figure II.16 : Les différentes interactions existantes dans la structure $C_{16}H_{12}N_2O$.

II.2.2- Col₂ [1-((4-methoxyphenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol (C₁₇H₁₄N₂O₂)].

Introduction.

L'étude cristallographique et la détermination structurale du composé Col₂ - 1-((4-methoxyphenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol - a été effectuée sur un cristal rouge sous forme de prisme. Cette étude nous a révélés que l'unité asymétrique de notre produit de formule générale C₁₇H₁₄N₂O₂ cristallise dans groupe d'espace P2₁/c du système monoclinique, avec un volume de 1399.92 Å³ et les paramètres de maille : a = 14.0866 Å, b = 6.0326 Å, c = 17.6198 Å, β = 110.779°

Les valeurs de ces paramètres ainsi que certaines caractéristiques physiques sont reportés dans le tableau II.13.

Tableau II.13: Données cristallographiques.

Formule	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂
Poids moléculaire (g/mol)	278.3
Dimension de la maille	a = 14.0866 (16) Å b = 6.0326 (3) Å β = 110.779 (3)° c = 17.6198 (20) Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
Volume (Å ³)	1399.90 (2)
Z : nombre de motif par maille	4
Densité calculée (g/cm ³)	1.320
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.090
F(000)	584

1- Enregistrement et traitement des intensités diffractées

Après avoir déterminé les paramètres de la maille, l'enregistrement de 2439 intensités diffractées par le monocristal a été réalisé les conditions décrites dans le tableau II.14. Le contrôle de la stabilité du monocristal au cours de l'enregistrement se fait par la mesure périodique des intensités de trois réflexions dites standards.

Tableau II.14: Conditions d'enregistrement.

Température	293(2) °K		
Anticathode	Molybdène		
Rayonnement λ -Mo (Å)	0.71073		
Monochromateur	Graphite		
Mode de balayage	ω -2 θ		
Limite en θ (°)	2.4 à 25.4		
Limite de l'enregistrement	-16 ≤ h ≤ +16	-6 ≤ k ≤ +6	-16 ≤ l ≤ +20
Nombre de réflexions total	2439		

2- Résolution de la structure.

Les atomes de carbone, azote et d'oxygène ont été localisés par les méthodes directes grâce au programme SHELXS-2013. Les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique en imposant les distances et les agitations thermiques isotropes en fonction de l'atome porteur : C-H(aromatique) = 0.93 Å, C-H(méthyle) = 0.96 Å et N-H = 0.87 Å tel que Uiso(H) = 1.2Ueq (X), (X = C, N), et Uiso(H) = 1.5Ueq(O). Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion de ceux d'hydrogène. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau II.15.

Sur l'annexe VI. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés dans le tableau VI.1. Le tableau VI.2 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison. Les liaisons hydrogène possible sont consignées dans le tableau VI.3.

Tableau II.15: Les résultats des Affinements

Affinement en F^2	196 paramètres
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.087$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.048P)^2 + 2.367P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.226$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 4.589$
S = 1.16	$\Delta\rho_{\max} = 0.26 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
2323 réflexions indépendantes	$\Delta\rho_{\min} = -0.25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
1604 réflexions $I > 2\sigma(I)$	

3- Description de la structure.

L'unité asymétrique du composé synthétisé 1-((4-methoxyphenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol (Figure II.17) est représentée sous sa forme quinonehydrazone et la molécule a une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O dans le cristal.

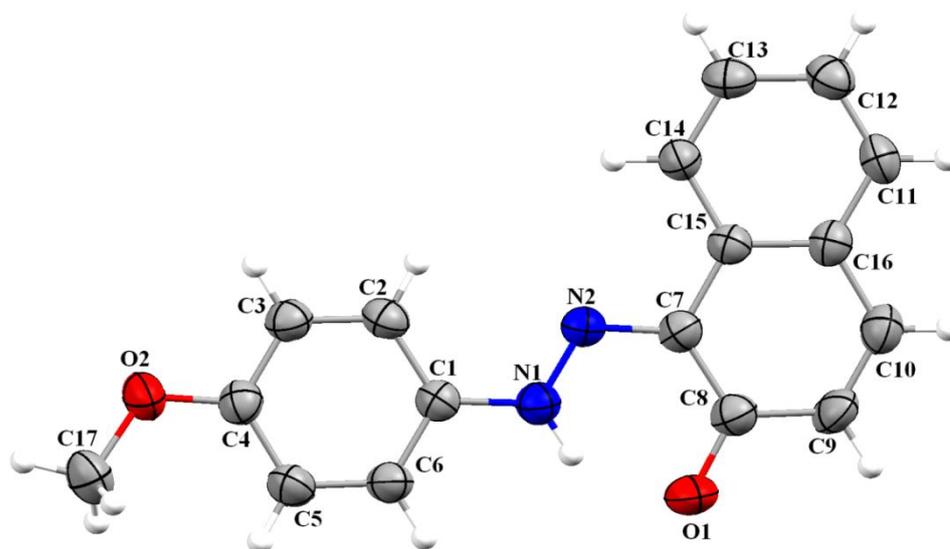


Figure II.17: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

Cette figure montre que la molécule est constituée d'un cycle benzénique et deux cycles aromatiques du noyau β -naphthol liés entre eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote. Le groupe azo adopte une configuration E par rapport au pont N=N- (**Figure II.18**). L'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène dans ce composé a une valeur de 5.37° , Cette déviation implique la non planéité de la molécule (**Figure II.19**).

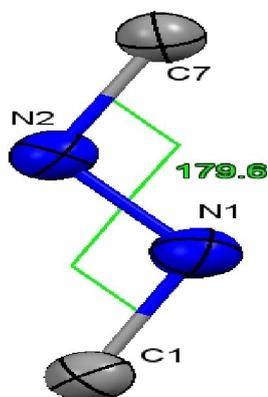


Figure II.18: Configuration E

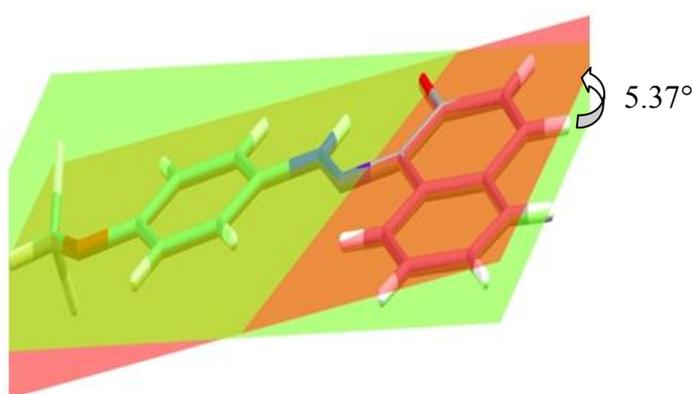


Figure II.19 : Angle entre les cycles.

4- Interactions hydrogène dans la structure.

➤ Interactions de type N-H...O, C-H...O.

Dans le cristal du composé Col₂, les molécules possèdent deux liaisons hydrogène ; intramoléculaire N-H...O et intermoléculaire C-H...O (**Figure II.20**). Les longueurs de ces interactions apparaissent dans le tableau II.16.

Tableau II.16: Liaison hydrogène

D-H...A	D-H	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N ₁ -H ₂ ...O ₁	0.8600	1.780 (10)	2.519 (7)	142.00 (10)
C ₅ -H ₅ ...O ₁ ⁱ	0.9300	2.530	3.525	135.00

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

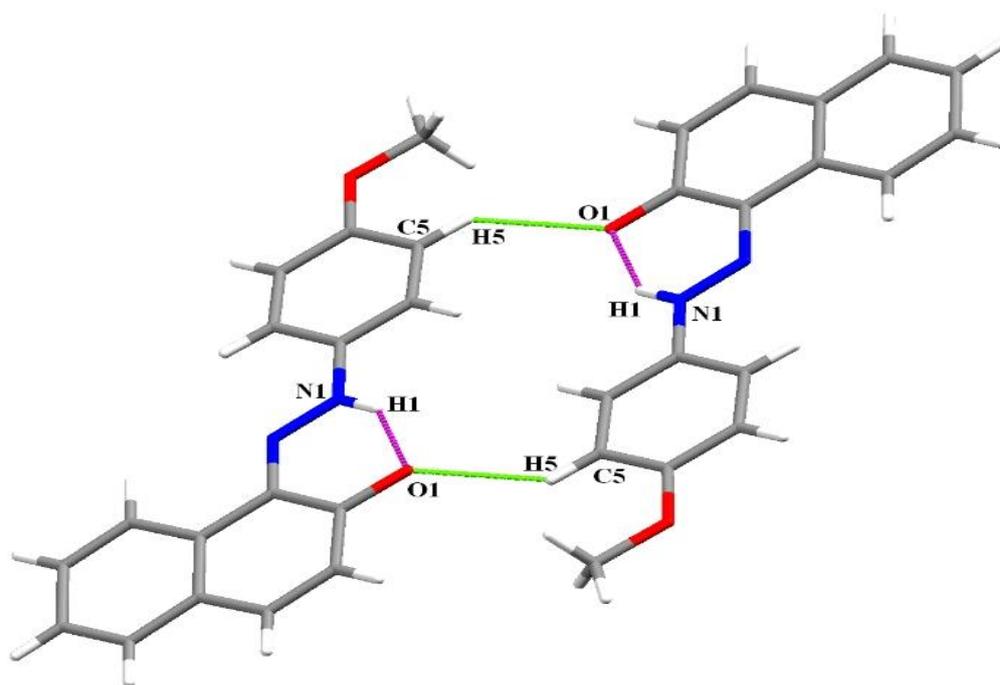


Figure II.20: Liaisons hydrogène de type N-H...O, C-H...O.

Ces molécules, sont interconnectés par de faibles liaisons hydrogènes suivant l'axe **a** formant ainsi des couches le long de l'axe **b** où la distance inter couche est de 13.125 Å selon l'axe **c** (**Figure II.21**) [21].

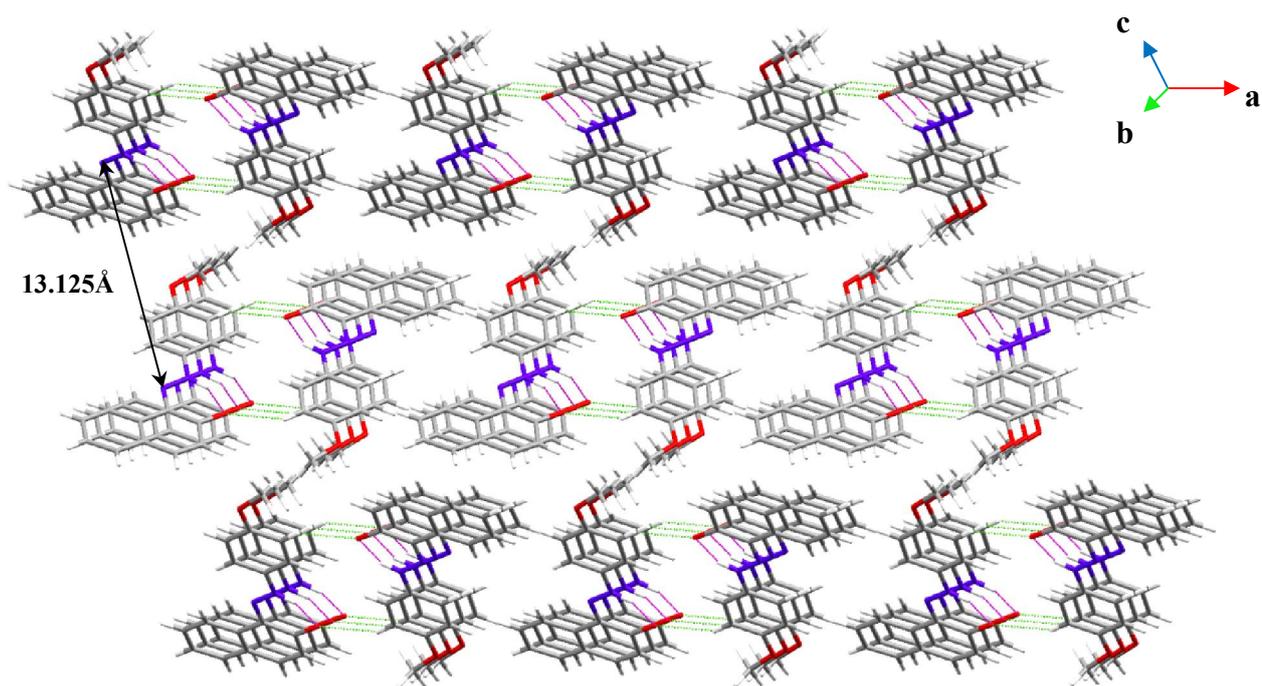


Figure II.21: Représentation Mercury des couches du composé $C_{17}H_{14}N_2O_2$

➤ **Interactions C-H... π .**

Dans le cristal, les entités $C_{17}H_{14}N_2O_2$ s'alternent en parallèle le long de l'axe **c** par les interactions **C-H... π** entre les molécules adjacentes avec la distance la plus étroite entre le centre de gravité et l'atome hydrogène [Cg...H : 2.71 Å] (Figure II.22).

Tableau II.17: interactions C-H... π

X-H(I)	CgI	H...Cg(Å)	X...Cg(Å)	X-H...Cg(°)
C ₁₁ -H ₁₁	Cg3 ⁱ	2.71	3.478	140

Code de symétrie : (i) : 1-X,-1/2+Y,1/2-Z

Cg3 est le centre de gravité du cycle benzénique (C11...C16).

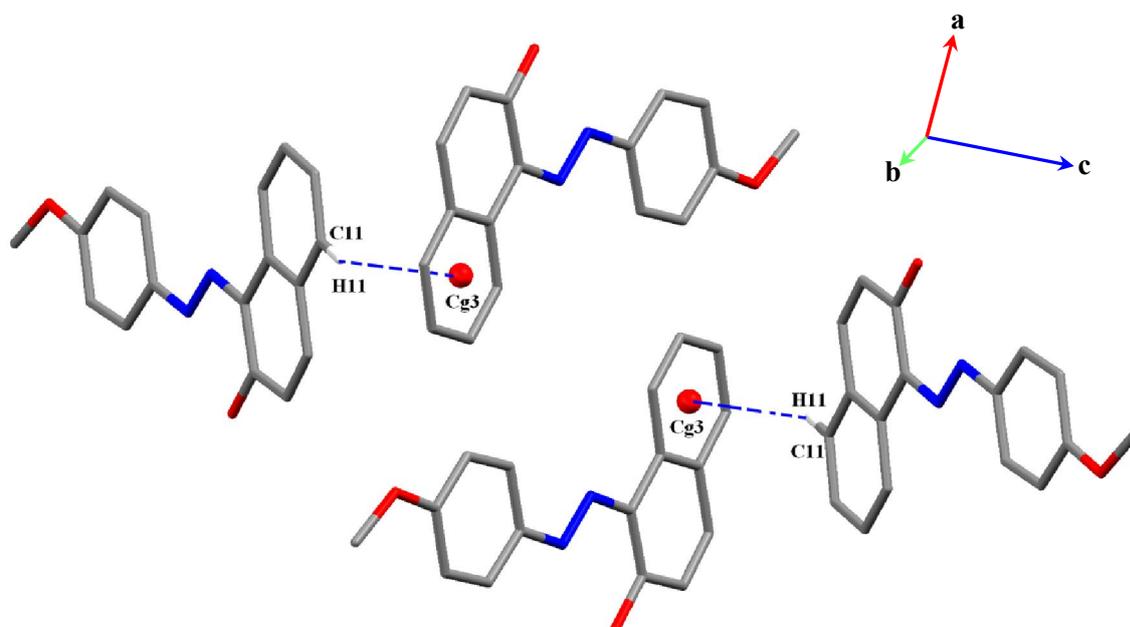


Figure II.22: Interactions de type C-H... π dans la structure $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

5- Les interactions π - π .

les molécules sont empilées au long de l'axe **b** par les interactions π - π entre les molécules adjacentes avec l'approche la plus étroite entre les centres de gravité des cycles aromatiques [distance Cg--Cg: 3,698 Å] (Figure II.23).

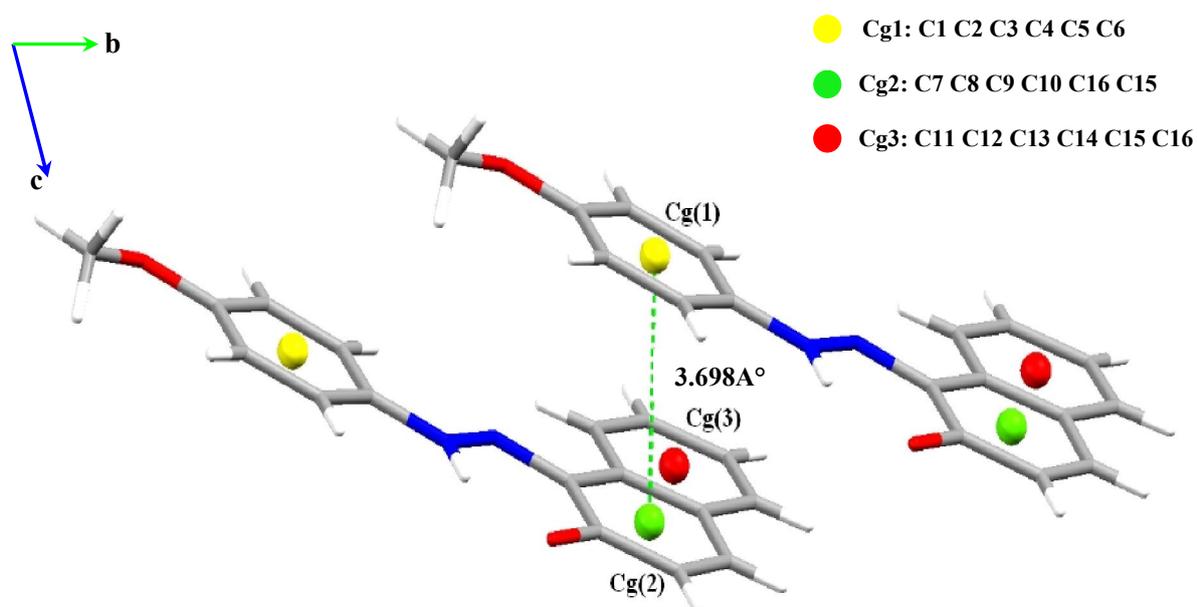


Figure II.23: Les interactions π - π dans la structure $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

L'édifice cristallin de la structure du composé 1-((4-methoxyphenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol est caractérisé par un enchaînement ordonné des entités $C_{17}H_{14}N_2O_2$. L'empilement moléculaire dans le cristal montre que les molécules s'enchainent en zigzag le long de l'axe **a**. (**Figure II.24**).

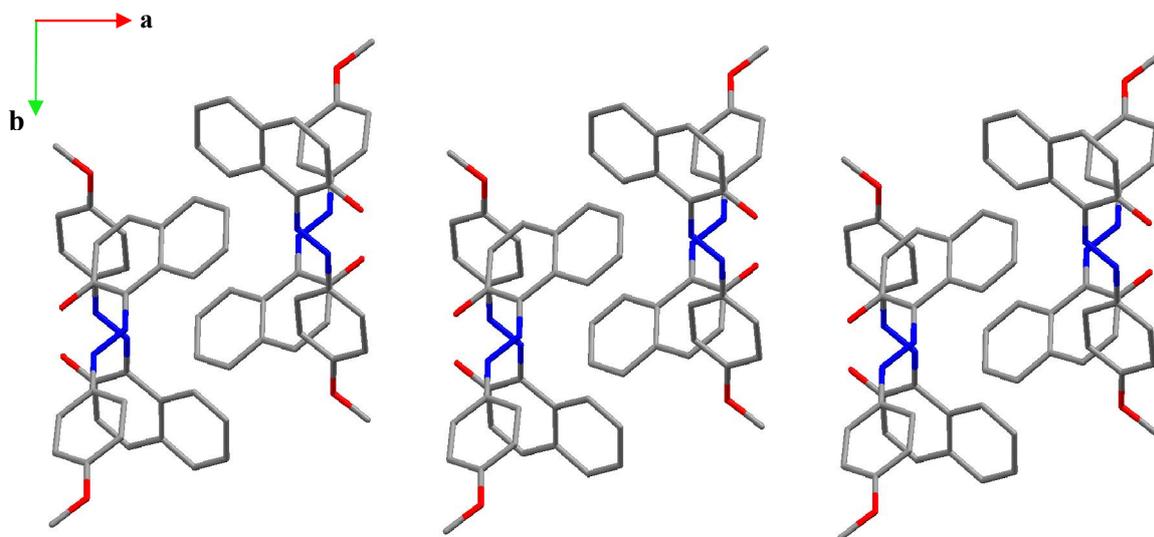


Figure II. 24 : Enchaînement de la structure selon le plan (a b).

II.2.3- Col₃ [1-((3-chlorophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol (C₁₆H₁₁ClN₂O)].

Le colorant résultant C₁₆H₁₁ClN₂O est dissout dans le pentane puis laissés recristalliser à l'air libre. Après quelques jours d'évaporation lente à la température ambiante des cristaux rouges sous forme de tiges se sont formés.

1- Enregistrement des intensités.

L'enregistrement de données a été réalisé sur un diffractomètre à quatre à détecteur bidimensionnel Nonius Kappa CCD dans un domaine angulaire allant de 3.1 - 25.3° en θ sur un monocristal de dimensions (0.09 x 0.04 x 0.02) mm³.

L'acquisition de données a été réalisée par l'intermédiaire du programme COLLECT. La mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SCALEPACK. Le programme DENZO a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction et le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écarts-types et cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique.

Une correction d'absorption semi empirique, MULTISCAN a été appliquée afin d'améliorer la qualité de données de diffraction. Sur les 4488 réflexions enregistrées dans le domaine (h : -19 → 19 / k : -6 → 6 / l : -18 → 18), 1289 avec $I > 2 \sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution structurale.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau II.18.et II.19.:

Tableau II.18: Données cristallographiques.

Formule	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₂ O
Poids moléculaire (g/mol)	282.72
Dimension de la maille	a = 16.340 (2) Å b = 5.766 (4) Å β = 113.604 (4) c = 15.632 (2) Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Volume (Å ³)	1349.7 (3)
Z : nombre de motif par maille	4
Densité calculée (g/cm ³)	1.391
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.28
F(000)	584

Tableau II.19: Conditions d'enregistrement.

Température	293(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement λ-Mo (Å)	0.71073
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω-2θ
Limite en θ (°)	3.1 à 25.3
Limite de l'enregistrement	-19 ≤ h ≤ +19 -6 ≤ k ≤ +6 -18 ≤ l ≤ +18
Nombre de réflexions total	4488

2- Résolution de la structure.

La structure cristalline de ce colorant a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX à l'aide de programme SIR grâce auxquels on a pu positionné tout les atomes de la structure (C, Cl, N, O). Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de calculs de cartes Fourier différence, au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97, ensuite ils ont été placés par calcul géométrique

(avec C—H=0.93 Å et N—H=0.94 Å) et leur facteur d'agitation thermique a été définie comme isotrope tel que $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(X)$, X étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène. En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité suivants (**Tableau II.20**) : R = 5.9 % et $R_w = 18.5\%$ avec un GOF de 1.01.

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, distances inter atomique et angles de liaisons sont consignés en annexe V (tableau V1, V2 et V3)

A ce stade de l'affinement une valeur assez importante de la densité résiduelle a été trouvée dans le fourrier différence résiduelle ($\Delta\rho_{max} = 0.31 \text{ e.Å}^{-3}$).

Tableau II.20: Les résultats des Affinements.

Affinement en F^2	171 paramètres
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.059$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0479P)^2 + 1.2007P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.185$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$
S = 1.01	$\Delta\rho_{max} = 0.31 \text{ e Å}^{-3}$
2418 réflexions indépendantes 1289 réflexions $I > 2 \sigma(I)$	$\Delta\rho_{min} = -0.28 \text{ e Å}^{-3}$

3- Description de la structure :

Le 1-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol est un colorant azoïque de formule $C_{16}H_{11}ClN_2O$. Il contient d'un cycle benzénique et deux cycles aromatiques du noyau β -naphtol ; liées entre eux par un pont du groupement fonctionnel azo (- N=N -) (**Figure II.25**).

Au sein de cette unité asymétrique les distances C - C du cycle benzénique lié à l'atome d'azote N_1 varient autour d'une valeur de 1,381 jusqu'à 1,393 Å. Les angles formés par les différents atomes de carbone du même cycle C-C-C varient autour de la valeur de 119,03 jusqu'à 120,24°.

Les distances et les valeurs des angles précédentes ne sont pas très loin de celles trouvées dans le deuxième cycle du β -naphtol qui sont respectivement de 1.390 Å et 120.90°.

Pour le premier cycle du noyau β -naphtol lié à l'atome d'azote il y a quatre liaisons C- C qui sont : [C(7)-C(8), C(7)-C(12), C(8)-C(9), C(10)-C(11)] qui se présentent comme des liaisons « simples » avec une longueur de valeur moyenne de 1.440 Å.

Les distances N(2)-C(7)[1.352 Å], O(1)-C(8) [1.266 Å] correspondant à une double liaison dans la molécule sont un peu plus grandes que la valeur d'une double liaison, mais les distances N(1)-N(2) [1.293(3)Å] qui correspond à une simple liaison sont un peu plus courtes qu'une simple liaison. Ceci est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote, et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaison simples.

Pour la liaison N(1)-C(1)[1.400 Å] qui correspond à une simple liaison, elle est légèrement plus courte qu'une liaison simple N-C isolée, ce rétrécissement provient probablement du caractère électro-attracteur du cycle benzénique.

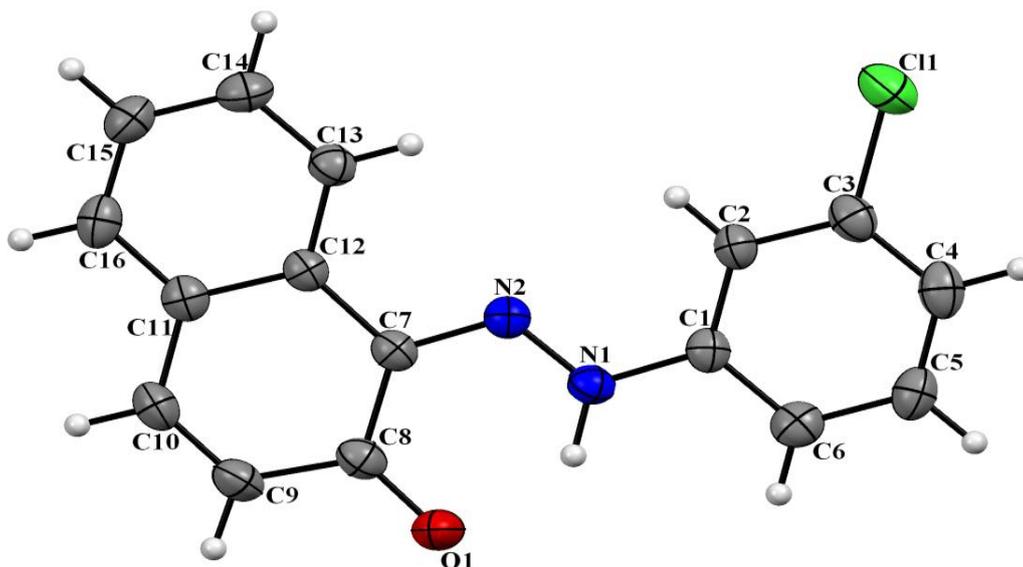


Figure II.25: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule $C_{16}H_{11}ClN_2O$.

La liaison calculée entre les deux plans qui forment notre structure est égale à $-179,32^\circ$. Ceci prouve la configuration E ou que notre composé de formule brute ($C_{16}H_{11}ClN_2O$) a été recristallisé sous la forme trans (**Figure II.26**).

La figure II.27. montre que l'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène a une valeur de 1.55° . Cette petite déviation implique la planéité des molécules.

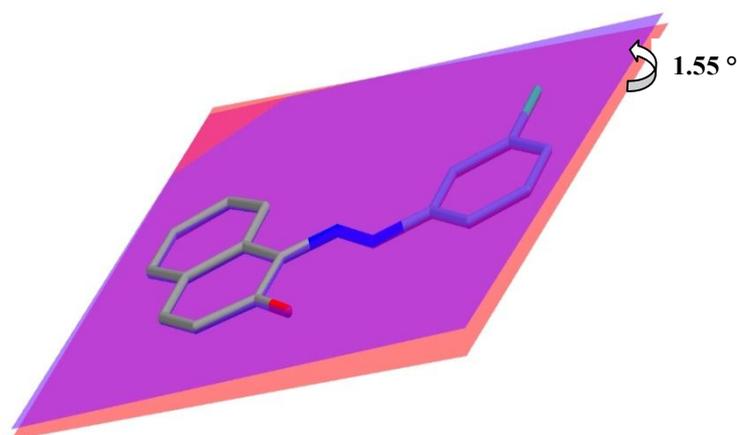
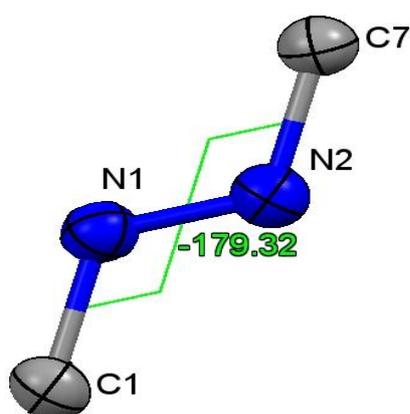


Figure II.26: Configuration E du composé.

Figure II.27: La planéité de la molécule.

4- Etude des interactions hydrogène.

➤ Interactions de type N-H...O, C-H...O.

Le Platon montre que notre composé dans la figure II.28. présente deux liaisons hydrogène, une liaison intramoléculaire N-H...O et qui est la plus forte forme une chaîne finie de liaison hydrogène avec une organisation de type S(6) [22]. Et une autre intermoléculaire de type C-H...O mis en jeu entre l'atome d'hydrogène H6 et l'atome d'oxygène O1 et donne naissance à des cycles $R_2^2(8)$ (**Tableau II.21**).

Tableau II.21: Liaisons hydrogène.

D - H...A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)
N ₁ - H ₁ ... O ₁	0.938	1.817	2.564	134.60
C ₆ - H ₆ ... O ₁ ⁱ	0.930	2.659	3.418	139.22

Code de symétrie : (i) : 1-x, -y, 1-z.

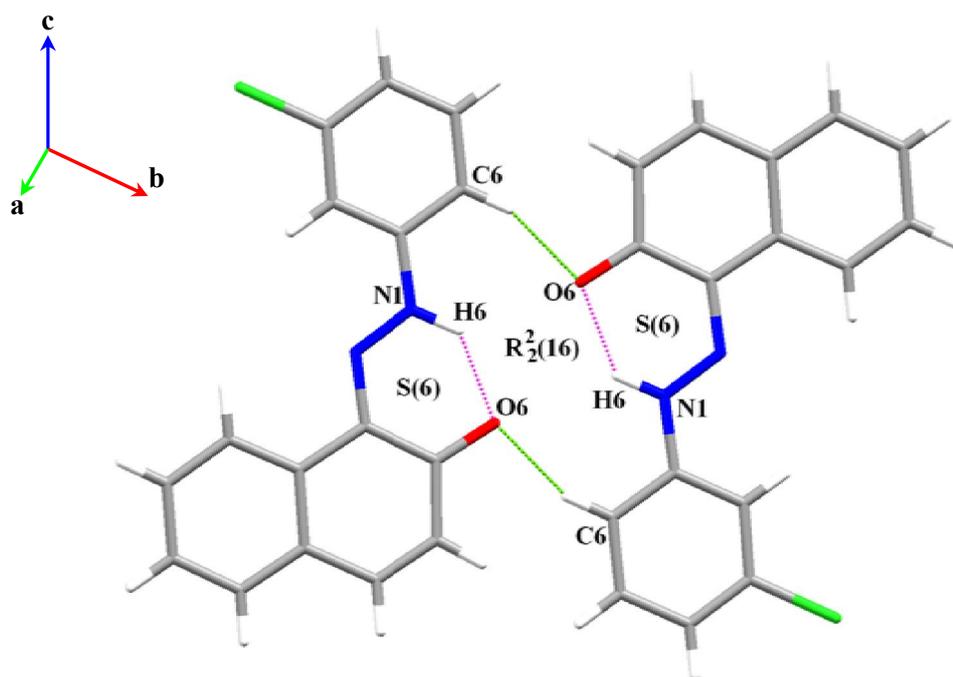


Figure II.28: Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type N-H...O, C-H...O.

➤ Interactions C-H... π .

Dans notre la structure $C_{16}H_{11}N_2OCl$, on a constaté avec l'aide du Platon qu'il ya des interactions de type C-H... π (Tableau II.22), assurent la jonction entre les dimères le long de l'axe cristallographique c. (Figure II.29).

Tableau II.22 : Interactions C-H... π .

X-H(I)	CgI	H...Cg(Å)	X...Cg(Å)	X-H...Cg(°)
$C_{16}-H_{16}$	$Cg1^i$	2.88	3.673	144
C_4-H_4	$Cg3^{ii}$	2.83	3.614	142

Code de symétrie : (i) : $x, 1/2-y, -1/2+z$, (ii) : $x, 1/2-y, -1/2+z$.

Cg1 est le centre de gravité du cycle benzénique (C1...C6).

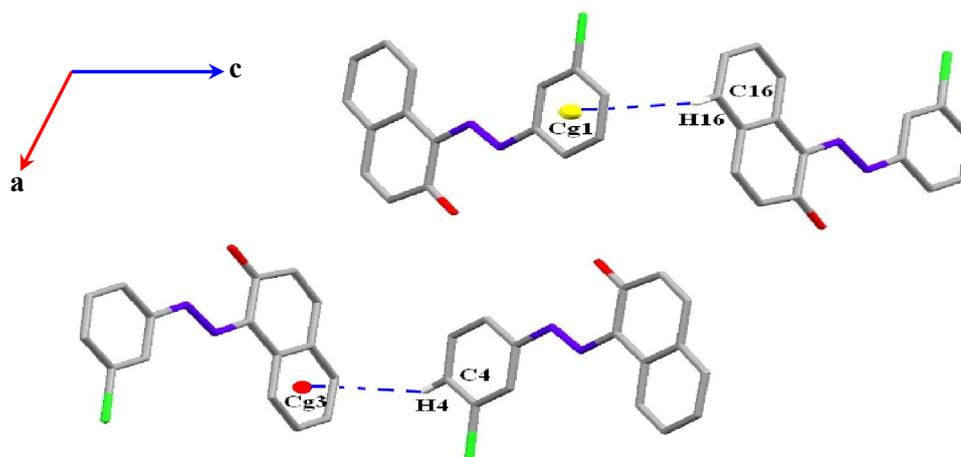


Figure II.29: Interactions de type C-H... π .

5- Les interactions π - π .

L'interaction la plus courte entre deux centres de gravité est observée avec Cg1 et Cg2 avec une distance de 3.765 Å [23], Cette interaction est représentée sur la figure II.30.

Tableau II.23 : Interactions π - π .

CgI	CgJ	CgI... CgJ(Å)	Angle dièdre(°)	Distance inter plan(Å)	Slippage
Cg1	Cg2 ⁱ	3.765	0.88	3.3557	3.3737

Code de symétrie : (i) : X,-1+Y,Z.

Cg1 est le centre de gravité du cycle benzénique (C1...C6).

Cg2 est le centre de gravité du cycle benzénique (C7...C12)

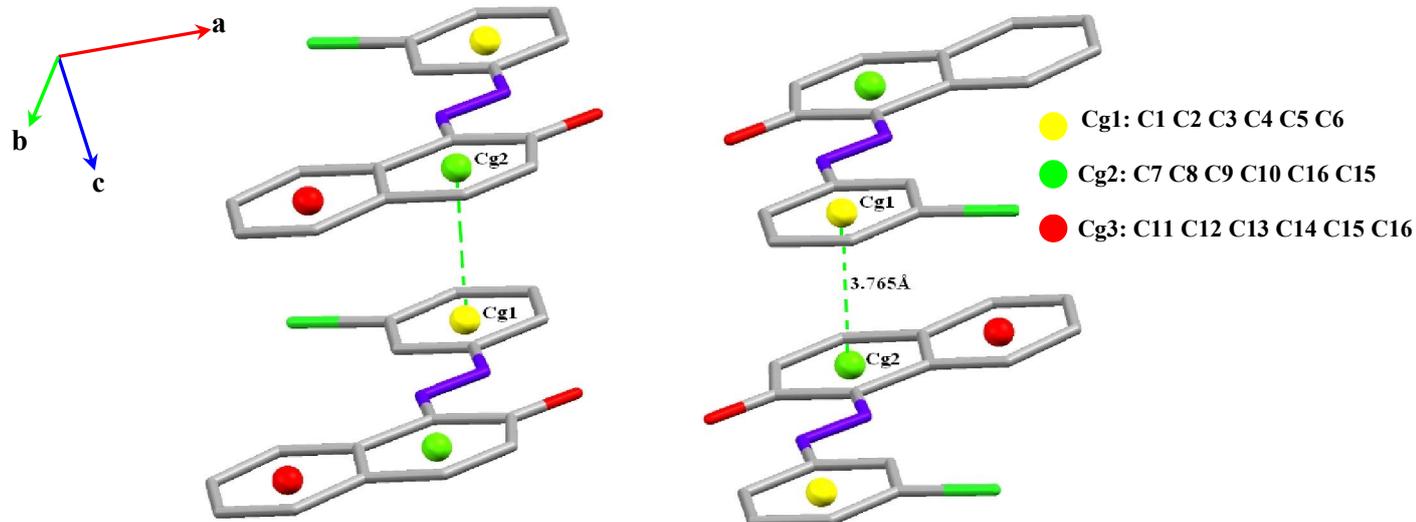


Figure II.30: Interactions de type π - π dans la molécule $C_{16}H_{11}ClN_2O$.

II.2.4- Col4 [4-((2-hydroxy naphthalen-1-yl) diazenyl)benzenesulfonamide(C₁₆H₁₃N₃O₃S)].

1- Enregistrement des intensités.

Des cristaux rouges sous forme d'aiguilles, stable à l'air, ont été obtenus par recristallisation dans un solvant de chloroforme.

La collection des données a été menée sur un cristal de couleur rouge et de dimension (0.08 x 0.02 x 0.02) mm³. 3577 réflexions vérifiant la condition $I/\sigma(I) \geq 2$ ont été retenues pour le calcul de la structure (Tableau II.24 et II.25).

Tableau II.24: Données cristallographiques.

Formule	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃ S
Poids moléculaire (g/mol)	2618.08
Dimension de la maille	a = 26.289 (5) Å b = 15.132 (5) Å β = 95.179 (5) ° c = 7.403 (5) Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
Volume (Å ³)	2933 (2)
Z : nombre de motif par maille	8
Densité calculée (g/cm ³)	1.483
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.24
F(000)	1360

Tableau II.25: Conditions d'enregistrement.

Température	293(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement λ-Mo (Å)	0.71073
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω-2θ
Limite en θ (°)	3.1 à 25.4
Limite de l'enregistrement	-31 ≤ h ≤ +31 -18 ≤ k ≤ +15 -8 ≤ l ≤ +8
Nombre de réflexions total	8680

2- Résolution de la structure.

L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX. La structure a initialement été résolue dans le groupe d'espace $P2_1/a$ puis dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de maille indiqués dans le tableau II.18. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont mentionnés sur l'annexe VI (tableau VII, VI2 et VI3).

Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone aux cycles aromatiques et à la fonction amine ont été placés par calcul géométrique, C-H = 0.93 Å, N-H = 0.86 Å, tel que $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ et $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(N)$. L'affinement final de la structure est réalisé par la méthode des moindres carrées à l'aide du programme SHLXL 2013.

Après la correction de l'absorption, en considérant les facteurs d'agitation thermiques isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs de fiabilité non pondéré $R = 0.049$ et pondéré $R_w = 0.124$ avec une estimée de la variance de 1.06 (**Tableau II.26**). Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3, Platon et Mercury.

Tableau II.26: Les résultats des Affinements.

Affinement en F^2	415 paramètres
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0479P)^2 + 1.2007P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.124$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$
$S = 1.06$	$\Delta\rho_{max} = 0.23 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
5356 réflexions indépendantes 3577 réflexions $I > 2\sigma(I)$	$\Delta\rho_{min} = -0.34 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

3- Description de la structure.

Il s'agit du 4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl) benzenesulfonamide dont la figure II.31. est présentée ci-dessous. L'unité asymétrique du composé est constituée des deux molécules considérées A et B de formules brutes respectives $C_{16}H_{13}N_3O_3S$ (état monomère) et $C_{32}H_{26}N_6O_6S_2$ (dimère) reliées par des interactions interatomiques. Elles se présentent sous la forme quinonehydrazone.

Chacune des deux molécules est constituée d'un cycle benzénique lié au premier atome d'azote du chromophore N=N et de deux cycles aromatiques du noyau β -naphtol.

L'autre atome d'azote du chromophore N=N se fixe en position α au noyau naphthalénique.

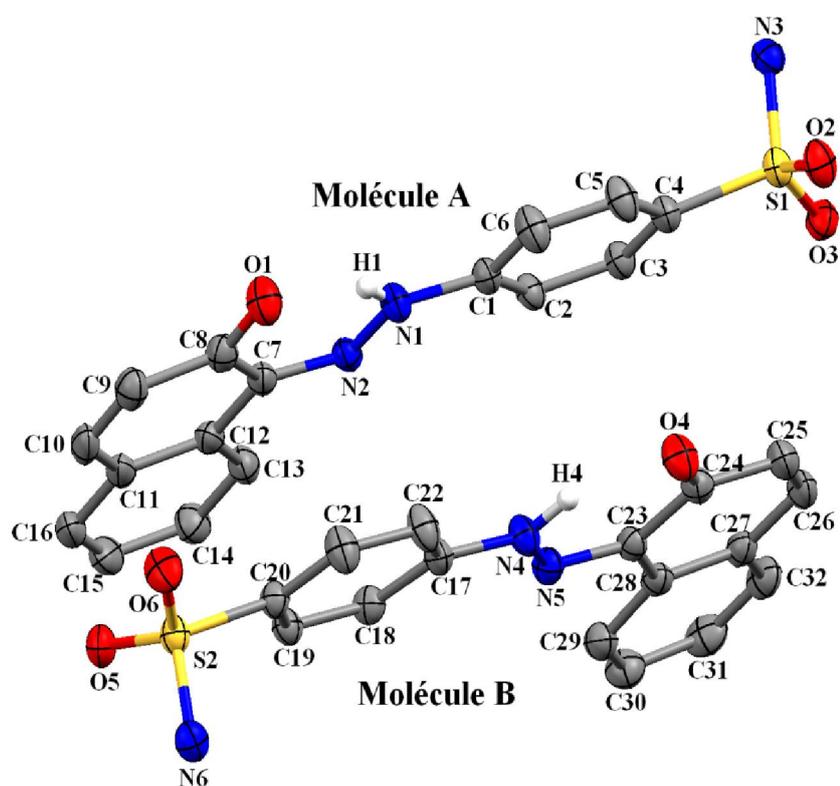


Figure II.31 : *Vue en perspective de l'unité asymétrique de la structure $C_{32}H_{26}N_6O_6S_2$. (pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés)*

La molécule représentée sur la figure II.32. est pratiquement plane, l'angle formé entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène étant de 6.37° dans la première molécule contre près de 7.05° dans la deuxième. Le groupe azo adopte une configuration E par rapport au pont -N=N- et chacune des

molécules a une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O dans le cristal (Figure II.33).

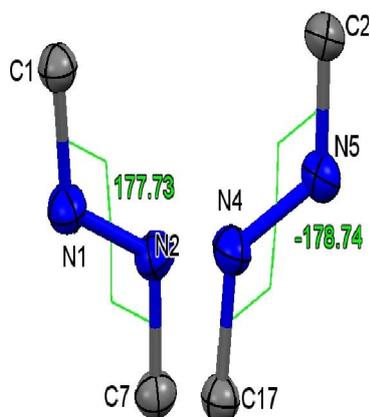


Figure II.32: Configuration E

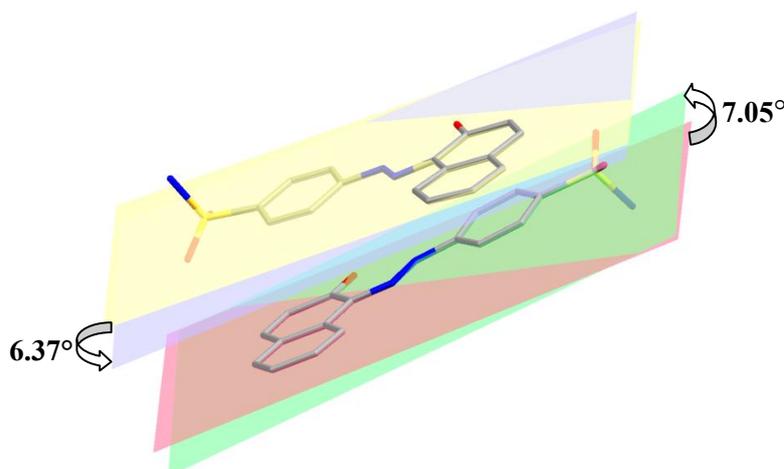


Figure II.33: L'écart entre les cycles

4- Etude des interactions hydrogène.

L'étude détaillée des liaisons hydrogène du notre composé mis en évidence l'existence des différents types d'interactions intra et intermoléculaires via des ponts hydrogène N-H...O. (Figure II.34).

Les atomes d'hydrogène du groupe amine N1, N4, N3 et N6 sont engagés dans des liaisons hydrogène où les atomes d'hydrogène H1, H4, H33, H34, H35 et H36 sont liés par covalence à l'atome d'azote avec des distance de 0.88, 0.92, 0.89, 0.89, 0.93 et 0.90 Å respectivement; et forment des chaînes infinies de liaisons hydrogène avec les atomes d'Oxygène O1, O4, O2, O3, O5 et O6 (Tableau II.27) [24].

Tableau II.27: Liaisons hydrogène.

D - H...A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)
N1 H1 O1	0.906	1.81	2.550	137.00
N4 H4 O4	0.930	2.708	3.466	139.24
N3 H33 O2 ⁱⁱ	0.894	2.185	3.073	171.60
N3 H34 O3 ^{iv}	0.893	2.233	3.023	147.40
N6 H35 O5 ^v	0.936	2.090	2.993	161.82
N6 H36 O6 ⁱⁱⁱ	0.937	2.111	3.008	178.70

Code de symétrie : (ii): $x, -y+1/2, z+1/2$; (iii): $x, -y+1/2, z-1/2$; (iv): $-x+1, -y, -z+1$; (v): $-x+2, -y, -z+1$.

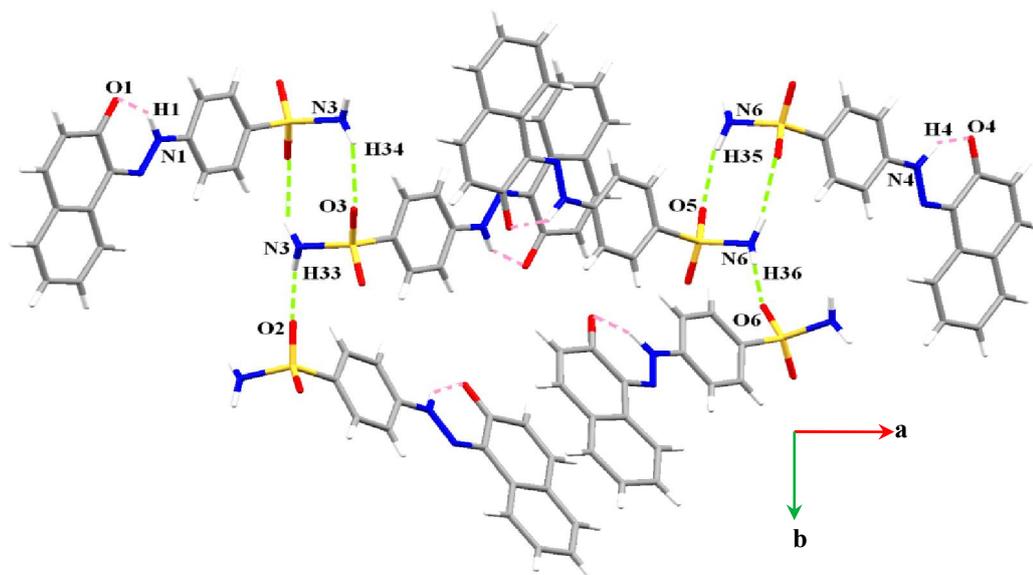


Figure II.34: Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type N-H...O.

Les liaisons notées (N3-H34...O3^{iv}) et (N6—H35...O5^v) forment des cycles de deux liaisons identiques avec un motif noté $R_2^2(8)$ [22], qui contient au total 8 atomes dont deux donneurs et deux accepteurs. Cependant la combinaison des liaisons (N3—H33...O2ⁱⁱ; N3—H34...O3^{iv}) et (N6—H35...O5^v; N6—H36...O6ⁱⁱⁱ) donne naissance à des cycles $R_7^6(20)$ (Figure II.35).

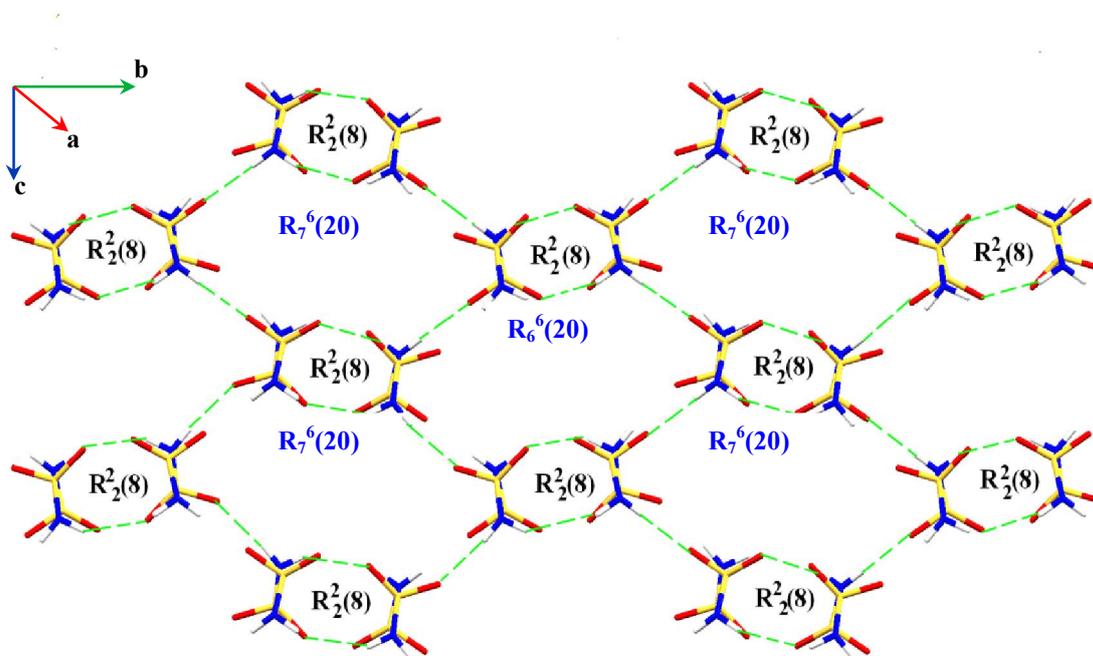


Figure II.35: Les cycles $R_2^2(8)$ et $R_7^6(20)$.

5- Les interactions π - π .

On constate que chaque entité isolée de $C_{16}H_{13}N_3O_3S$ est connectée à une autre adjacente via ces interactions π - π , ces interactions reliant les atomes de carbone des cycles benzéniques (C1...C6 ; C23...C28) et (C17...C22 ; C17...C22) avec une distance centre à centre de 3.546 et 3.4279Å. Une distance de 3.382Å est observée entre le groupement (C24-O8) et le cycle benzène (Cg1) [25]. Ces interactions assurent la jonction entre les dimères le long de l'axe cristallographique c (Figure II.36).

Tableau II.28 : Interactions π - π .

CgI	CgJ	CgI... CgJ(Å)	Angle dièdre(°)	Distance inter plan(Å)	Slippage(Å)
Cg1	Cg6 ⁱ	3.775	1.7078	3.5460	3.3586
Cg2	Cg5 ⁱⁱ	3.764	7.4319	3.4279	3.4933

Code de symétrie : (i): $x, 1/2-y, -1/2+z$; (ii): $x, 1/2-y, 1/2+z$.

Cg1 est le centre de gravité du cycle benzénique (C1...C6).

Cg2 est le centre de gravité du cycle benzénique (C7...C12)

Cg5 est le centre de gravité du cycle benzénique (C17...C22)

Cg6 est le centre de gravité du cycle benzénique (C23...C28).

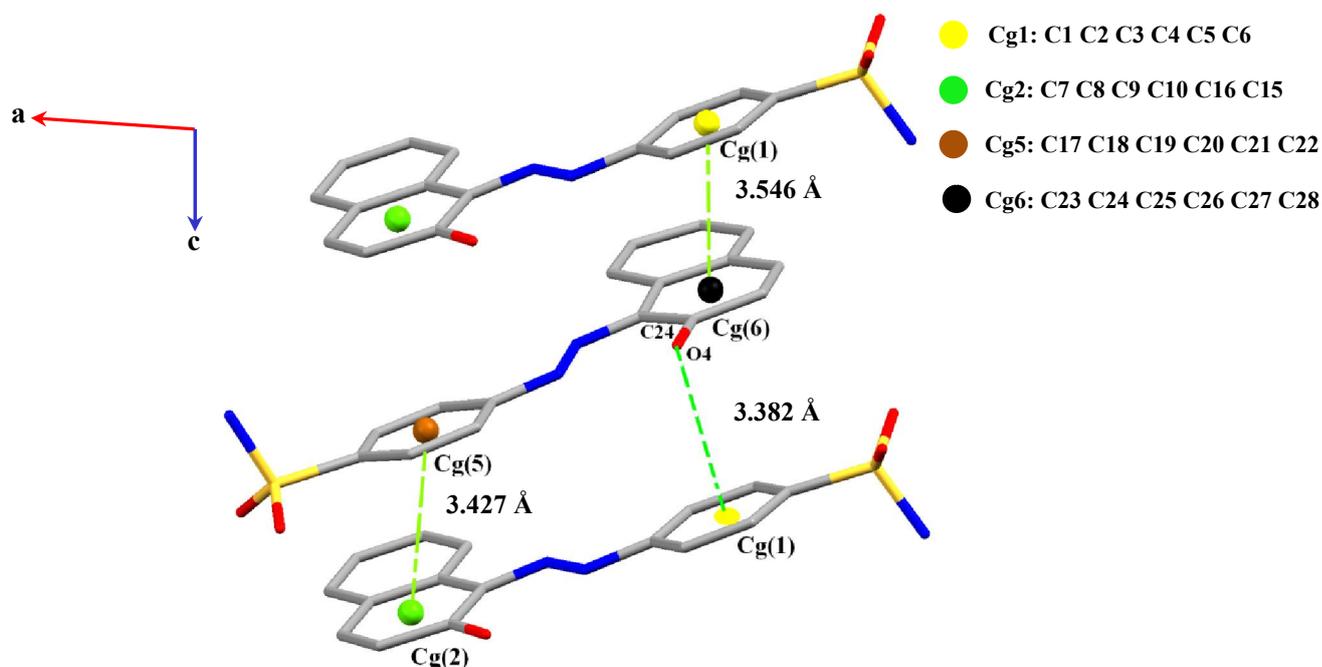


Figure II.36: Représentation des différents types d'interactions π - π Cg..Cg et C-O...Cg.

L'organisation géométrique de la présente structure, peut être décrite par la juxtaposition des molécules $C_{32}H_{26}N_6O_6S_2$, qui se déduisent l'une de l'autre par les deux opérations de symétrie, relativement aux éléments de symétrie du groupe d'espace $P2_1/c$. Ce groupe admet un axe 2_1 selon l'axe **b** et un plan de glissement de type **c** qui coupe l'axe **b** à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$, un centre d'inversion « **i** » à $(0,0,0)$; $(\frac{1}{2},0,0)$; $(0,\frac{1}{2},0)$; $(0,0,\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$; $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$. (**Figure II.37**).

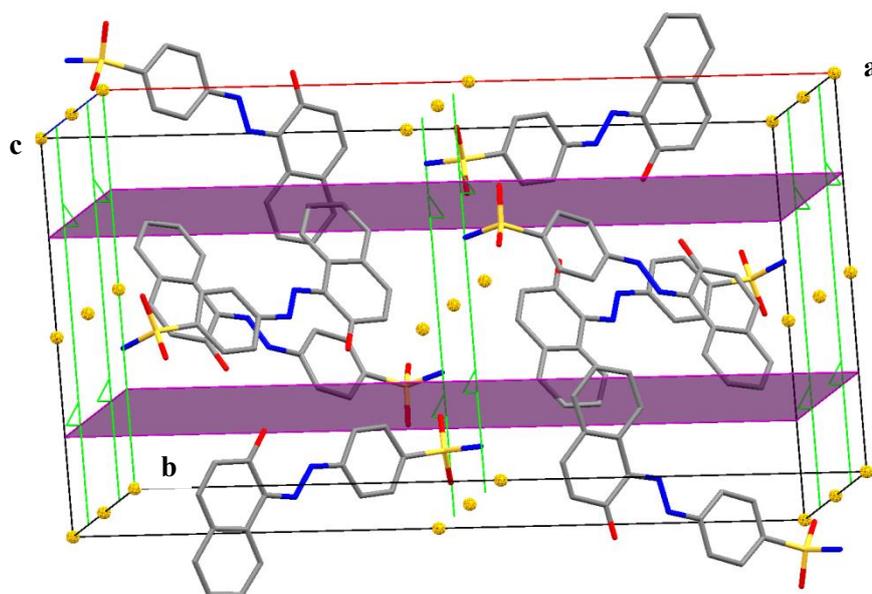


Figure II.37 : Eléments de symétries.

[Les axes 2 et les axes hélicoïdaux 2_1 en vert, le plan de glissement du type **c** en violet et les points jaunes sont des centres d'inversions *i*].

Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (ab), montre que les molécules s'enroulent en spirale autour des axes hélicoïdaux 2_1 , formant des chaînes en zigzag qui se développent périodiquement le long de axe **b** (Figure II.38).

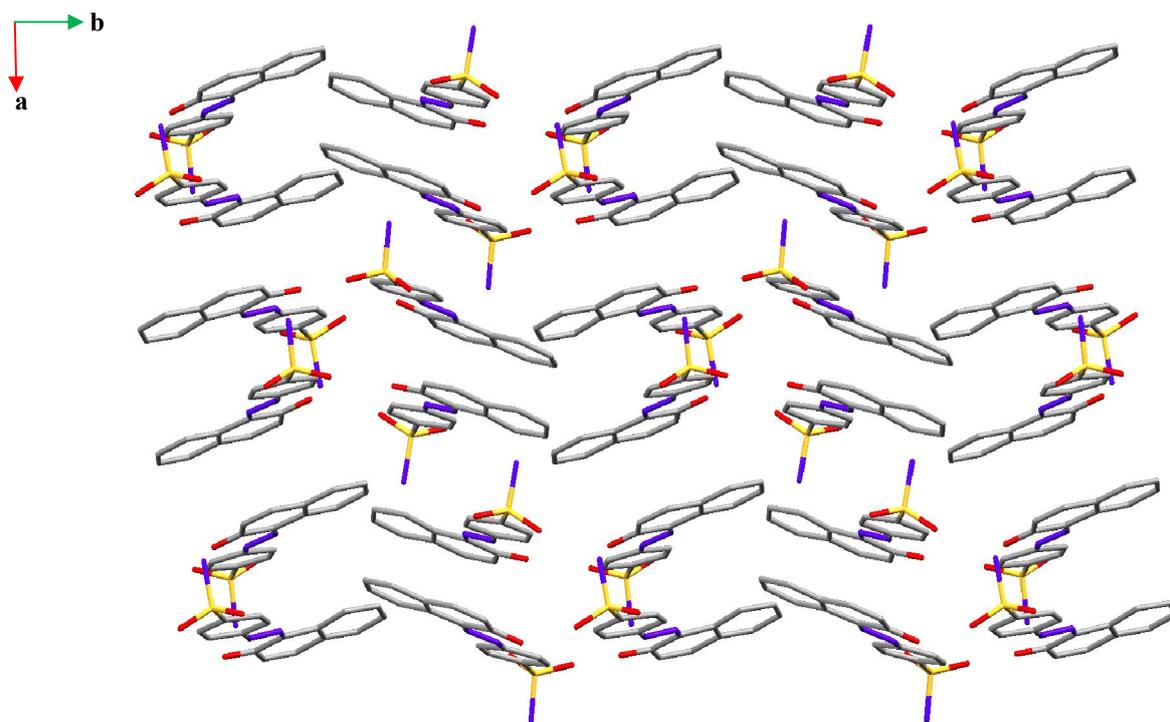


Figure II.38: Projection de la structure selon le plan ($a b$).

II.2.5- Col₅ [1-((2-hydroxyphenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol (C₁₆H₁₂N₂O₂)].

Introduction.

L'obtention du nouveaux azo structures, décrite dans les parties précédentes , nous a encouragé à continuer la synthèse. En effet, un nouveau composé azoïque de formule C₁₆H₁₂N₂O₂ a été obtenu. Le point remarquable dans ce composé par rapport au colorants déjà obtenus repose sur la forme azo.

Des cristaux brun ont été collectés par filtration, lavés à l'eau et l'éthanol et finalement laissés séchés à l'air.

Par ailleurs, quelques cristaux du produit ont été sélectionnés sous un microscope. La recherche de maille à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles d'un détecteur bidimensionnel Kappa CCD, utilisant la radiation k_{α} du molybdène. Les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés de 2334 réflexions. Les valeurs de ces paramètres ainsi que certaines caractéristiques physiques sont reportés dans le tableau II.29.

Tableau II.29: Données cristallographiques.

Formule	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂
Poids moléculaire (g/mol)	264.28
Dimension de la maille	a = 23.7760(16)Å b = 7.2835(5) Å c = 7.3269(3) Å
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pca</i> 2 ₁
Volume (Å ³)	1268.82 (13)
Z : nombre de motif par maille	4
Densité calculée (g/cm ³)	1.383
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.09
F(000)	552

1- Enregistrement et traitement des intensités diffractées.

Après avoir déterminé les paramètres de la maille, l'enregistrement de 2334 intensités diffractées par le monocristal a été réalisé les conditions décrites dans le tableau II.30. Le contrôle de la stabilité du monocristal au cours de l'enregistrement se fait par la mesure périodique des intensités de trois réflexions dites standards.

Tableau II.30: Conditions d'enregistrement.

Température	293(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement λ -Mo (Å)	0.71073
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω -2 θ
Limite en θ (°)	3.3 à 25.4
Limite de l'enregistrement	$0 \leq h \leq +28$
	$0 \leq k \leq +8$
	$0 \leq l \leq +8$

2- Résolution de la structure.

La structure a été initialement résolue dans le groupe d'espace $Pc2_1b$ puis dans le groupe d'espace $Pca2_1$ avec les paramètres de maille mentionnés dans le tableau II.29. Les atomes de carbone, azote et d'oxygène ont été localisés par les méthodes directes grâce au programme SHELXS-2013. Les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique en imposant les distances et les agitations thermiques isotropes en fonction de l'atome porteur : C-H= 0.93 Å et O-H = 0.82 Å tel que $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(X)$, ($X = C, N$), et $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion de ceux d'hydrogène. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau II.31.

Sur l'annexe VII. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés dans le tableau VII.1.

Le tableau VII.2. regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison. Les liaisons hydrogène possible sont consignées dans le tableau VII.3.

Tableau II.31: Les résultats des Affinements.

Affinement en F^2	183 paramètres
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.050$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0773P)^2]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.125$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.758$
$S = 1.002$	$\Delta\rho_{\max} = 0.18 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
Nombre de réflexions 2334	$\Delta\rho_{\min} = -0.20 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

3- Description de la structure.

Les résultats de l'analyse structurale par les rayons X montre dans la figure II.38. clairement et contrairement les structures précédentes que le Col5 est préférentiellement cristallisé sous la forme azo.

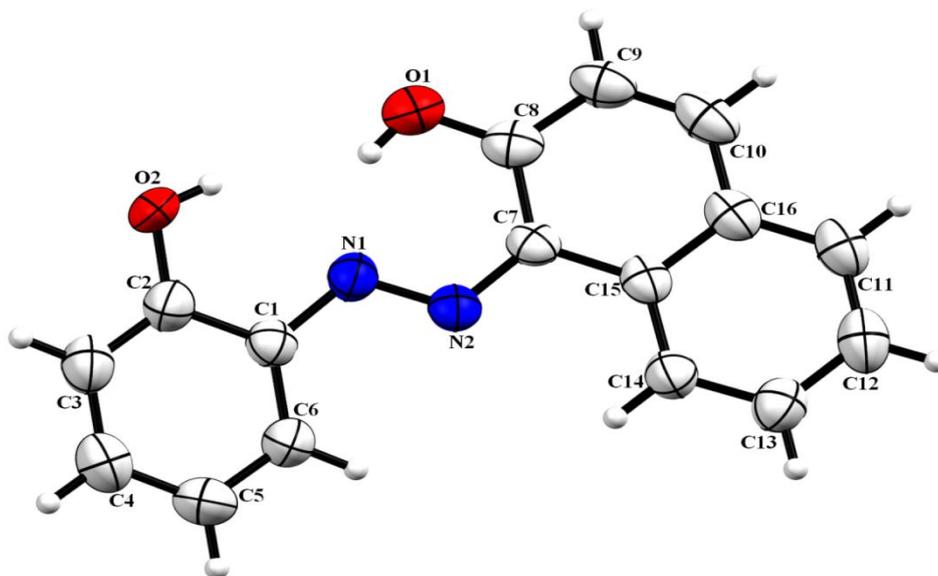


Figure II.38: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

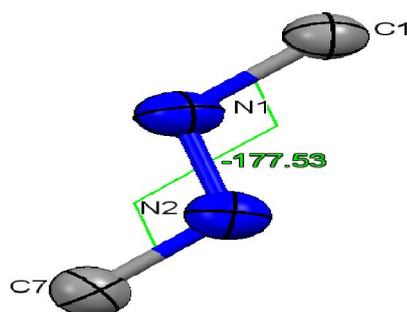
Cette unité asymétrique est constituée d'un cycle benzénique lié au premier atome d'azote du chromophore $-N=N-$ et de deux cycles aromatiques du noyau naphthalénique. Les distances C-C au sein du cycle benzénique, les $[C_1-C_2, C_3-C_4, C_5-C_6]$ varient autour d'une valeur de 1,365 jusqu'à 1,391 Å. Les angles formés par

les différents atomes de carbone du même cycle C-C-C [$C_2-C_1-C_6$, $C_1-C_2-C_3$] varient autour de la valeur de $118,69$ jusqu'à $120,91^\circ$.

Les distances et les valeurs des angles précédentes ne sont pas très loin de celles trouvées dans les deux cycles du β -naphtol qui sont respectivement de $1,380$ Å et $120,69^\circ$.

Les distances N(2)-C(7) [$1,347$ Å], O(2)-C(8) [$1,299$ Å] correspondant à une simple liaison dans la molécule sont un peu plus courtes qu'une liaison simple. Ceci est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote, et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaisons simples.

L'angle de torsion entre les atomes $C_7-N_2-N_1-C_1$ des deux plans qui forment notre structure est égale à $177,50^\circ$. Ceci prouve la configuration E ou que notre composé de formule brute $C_{16}H_{12}N_2O_2$ a été recristallisé sous la forme trans.



Il est observé aussi que l'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène dans ce composé a une valeur de $18,66^\circ$, Cette déviation implique la non planéité de la molécule (**Figure II.39**).

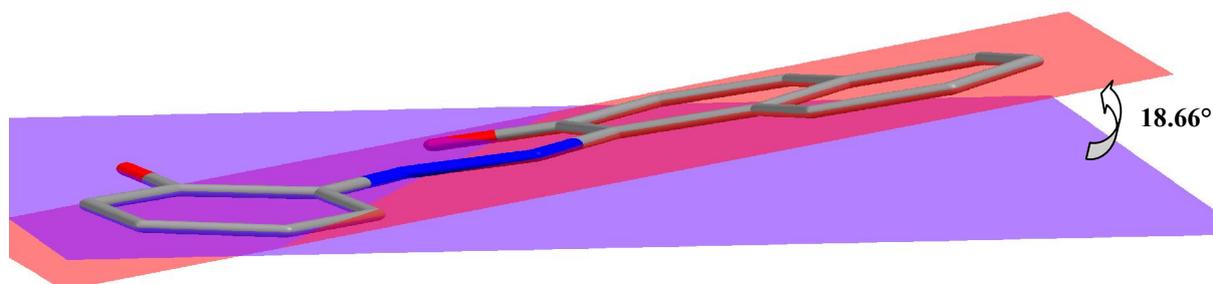


Figure II.39 : Angle entre les cycles.

4- Interactions hydrogène dans la structure.

➤ Interactions de type O-H...N, C-H...O.

Dans la figure II.40. la structure étudiée présente deux liaisons d'hydrogène de type O-H...N, C-H...O qui contribuent à la cohésion de l'édifice cristallin (Tableau II.32) [26].

Tableau II.32: Liaisons hydrogène.

D - H...A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)
O ₂ -H ₂ ...N ₁	0.8200	1.8000	2.5258	146.00
C ₆ -H ₆ ...O ₂	0.9300	2.703	3.298	122.57

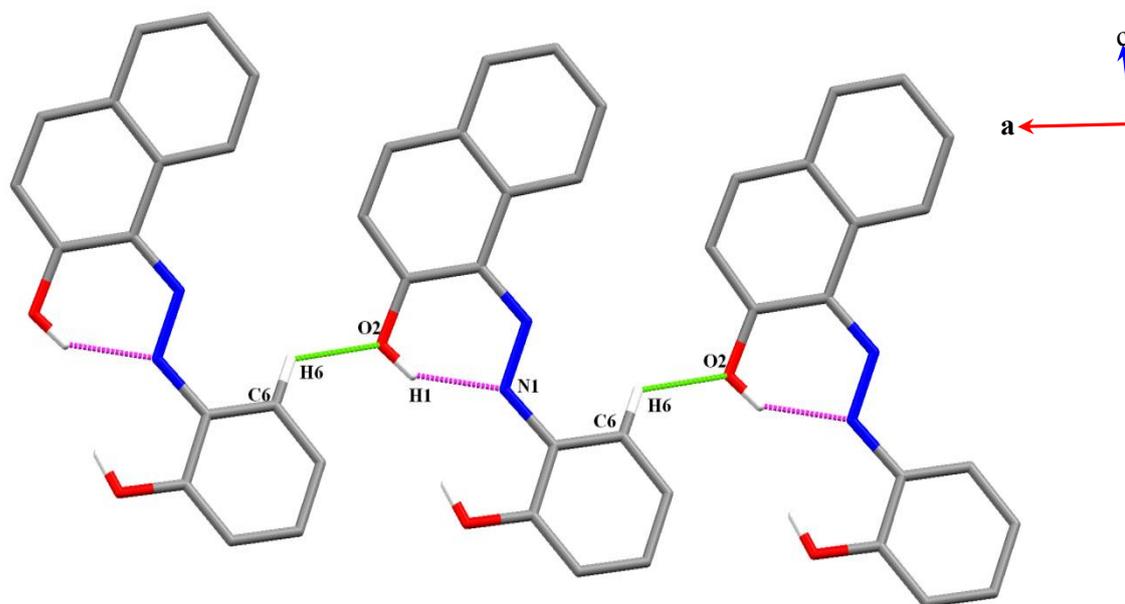


Figure II.40: Liaisons hydrogène dans la structure $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

La jonction entre les différentes molécules est assurée principalement par la liaison hydrogènes intermoléculaire qui mise en jeu entre les deux atomes H6 et O2 et qui forme une chaîne infinie.

➤ **Les interactions C-H... π .**

Notre structure possède des interactions de type C-H... π , assurent la jonction entre les dimères le long de l'axe cristallographique **a** (**Figure II.41**).

Tableau II.33: interactions C-H... π .

X--H(I)	CgI	H...Cg(Å)	X...Cg(Å)	X-H...Cg(°)
C ₄ -H ₄	Cg1 ⁱ	2.95	3.533	122

Code de symétrie : (i) : 1-X,-1/2+Y,-Z.

Cg1 est le centre de gravité du cycle benzénique (C1...C6).

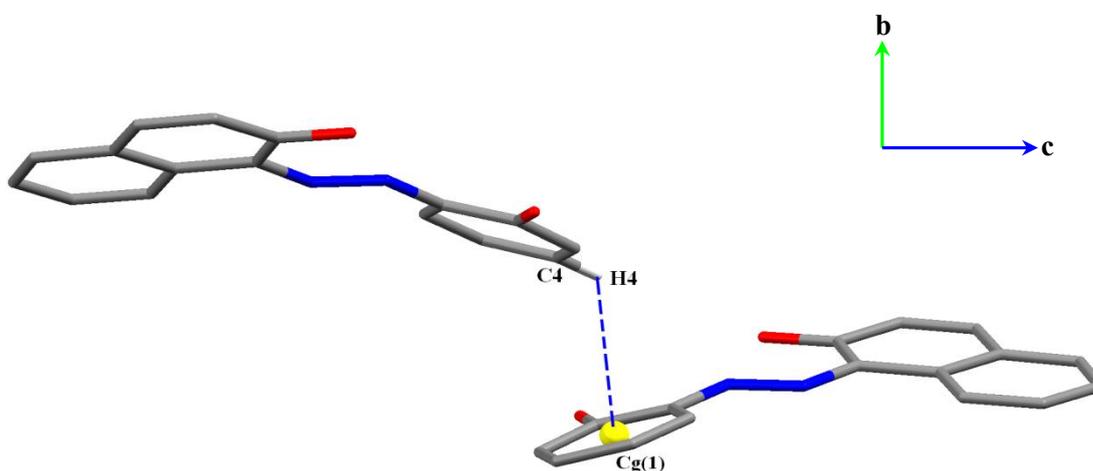


Figure II.41: Interactions de type C-H... π dans la molécule C₁₆H₁₂N₂O₂.

5- Les interactions π - π .

Dans le cristal on a noté la présence d'interactions électrostatiques π - π , qui sont observées avec les cycles naphthalène dont le centre de gravité Cg2 représente le centre du cycle (C7 C8 C9 C10 C16 C15). Cette interaction est du type chevauchement parallèle (**Figure II.42**) [27], et la distance Cg2-Cg2 de 3,673 Å contribue beaucoup à la stabilité de la structure tridimensionnelle.

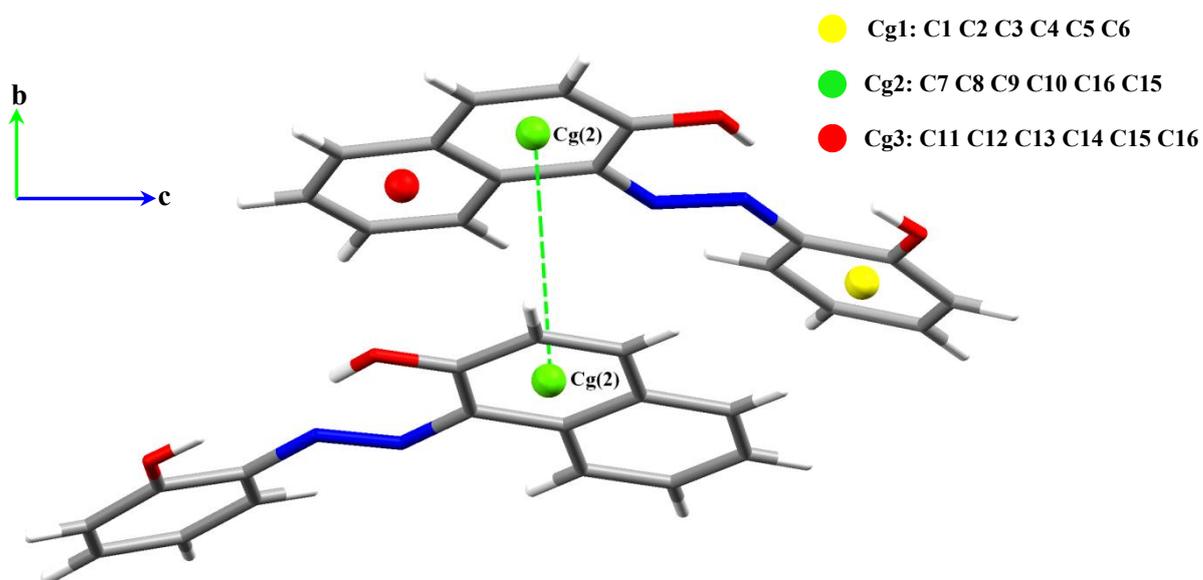


Figure II.42: Les interactions π - π dans la molécule $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

L'édifice cristallin de la structure du composé est caractérisé par un enchaînement ordonné d'entités, les molécules sont liées par les interactions C-H...O formant des rubans propageants au long de l'axe **a**. Les rubans sont reliés par l'intermédiaire des interactions C-H... π et π - π . La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules se croisent tête à queue le long de l'axe **b** formant des rubans qui se développent périodiquement le long de l'axe **c** (**figure II.43**).

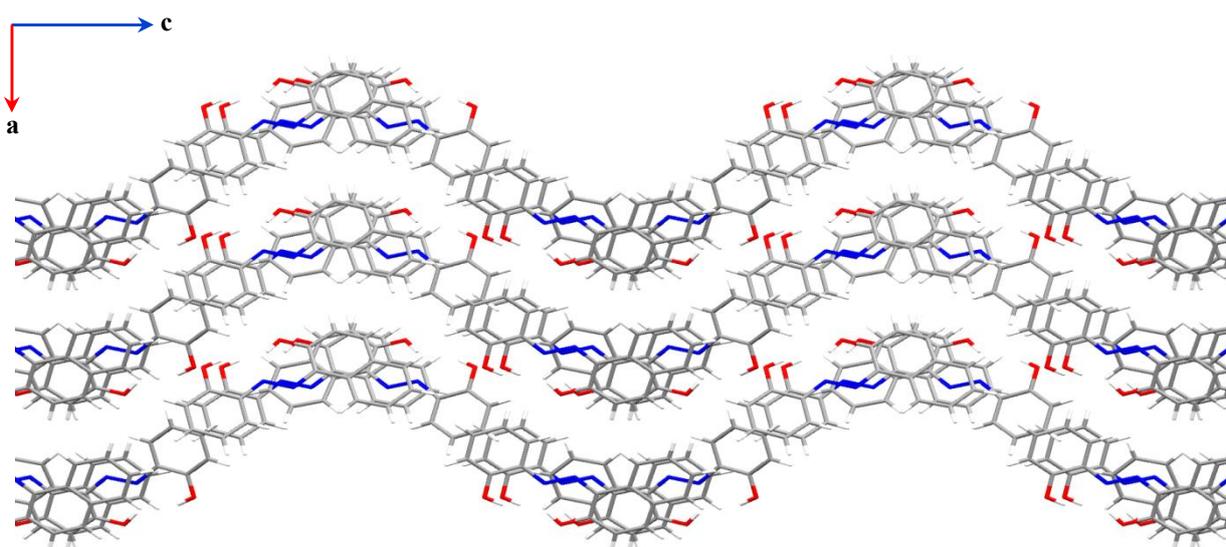


Figure II.43: La projection de la structure sur le plan (a c).

Conclusion.

L'objet principal de cette partie de notre travail est la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés azoïques. Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo (-N=N-). Ils sont obtenus par la réaction classique de diazotation d'arylamines primaires suivies d'une copulation sur le dérivé naphтол.

Les produits, ainsi préparés, ont été obtenus avec de bons rendements, ils ont fait l'objet d'une étude analytique caractéristique et ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR, RMN¹H et ¹³C). Cette partie se termine par étude structurale cristallographique en utilisant les techniques de diffraction des rayons X sur les monocristaux.

Le résultat a montré que les deux formes tautomères en équilibre azo et quinonehydrazone sont mises en évidence, et que la forme la plus stable est sous une configuration trans, dont la planéité n'est pas avérée a cause de la présence d'un substituant sur le premier cycle aromatique. Ainsi L'édifice cristallin des structures étudiées est caractérisé par un enchaînement ordonné d'entités. Et la stabilité des cristaux est assurée par des liaisons hydrogène de type intramoléculaires via des ponts hydrogène : C—H...O et C—H...N, suite à l'existence de liaisons hydrogène inter C—H...O et des interactions de type C-H... π , π - π .



Bibliographie

- [1]: H. Zollinger, *Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Weinheim, New York, (1987).
- [2]: K. Hunger «*Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*», (2003)
- [3]: H. A. Wittcoff & B. G. Reuben, *Industrial Organic Chemicals in Perspective*, R.E. Krieger Publ. Co., Malabar (Fla.), (1991).
- [4]: R. Milcent, *CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions* ;pp446-448, 2007
- [5]: J. Griffiths, «*Recent Developments in the color and constitution of organic dyes* », in *Rev. of the Progress in Coloration and Related Topics*, t. XI, pp. 37-57, Soc. of dyers and colourists, Bradford, (1981).
- [6]: T.E. Abraham, R.C. Senan, T.S. Shaffiqu, J.J. Roy, J.J., T.P. Poulouse et P.P. Thomas . *Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor*. *Biotechnol. Progr.*, (2003).
- [7]: J. McMurry, *Organic Chemistry*, Brooks-Cole Publishing Company, Belmont, 6e éd. (2004).
- [8]: R.O.Alves de lima, A.P. Bazo, D.M. Favero salvadori, C.M. Rech, D. De palma oliveira et G. DE A. Umbuzeiro. *Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source*. *Mutation Res.*, (2007).
- [9]: T. W. G. Solomons, *Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, 9e éd. (2006)
- [10]: A. JR. Streitwieser & C. H. Heathcock, *Introduction à la chimie organique*, Ellipses, Paris, (1986).
- [11]: F. A. Carey, *Organic Chemistry*, Dubuque, 6e éd. (2006).
- [12]: P. Arnaud, *Cours de chimie organique*, Dunod, Paris, 15e éd. (1990).
- [13]: *Société de chimie industrielle, Chimie & industrie*, Volumes 55 à 56, 2011
- [14]: F. A. Carey, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, (1987).

- [15]: V. Loppinet, *Chimie organique : avec exercices et tests*, Masson, 2e éd. (1990).
- [16]: J. McMurry, *Organic Chemistry*, Brooks-Cole Publ. Co., Pacific Grove California, 2e éd. (1988).
- [17]: K. P. Vollhardt, *Traité de chimie organique, Éd. universitaires*, (1990).
- [18]: H. Bougueria, S. Chetioui, I. Boudraa,^a A. Bouchoul and S.E. Bouaoud . *Acta Cryst.* . E69, o1335-o1336 . (2013).
- [19]: M. C. Etter, D. A. Adsmond and D. Britton. *Acta Cryst.* C46, 933-934. (1990).
- [20]: A. Benosmane, M. A. Benaouida, A. Mili, A. Bouchoul & H. Merazig . *Acta Cryst.* E71, o303. (2015).
- [21]: A. George Jeffery. *An Introduction to hydrogen bonding*. Oxford Pniversity Press : 13-15, 22.(1997).
- [22]: A. Lemmerer, J. P. Michael S. *Afr. J. Chem.*, 63, 186-191, (2010).
- [23]: A. Benosmane, A. Mili, H. Bouguerrria and A. Bouchoul, *Acta Cryst.* E69, o1021 (2013).
- [24]: A. Benosmane, D.A. Rouag , A. Mili, H. Merazig & M. A. Benaouida. *IUCrData.* 1,x160658.(2016).
- [25]: A. Aboua, S. D. G. Bi, L. Kaboré, A. Djandé, A. Saba, and R. Kakou-Yao, *Z. Naturforsch.* 64b, 328 - 330; (2009).
- [26]: G. A. Jeffrey, , J.R. Ruble, R.D. McMullan, D.J.Defrees, J.S. Binkley, and J. A. Pople,*Acta-Cryst* B37: 1885-90, (1981).
- [27]: C. A. Hunter, J. K. M. Sanders *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5525. (1990).

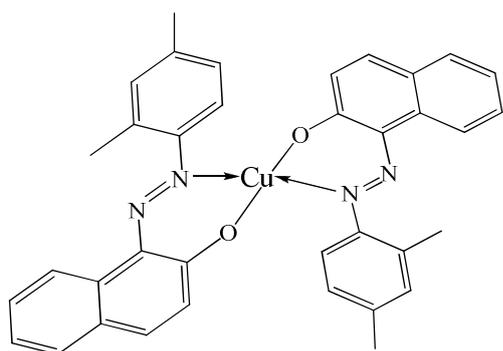
Partie III.

**Synthèse et structure du complexe
Tris {(E)-1-(o-tolyldiazenyl)
naphthalen-2-olate} cobalt(III)**

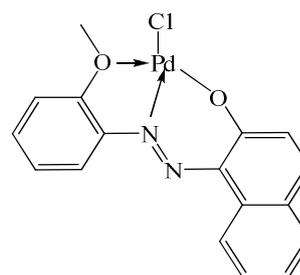


Introduction

Le développement de complexes métalliques à base des composés azoïque a connu un essor considérable ces dernières décennies. Cela est dû à la diversité des domaines d'applications qu'offrent ces composés. L'un des domaines le plus important où les composés de coordination contenant les composés azoïque sont utilisés est la chimie de textile [1]. Aussi grâce à la solidité élevée à la lumière. Les colorants à complexes métalliques peuvent être retenus sur les fibres en présence de sels métalliques. Ils sont essentiellement à base de chrome [2], cuivre [3], cobalt [4], nickel [5]....etc. Ils sont généralement utilisés pour la coloration du coton, de la laine, du polyamide, du cuir. En effet, ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir combiner les propriétés provenant du composé organique et du composé inorganique, tout en laissant espérer une synergie entre ces deux propriétés.



Bis {(1-(2,4-dimethylphenyl)diazenyl) naphthalen-2-yl)oxy} cuivre(II)



Chloro-(1-((2-methoxyphenyl)diazenyl) naphthalen- 2-yloxy)palladium(II)

En 1913 R. Bohn a trouvé un composé chromique de matière colorante azoïque qui est soluble dans l'eau [6].

M. Elkins et L. Hunter ont réussi à préparer quelques dérivés métalliques des corps o-oxyazoïques, et ils ont encore montré les constitutions de leurs substances obtenues [7].

Les colorants à complexes métalliques présentent d'excellentes caractéristiques de teinture d'unisson et de pénétration et possèdent la capacité

de couvrir les irrégularités du support. Ils ont de bonnes propriétés de solidité à la lumière et au lavage même pour les nuances foncées.

Un complexe est une entité mixte constituée d'une partie centrale ; souvent métallique entourée par des molécules ou anions appelés les ligands. L'ensemble du complexe sera positif, négatif ou neutre selon la somme de la charge. Il existe essentiellement deux types de ligands : ceux qui apportent une ou plusieurs paires d'électrons au métal, c'est-à-dire les ligands pairs notés **L**, et ceux apportant un électron ou un nombre impair d'électrons au métal, c'est les ligands radicalaires notés **X** [8].

La stabilité de certains complexes organométalliques nécessite de compléter les sous-couches de valence du métal central par des électrons donnés ou partagés par les ligands pour que le métal acquiert la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Ce principe de stabilité impose l'occupation des niveaux liants et non liants soit neuf orbitales de valence qui doivent être occupées par dix-huit électrons de valence d'où la règle de dix-huit électrons [9].

Différentes théories réussissent à prévoir la structure moléculaire des composés de coordination et leurs réactivités avec plus ou moins de précision. La meilleure théorie permettant de décrire la structure moléculaire avec des liaisons localisées est la théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Répulsion). Les géométries octaédrique (**Figure III.1**), plan carré, tétraédrique, pyramide base carrée et bipyramide trigonale sont les plus courantes pour les complexes [10].

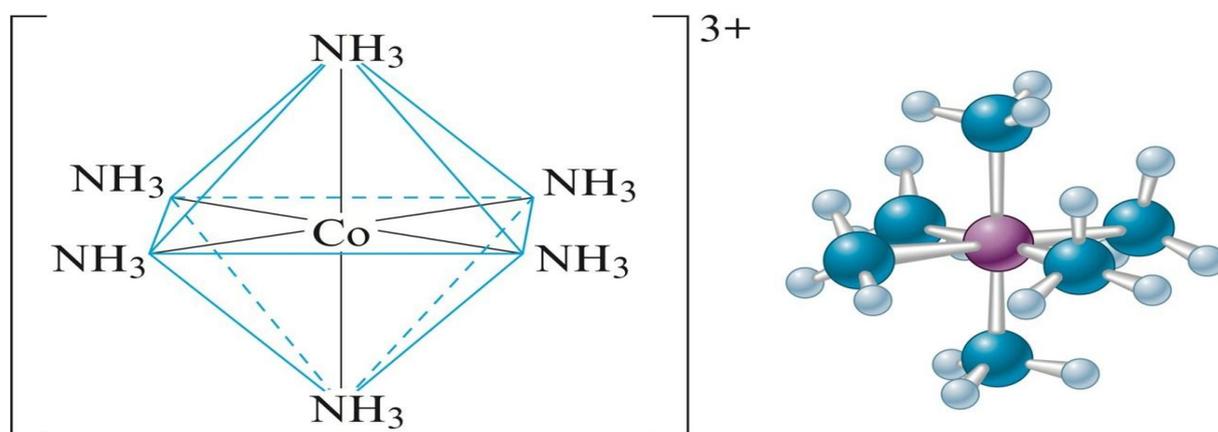


Figure III.1: Une géométrie octaédrique du complexe de cobalt.

Partie III.: Synthèse et structure du complexe [Tris {(E)-1-o-tolyldiazenyl} naphthalen-2-olate} cobalt(III) [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co].C₄H₈O].

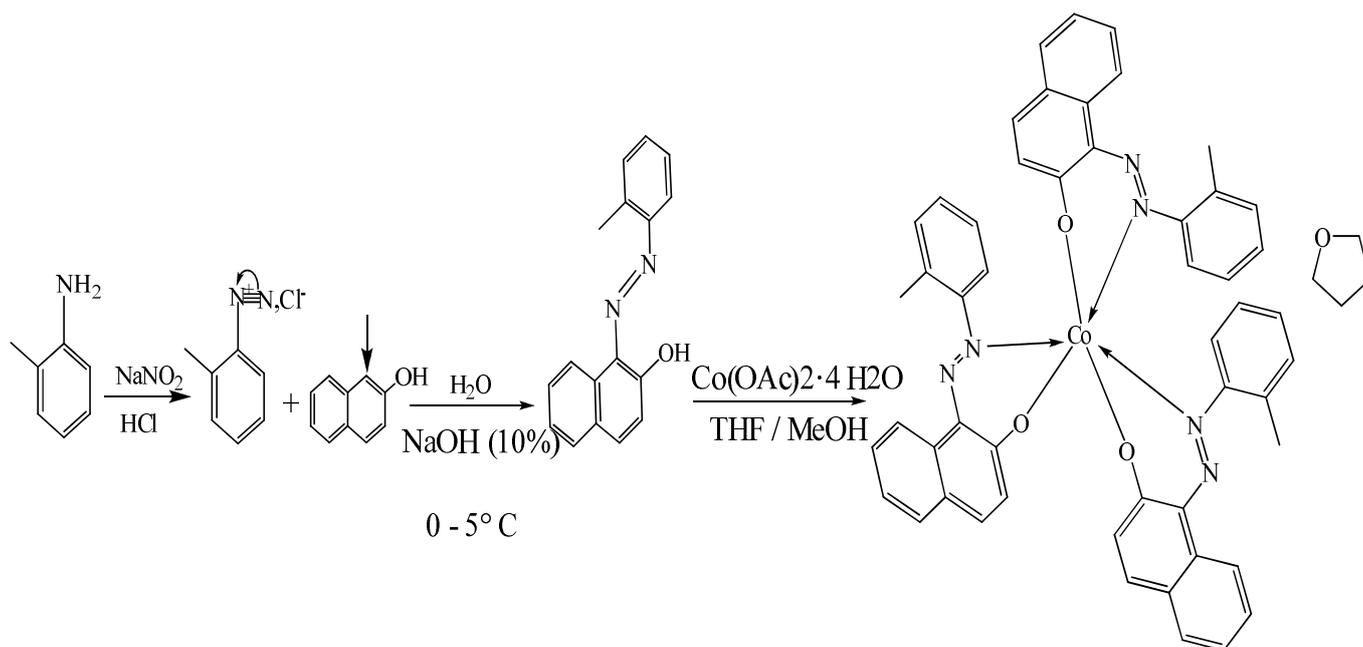
Nous développerons dans ce qui suit la synthèse d'un matériau hybride organiques - inorganiques à base d'un composé azoïque en utilisant l'acétate de cobalt. Dans laquelle il sera traité par une étude détaillée de la structure cristalline par diffraction des RX et par les différentes méthodes spectroscopiques; infrarouge, résonance magnétique nucléaire du proton.

1- Partie expérimentale.

Un ligand 1-(o-tolyldiazenyl) naphthalen-2-ol a été synthétisé selon la méthode citée dans les parties précédentes partant de la copulation diazoïque de l'amine o-toluidine. Après notre complexe monoatomique de Cobalt (III) a été préparé par l'ajout de 0.003 mol du ligand à 0.001mol du Co(OAc)₂.4H₂O dans un mélange de THF / MeOH (10/10 ml). Le mélange réactionnel est resté sous agitation pendant 12 h à température ambiante. Les matières volatiles ont été éliminées sous vide.

Des brun cristaux ont été obtenus après une période de quelques jours par évaporation lente de la solution à température ambiante. Ces derniers ont pu être isolés sous un microscope optique en vue d'une ultérieure analyse aux rayons X.

Le schéma réactionnel pour les différentes étapes de la synthèse de notre complexe est représenté ci après:



2- Caractérisation préliminaires.

Les groupements fonctionnels majeurs ont été identifiés en utilisant la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire du proton.

2-1- Spectroscopie infrarouge (IR).

Le spectre infrarouge de ce composé montre (**Figure III.2**) une bande de vibration située à 1360 cm⁻¹ qui est attribuée à la fonction N=N, une absorption autour de 1144 cm⁻¹ est due au vibration de la liaison C-N, une bande située vers 1211 cm⁻¹ est attribuée au mode de vibration de la liaison C-O (aromatique). Les bandes vers 1460 cm⁻¹ et 2959 cm⁻¹ indiquent la présence des fonctions C=C et C-H (aromatique), le spectre présente, à 630 cm⁻¹ et 563 cm⁻¹, de nouvelles bandes par rapport au ligand, on les a attribué aux vibrations Co-O et Co-N.

L'absence de la bande faible observée vers 3200 cm⁻¹ dans le ligand caractéristique de la vibration de la fonction alcool (O-H) nous indique la coordination du ligand par l'atome du cobalt, à la place de l'hydrogène (OH).

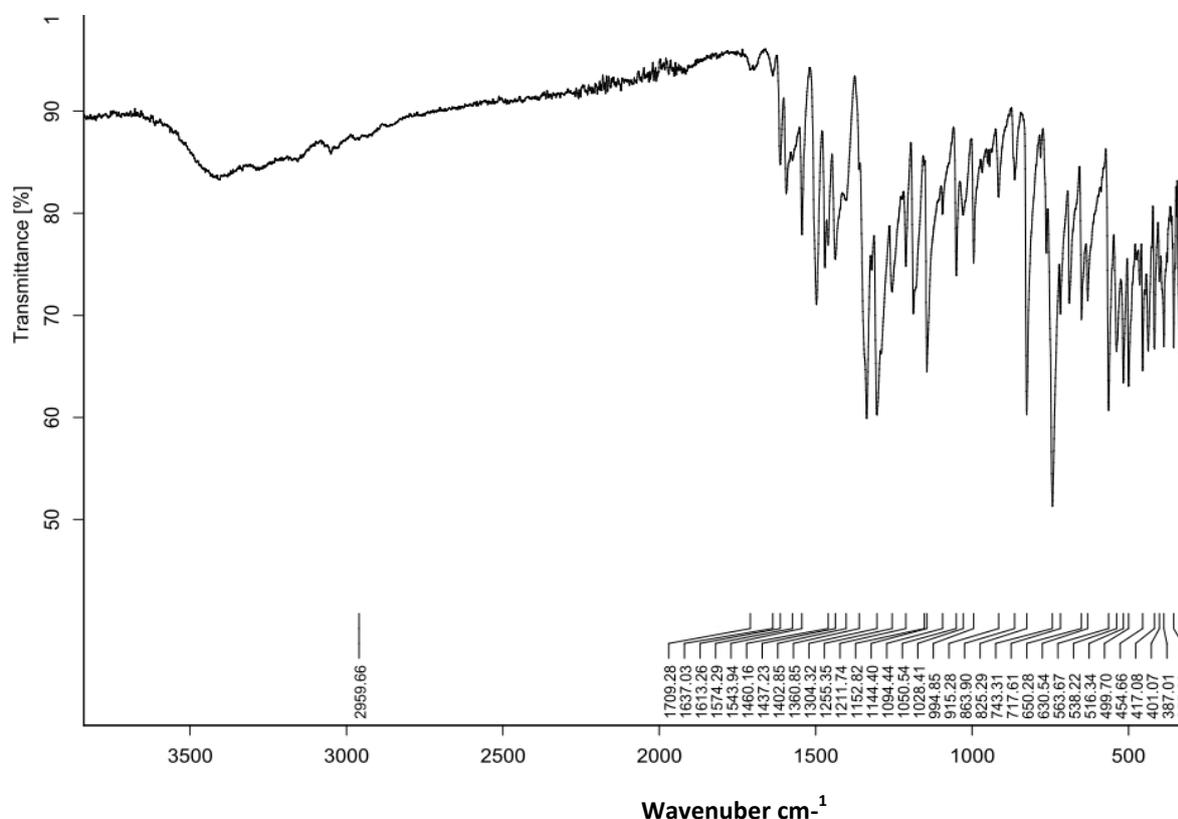


Figure III.2: Le spectre infra rouge du composé Tris{(E)-1-(o-tolyldiazenyl) naphthalen-2-olate}cobalt(III).

2-2- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-¹H).

Afin de déterminer la structure chimique du complexe une étude préliminaire de caractérisation par RMN du proton a été effectuée. Dans la figure III.3, le spectre RMN du proton présente les déplacements chimiques des différents hydrogène appartenant à la partie organique du composé étudié.

L'échantillon étant bien soluble dans le DMSO d'où son pic de référence est à 2.47 ppm.

Les protons C-H aromatique donnent un multiplet apparait autour de 6 et 8 ppm. On peut noter surtout la disparition du signal vers 16 ppm appartient au H labile de l'hydroxyle (O-H...N) de ligand, confirmant ainsi la formation de la coordination Co-O, à la place de H-O.

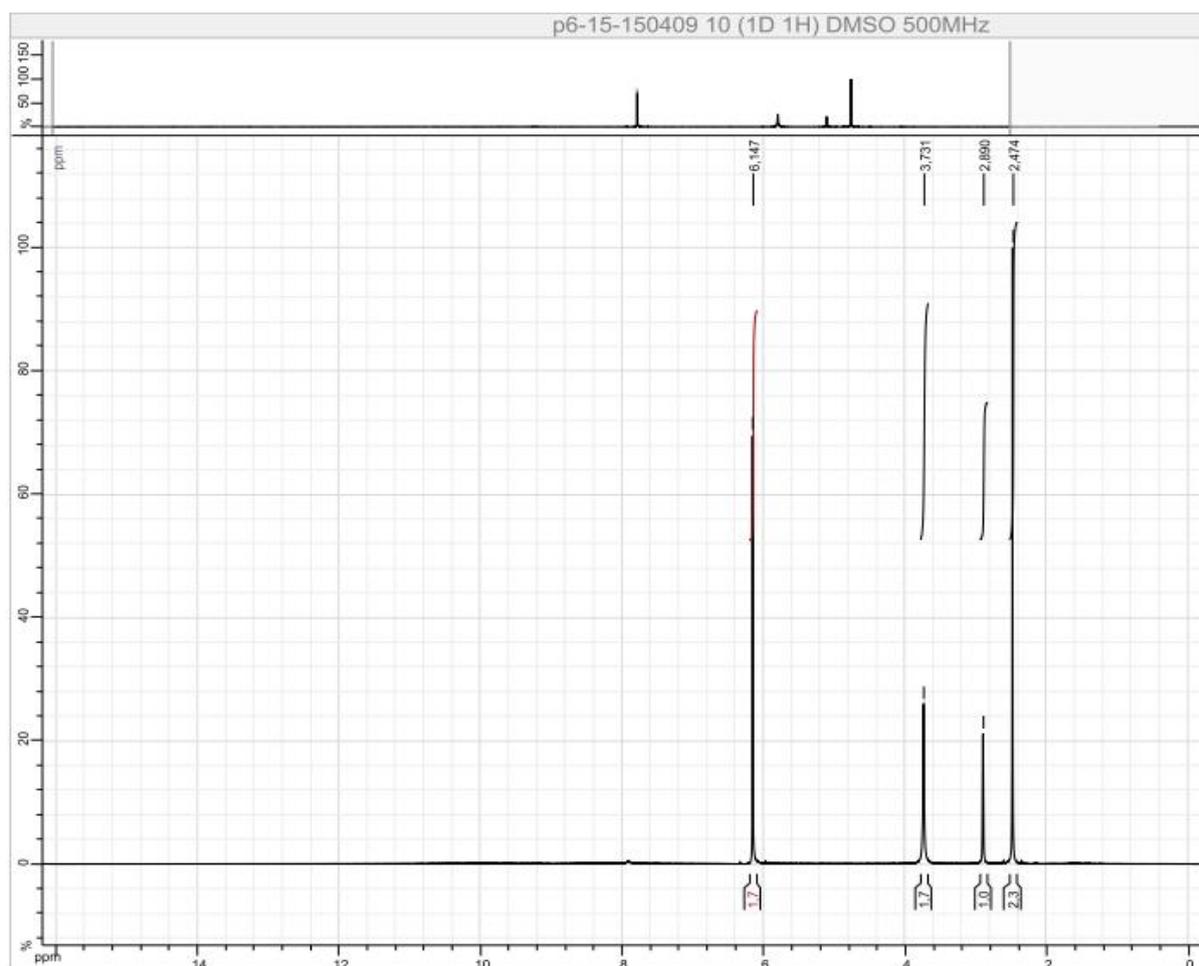


Figure III.3 : Spectre RMN¹H de proton du composé Tris{(E)-1-(o-tolyldiazenyl) naphthalen-2-olate} cobalt(III).

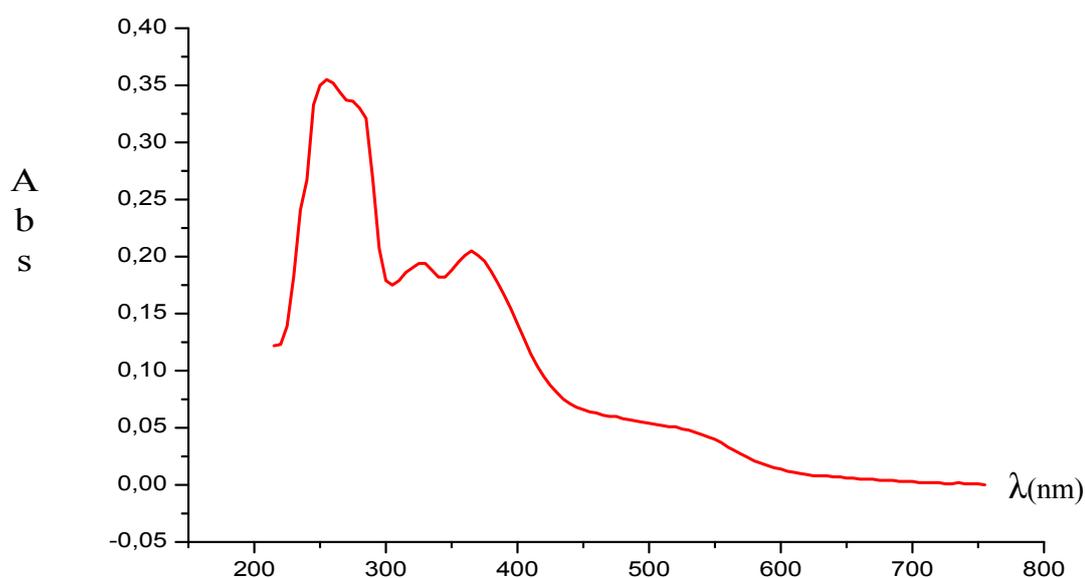
2-3- Microanalyse élémentaire.

Les analyses élémentaires réalisés montrent que les résultats obtenus expérimentalement est en accord avec nos calculs théoriques, avec une légère différence due à la présence du solvant (**Tableau III.1**).

Tableau III.1 : Analyse élémentaire.			
	C%	N%	H%
Valeurs calculé %:	72.20	9.19	5.18
Valeurs expérimentale %	71.89	9.47	4.87

2-4- Spectroscopie UV-Visible.

Le spectre d'absorption du complexe étudié présente trois bandes d'absorptions ; une bande d'absorption intense située aux alentours de 260 nm et un épaulement vers 325 nm. Ces deux bandes pourraient être associées aux transitions électroniques intra ligand et de transfert de charge ligand-métal, une bande se trouvant dans le visible est située à 365 nm qui est attribuée à la transition d-d. Cette étude nous permet de conclure que notre complexe de cobalt adopte éventuellement une géométrie octaédrique (**Figure III.4**).



**Figure III.4 : Spectre UV-Visible du composé Tris{(E)-1-(o-tolyldiazenyl)
naphthalen-2-olate } cobalt(III).**

3- Etude cristallographique.

L'étude par diffraction des rayons X de ce complexe a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel.

Cette dernière a révélé que notre structure Tris{(E)-1-(o-tolyldiazenyl)naphthalen-2-olate} cobalt(III) de formule générale [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co].C₄H₈O cristallise dans une maille monoclinique avec un volume égale 4338 Å³ dans le groupe d'espace P2₁/c et les paramètres de maille suivants: a = 11.114 (3) Å b = 180.690 (5) Å c = 22.229 (6) Å, β = 110.015°.

3-1- Enregistrement des intensités.

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un bon cristal, d'une taille convenable et possédant la morphologie la plus isotrope possible. L'ensemble est en suite monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD, en utilisant la radiation monochromatique Kα de molybdène (MoKα = 0.71073 Å) dans un domaine angulaire en θ allant de 2.5 à 25.0°.

La collection des données a été menée sur un cristal de couleur rouge et de dimension (0.5 x 0.3 x 0.4) mm³. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 et Pluton inclus dans le programme Platon.

Sur l'annexe VIII. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés dans le tableau VIII.1. Le tableau VIII.2 regroupe les valeurs significatives des distances et angles de liaison. Les liaisons hydrogène possible sont consignées dans le tableau VIII.3.

Partie III.: Synthèse et structure du complexe [Tris {(E)-1-o-tolyldiazenyl} naphthalen-2-olate} cobalt(III) [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co].C₄H₈O].

Les données cristallographiques de la structure sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Données cristallographiques.	
Formule	C ₅₅ H ₄₇ CoN ₆ O ₄
Poids moléculaire (g/mol)	914.54
Dimension de la maille	a = 11.1142 (3) Å b = 18.6906 (5) Å β = 110.015 (2)° c = 22.2292 (6) Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>
Volume (Å ³)	4338.8 (2)
Z : nombre de motif par maille	4
Densité calculée (g/cm ³)	1.4
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.45
F(000)	1912

Après avoir déterminé les paramètres de la maille, les 7669 réflexions indépendantes parmi les 25109 enregistrées dans le domaine (h : -12→13 / k: -22 →22 / l : -26→25), est un nombre très grand pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a conduit à utiliser les 5980 réflexions les plus intenses, répondant aux conditions décrites dans le tableau III.3. pour la résolution et l'affinement de la structure.

Tableau III. 3: Conditions d'enregistrement.	
Température	100 (2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement λ-Mo (Å)	0.71073
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω-2θ
Limite en θ (°)	2.5 à 25.1
Limite de l'enregistrement	-12 ≤ h ≤ +13 -22 ≤ k ≤ +22 -26 ≤ l ≤ +25
Nombre de réflexions total	59109

Partie III.: Synthèse et structure du complexe [Tris {(E)-1-o-tolyldiazenyl} naphthalen-2-olate} cobalt(III) [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co].C₄H₈O].

Le modèle structural complet a été obtenu par les méthodes directes à l'aide du programme SIR92, conduisant à un facteur de reliabilité R= 4.6%. Les paramètres structuraux ont été affinés par la méthode des moindres carrées, en utilisant SHELXL-2013.

Les facteurs de déplacement atomique de tous ces atomes ont été affinés selon un modèle anisotropique hormis les atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été localisés en fonction de l'hybridation de l'atome porteur et affinés en maintenant des contraintes sur leurs positions et leurs agitations thermiques isotopiques. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Les résultats des Affinements.

Affinement en F ²	598 paramètres
R[F ² >2σ(F ²)] = 0.046	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0608P)^2 + 4.0091P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
wR(F ²) = 0.126	(Δ/σ) _{max} = 0.008
S = 1.04	Δρ _{max} = 0.67 e Å ⁻³
7669 réflexions indépendantes 5980 réflexions I>2σ(I)	Δρ _{min} = -0.52 e Å ⁻³

3-2- Description de la structure.

La structure Tris{(E)-1-(o-tolyldiazenyl) naphthalen-2-olate} cobalt(III) cristallise dans le système monoclinique dont les données cristallographiques et d'affinement susmentionnées. L'unité asymétrique est constituée de trois ligands azoïques bidentates liés à l'atome de cobalt. Chaque ligand est de type LX, il se coordine par une liaison dative de l'atome d'azote du noyau benzénique et par une liaison covalente ordinaire de l'oxygène du naphthol (**Figure III.5**).

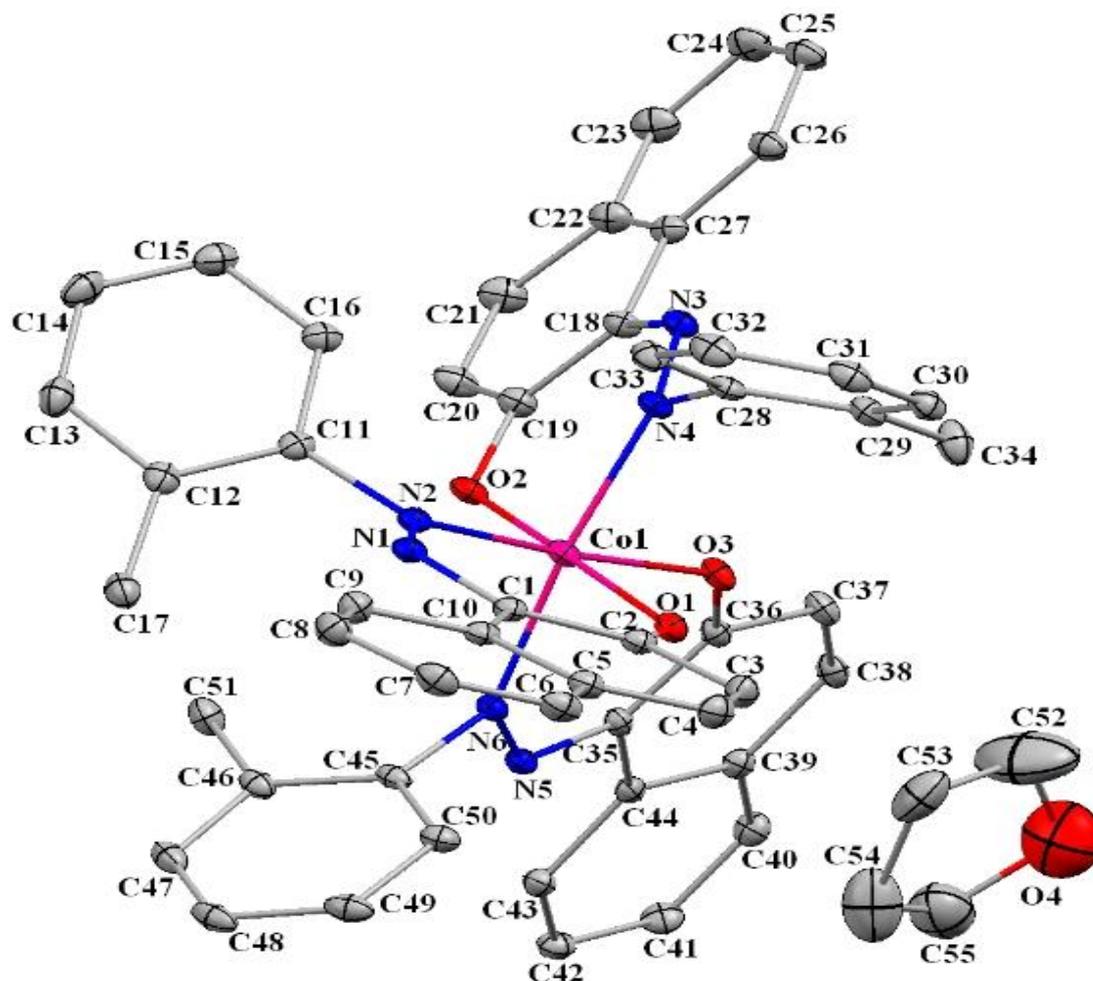


Figure III.5: Le complexe *Tris*{(E)-1-(o-tolyldiazenyl)naphthalen-2-ol}cobalt(III).

(Pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés).

La représentation en perspective de la molécule montre que l'angle entre les deux systèmes conjugués celui de naphthol et le cycle benzoïque est de 68.57°. Cette déviation montre une diminution dans la valeur par rapport à celles trouvées dans les complexes azoïques du : Cu(II), Pd(II), Ni(II) [11], ça peut être expliqué par l'environnement stérique autour du métal. la chélation entre chaque ligand et l'atome du cobalt, donnant ainsi au ligand le mode de coordination « bidentate chélate » .(**Figures III.6 + III.7**).

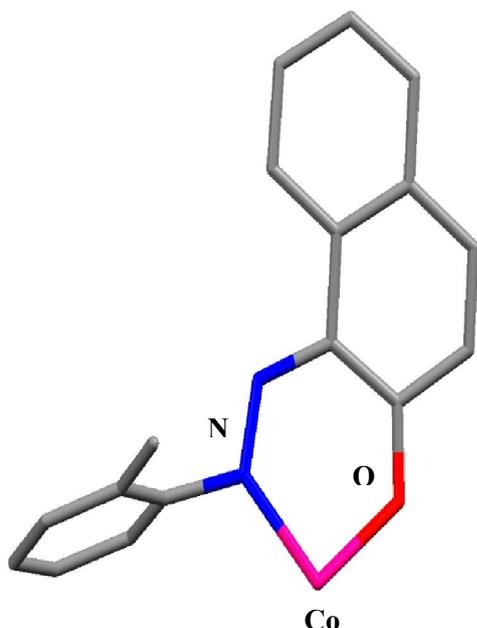


Figure III.6: Mode de coordination

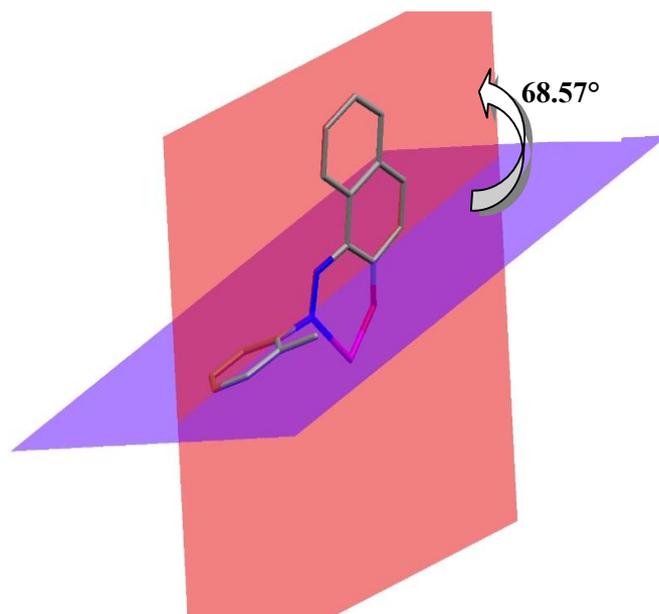


Figure III.7 : L'écart entre les cycles du ligand.

3-3- Environnement de l'atome de cobalt.

L'atome de cobalt est environné par trois atomes d'oxygène de la fonction C–O avec des distances variant entre 1.78 – 1.90Å et trois atomes d'azote de la fonction N=N avec des distances variant entre ; 1.93 – 1.96Å. Les valeurs des angles entre le cobalt et les deux atomes de l'oxygène sont respectivement (O1– Co – O3) : 86.39° et (O2 – Co – O3) 87.38° et pour le cobalt et les deux atomes de d'azote sont (N2 – Co-N4) : 92.71° et (N2 – Co – N6) 95.75°. Cependant, on remarque que les angles (O – Co – N) ont des valeurs variant entre 82.32° – 93.77 (Figure III.8).

Notre complexe est de type ML₃X₃, il existe sous la forme d'isomère méridional (*mer*) [12] dans lequel les deux des trois atomes identiques (O1 ; O2 ; O3 ou N2 ; N4 ; N6) sont trans et que donc ces trois atomes identiques sont sur un même plan passant par le centre métallique (Figure III.9).

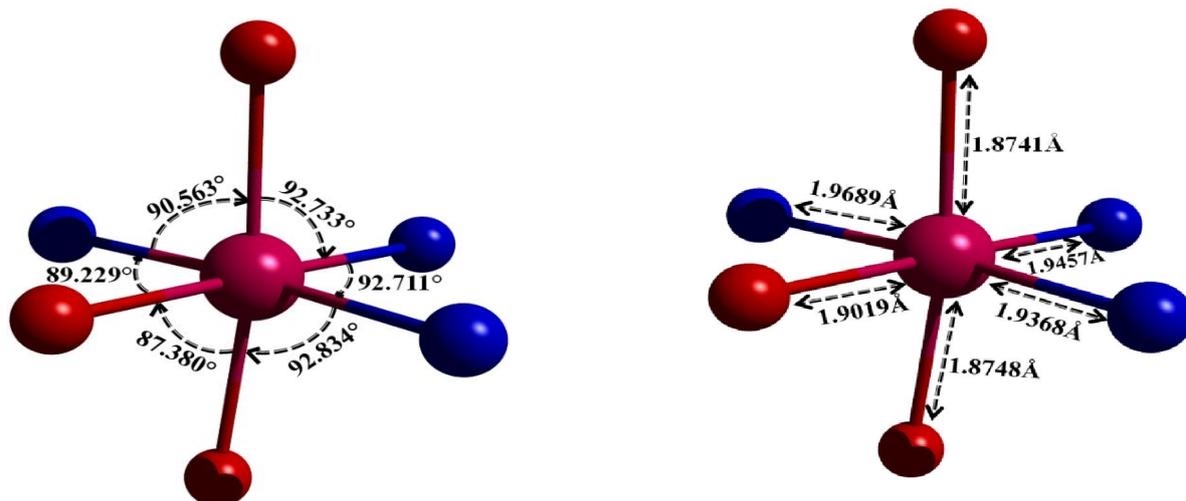


Figure III.8: Environnement de l'atome de cobalt

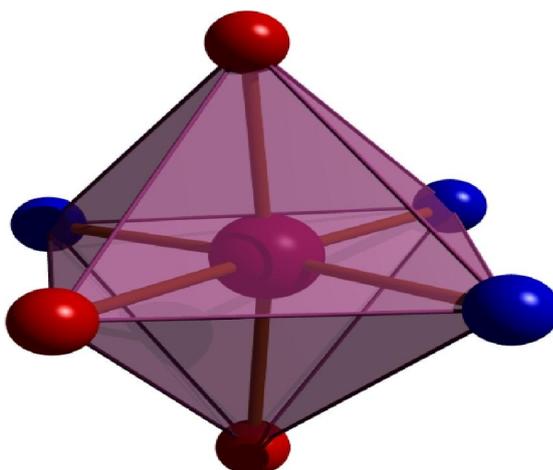


Figure III.9: mer-[CoL₃X₃].

Les valeurs numériques consignées dans le tableau III.5 montrent que les distances et les angles de liaisons dans l'octaèdre CoN₃O₃ sont conformes avec celles relevées dans la littérature pour ce même type de structures [13-17].

Tableau III.5 : Principaux liaisons (Å) et angles (°) autour du cobalt dans le complexe.

Liaison (Å)		Angles (°)			
		O1—Co1—O2	172.89 (8)	O3—Co1—N2	174.95 (8)
Co1—O1	1.8741(18)	O1—Co1—O3	86.39 (8)	N4—Co1—N	292.71 (9)
Co1—O2	1.8748(18)	O2—Co1—O3	87.38 (8)	O1—Co1—N	690.56 (8)
Co1—O3	1.9019(18)	O1—Co1—N4	89.74 (9)	O2—Co1—N	685.92 (8)
Co1—N4	1.937 (2)	O2—Co1—N4	92.83 (8)	O3—Co1—N	689.23 (8)
Co1—N2	1.946 (2)	O3—Co1—N4	82.32 (9)	N4—Co1—N	617.51 (9)
Co1—N6	1.969 (2)	O1—Co1—N2	92.73 (8)	N2—Co1—N	695.75 (9)
		O2—Co1—N2	93.77 (9)	O3—Co1—N	217.95 (8)

Ces valeurs indiquent que la sphère du polyèdre adopte ainsi une géométrie octaédrique (**Figure III.10**).

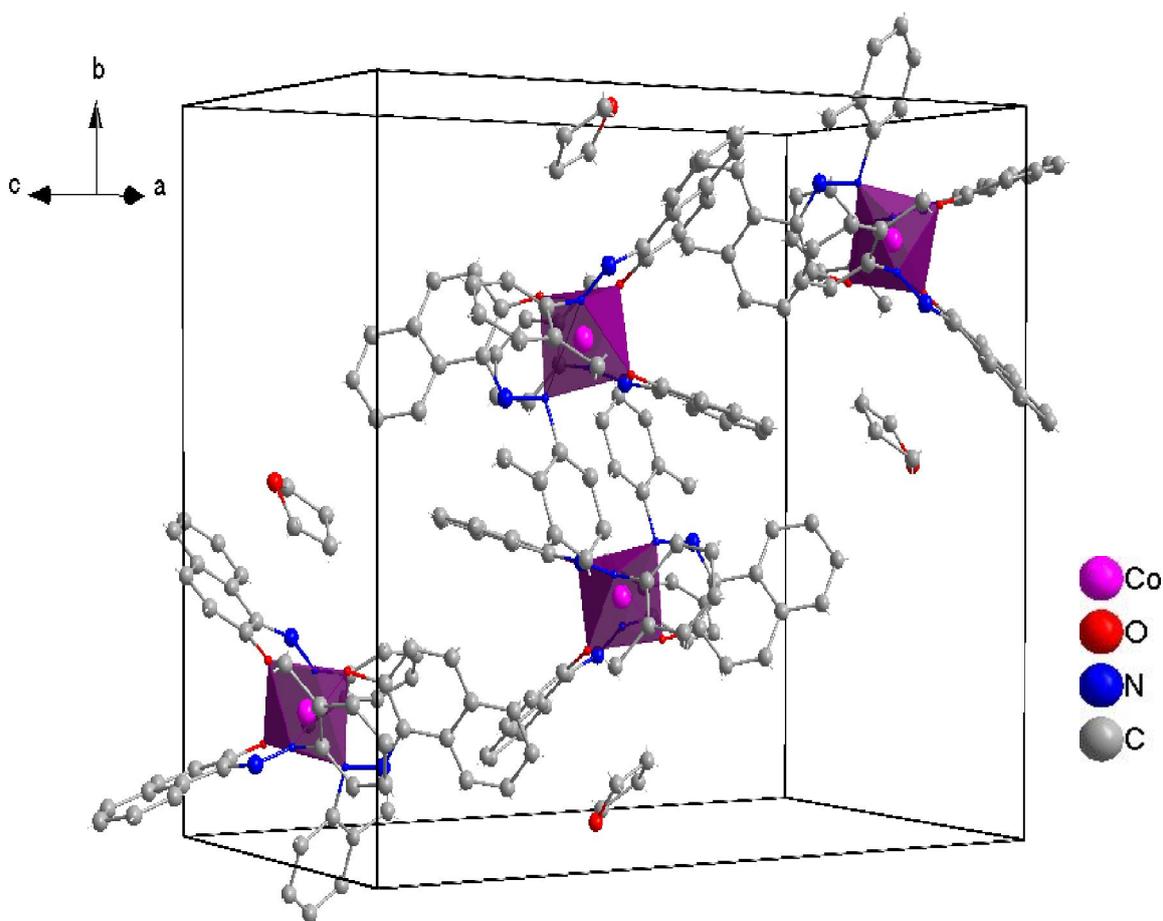


Figure III.10: Vue en perspective le long de l'axe a dans la maille.

3-4- Etude des interactions hydrogène.

➤ Liaisons hydrogène intramoléculaire de type C—H... O, C—H... N.

L'étude détaillée des liaisons hydrogène du composé Tris{(E)-1-(o-tolyldiazenyl) naphthalen-2-olate} cobalt(III) a mis en évidence l'existence de deux types d'interactions intramoléculaires via des ponts hydrogène : C—H... O et C—H... N (**Figure III.11**) qui assurent la jonction avec les cycles de benzène.

Les valeurs numériques de ces interactions intramoléculaires sont consignées dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Liaisons hydrogène intramoléculaire

D — H...A	D — H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D — H...A (°)
C50 H50 O1	0.930	2.697	3.272	120.84
C34 H34C O3	0.960	2.319	3.230	158.21
C16 H16 N3	0.930	2.661	3.563	163.60

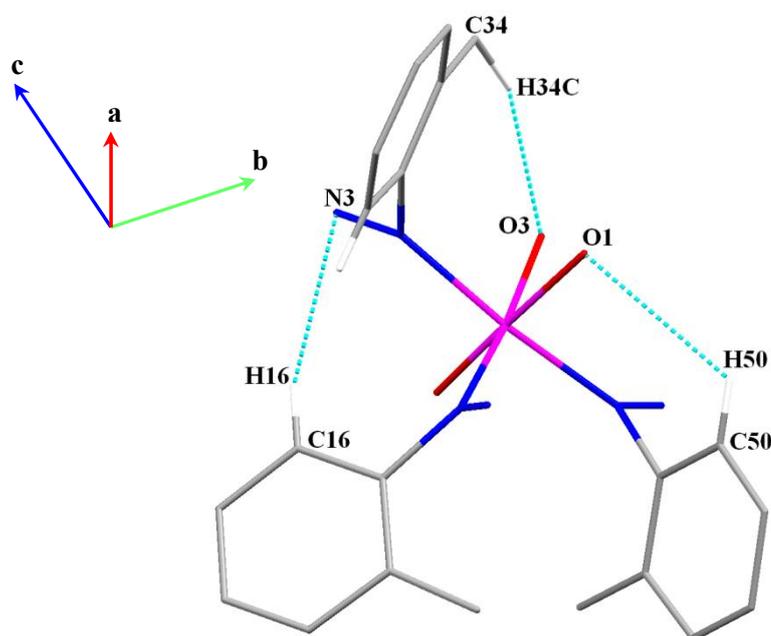


Figure III.11: Interactions intramoléculaires de type C—H... O, C—H... N. dans la structure [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co]. C₄H₈O.

➤ **Liaisons hydrogène intermoléculaire de type C—H...O.**

La cohésion de la structure est renforcée par trois liaisons hydrogène inter de type C—H...O: La première est celles observées entre les deux molécule du THF, la deuxième entre le carbone du cycle de naphtol et l'oxygène du THF et la dernière relie le carbone du THF avec l'oxygène du naphtol (**Figure III.12**).

Le tableau III.7. résume les valeurs de ces interactions intermoléculaires et indique que ces dernières sont relativement faibles.

Tableau III.7: Liaisons hydrogène intermoléculaire				
D — H...A	D — H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D — H...A (°)
C53 H53A O1	0.970	2.281	3.216	161.66
C52 H52C O4 ⁽ⁱ⁾	0.970	2.207	3.016	140.10
C41 H41 O4	0.930	2.631	3.438	145.58

Code de symétrie : i (1-x,-1-y,-z)

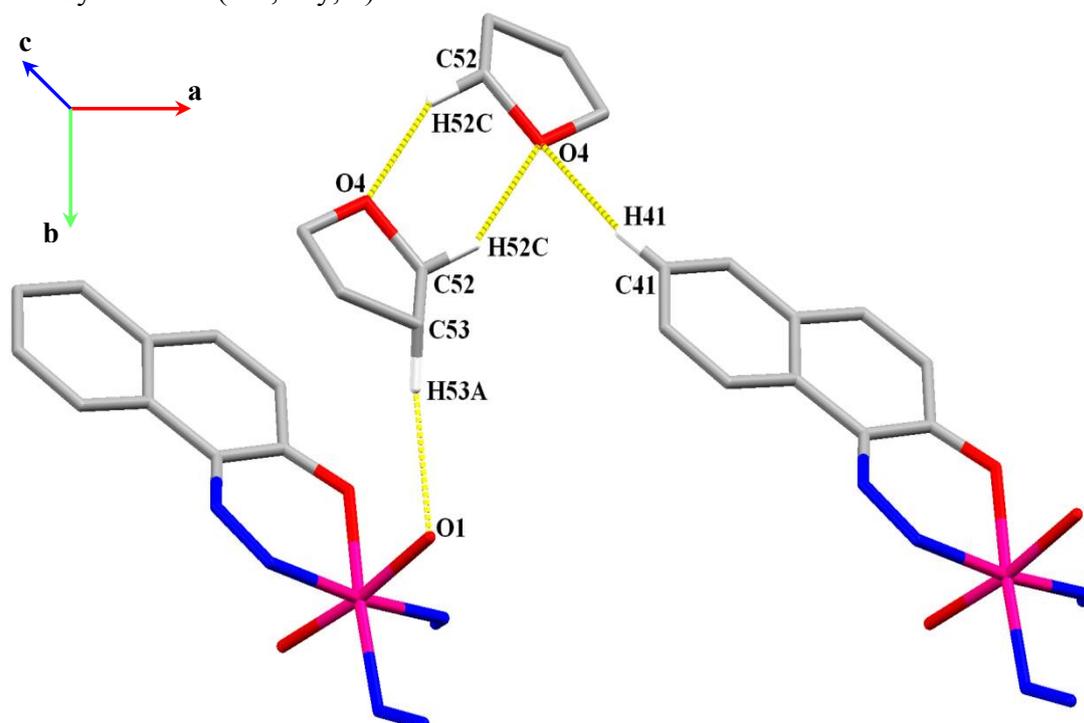


Figure III.12: Interactions intermoléculaires C—H...O dans la structure [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co].C₄H₈O.

La combinaison de ces liaisons donne naissance à des cycles de motif R₂²(6) et R₄⁴(28), assurant ainsi la jonction entre les molécules suivant la direction cristallographiques **a** (Figure III.13)

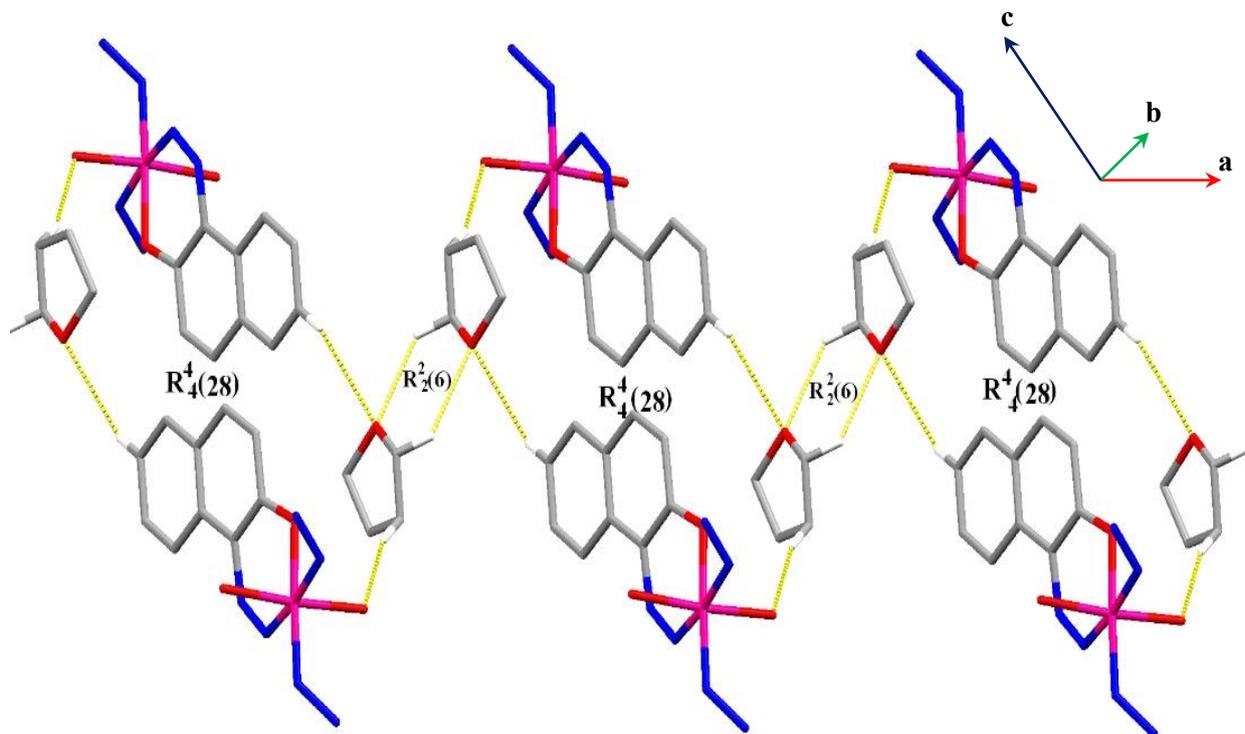


Figure III.13 : Projection de la structure sur le plan (a c).

➤ Interactions C-H... π .

Les interactions C-H... π générées par notre complexe sont essentiellement à quatre types; la première est une interaction de type intramoléculaire entre C17-H17B et le centre de gravité Cg12 avec une distance [C₁₇-H_{17B}...Cg12 = 2.69 Å] et la deuxième est celle observée entre C-H aromatiques (C14-H14, C15-H15) et les centres de gravité (Cg12, Cg9) du cycle benzène avec des distances [C₁₄-H₁₄...Cg12 = 2.94 Å, et C₁₅-H₁₅...Cg9 = 2.90 Å], la troisième observée entre C-H aromatique (C30-H30, C32-H32) et les centres de gravité (Cg11, -Cg8) du cycle de naphthalène avec des distance [C₃₀-H₃₀...Cg11 = 2.96 Å, et C₃₂-H₃₂...Cg8 = 2.94 Å]. Cependant la dernière est liée la molécule de THF avec le complexe, cette interaction de distance [C₅₅-H_{55B}...Cg10 = 2.79 Å] (Figure III.14). L'ensemble des interactions C-H... π sont reportés dans le tableau III.8.

Tableau III.8: interactions C-H... π

X--H(I)	CgI	H...Cg(Å)	X...Cg(Å)	X-H...Cg(°)
C ₁₇ -H _{17B}	Cg12 ⁱ	2.694	3.562	151
C ₁₄ -H ₁₄	Cg12 ⁱⁱ	2.938	3.803	155
C ₁₅ -H ₁₅	Cg9 ⁱⁱⁱ	2.903	3.828	173
C ₃₀ -H ₃₀	Cg11 ^{iv}	2.964	3.736	141
C ₃₂ -H ₃₂	Cg8 ⁱⁱⁱ	2.941	3.602	129
C ₅₀ -H _{50B}	Cg10 ⁱ	2.788	3.669	151

Code de symétrie : (i) : X,Y,Z, (ii) : -X,-1/2+Y,1/2- (iii) : Z1-X,1-Y,1-Z (iv) : 1+X,Y,Z.

Cg8 est le centre de gravité du cycle benzénique (C22...C27).

Cg9 est le centre de gravité du cycle benzénique (C28...C33).

Cg10 est le centre de gravité du cycle benzénique (C35...C39-C44).

Cg11 est le centre de gravité du cycle benzénique (C39...C44).

Cg12 est le centre de gravité du cycle benzénique (C45...C50).

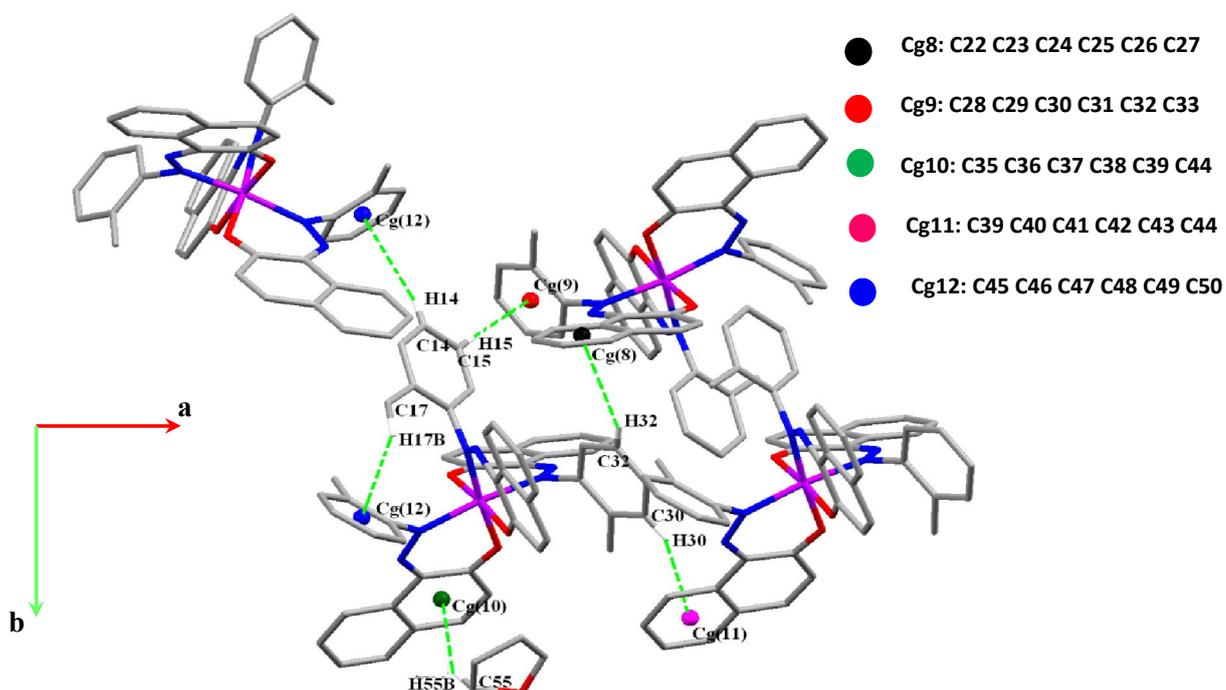


Figure III.14: Interactions de type C-H... π dans le complexe [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co].C₄H₈O

3-5- Les interactions π - π .

La figure III.15. monte que le complexe [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co], présente des interactions électrostatiques π - π , qui sont observées entre les centres de

Partie III.: Synthèse et structure du complexe [Tris {(E)-1-o-tolyldiazenyl} naphthalen-2-olate} cobalt(III) [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co].C₄H₈O].

gravité(Cg9,Cg12) du cycle de benzène, et le centre de gravité Cg1 qui représente le centre du cycle (Co O1 C2 C1 N1 N2) avec des distances 3.534Å, 3.834Å respectivement. D'autre interaction est observée entre le centre de gravité Cg9 du cycle de benzène, avec le centre de gravité Cg4 du cycle de naphthalène avec une distance de 3,759Å, ces interaction jouent un rôle important dans la stabilité de la structure du complexe.

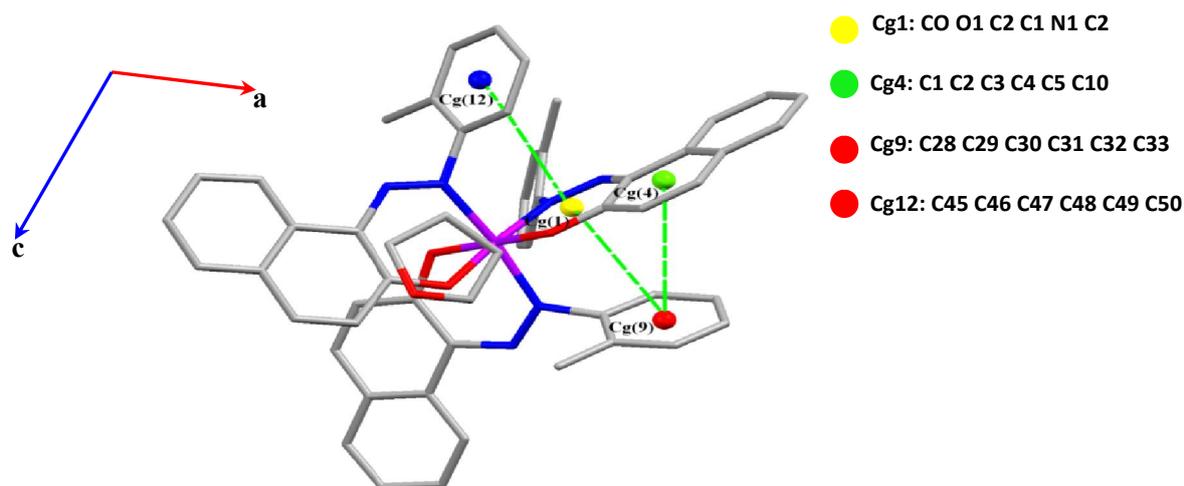


Figure III.15: Représentation des interaction π - π dans le complexe [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co]. C₄H₈O

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (b c), montre que les octaèdres s'enchainent en zigzag le long des axes b et c formant des couche en parallèle le long de l'axe a (Figure III. 16).

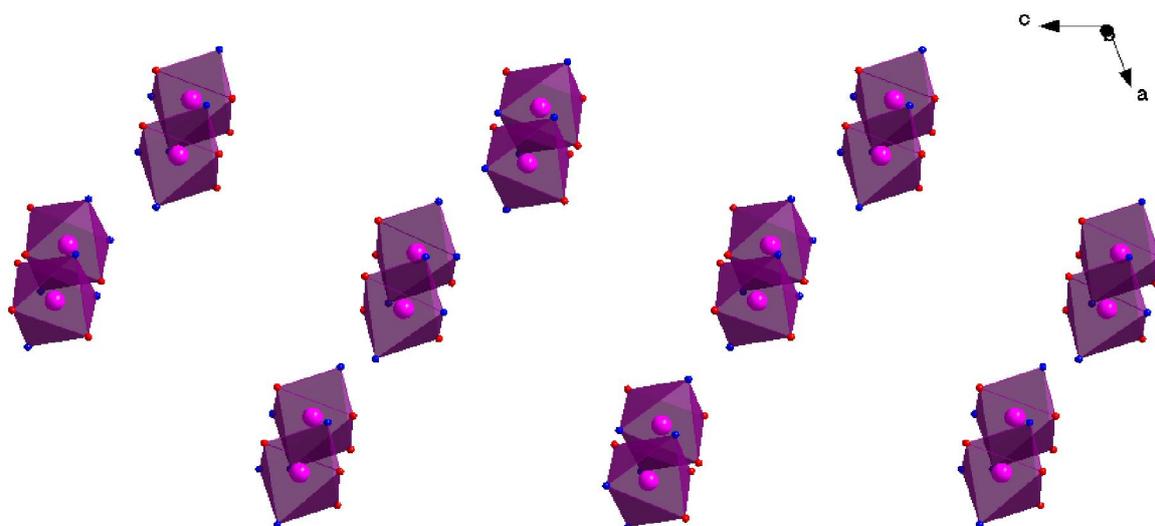


Figure III.16 : Enchainement de la structure selon le plan (bc).

Conclusion.

Les colorants complexes métalliques ont également attiré une attention croissante en raison de leurs caractéristiques électroniques et géométriques intéressantes dans le cadre de leur demande de stockages moléculaires de la mémoire, des éléments optiques non linéaires, système d'impression, etc . Par conséquent, plusieurs études ont été publiées sur la synthèse et les propriétés spectrales de plusieurs barbituriques azoïques et aminoquinoléine, ainsi que leurs complexes de métaux de transition [18].

Dans cette troisième partie, notre intérêt s'est porté sur la conception de nouveaux système de coordination . Nous avons obtenu et caractérisé un nouveau matériau hybridé faisant intervenir le ligands azoïque [1-(o-tolyldiazenyl)naphthalen-2-ol] en présence de l'ion Co(III).

La synthèse du complexe est suivie d'une étude analytique caractéristique par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN¹H, RMN¹³C, ainsi qu'une étude structurale par résolution cristallographie par diffraction RX de la structure obtenue.

Ce complexe de formule [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co]. C₄H₈O de type ML₃X₃ présente une forme d'isomère méridional (mer). La sphère de coordination du cation Co(III) est octaédrique et est composée par trois atomes d'azote et trois atomes d'oxygène de trois ligands azoïques chélates bidentés de type LX. La cohésion du réseau est assurée par des liaisons à caractère hydrogène via des ponts hydrogène : C— H··· O et C— H··· N, et interactions à caractère π formant des couche le long de l'axe **a** qui se développe périodiquement en zigzag le long des axes **b** et **c**.



Bibliographie

- [1]: J. Koh, A.J. Greaves. *Dyes Pigments*;50:13 (2001).
- [2]: J.R. Ferraro, *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, first ed., Plenum Press, New York, p. 168. (1971).
- [3]: M. A. Benaouida, A. Benosmane, H. Bouguerria, S. Bouaoud, & H. Merazig, *ACTA CRYST.* E69, M405. (2013).
- [4]: A. Mili, S. Chetoui, D.-A. Rouag, J.-P. Djukic and C. Bailly *IUCRDATA* .1, X160691.(2016).
- [5]: M. Badea, R. Olar, E. Cristurean, D. Marinescu, A. Emandi, P. Budrugaec, E. Segal, *Thermal stability study of some azo-derivatives and their complexes, Part 2. New azo-derivative pigments and their Cu(II) complexes.* *J. Therm. Anal. Calor.* 77 (3), 815-824. .(2004)
- [6]: E. Ispir, M. Kurtoglu, S. Toroglu. *Synth React Inorg Met-Org Chem*;36:627. (2004).
- [7]: Y. Suzuki, Y. Okamoto, Y. Kurose, S. Maeda, *High-speed Recording Performance of Metal Azo Dye Containing Digital Video Disc-Recordable Discs.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 1669-1674. (1999).
- [8]: R. D. Hancock, A. F. Williams, C. Floriani AND A. E. Merbach (EDS.): *perspectives in coordination chemistry*, verlag helvetica chimica acta, BASEL, (1992).
- [9]: H. Zollinger .*Colour chemistry. Syntheses, Properties, and Applications of Organic dyes.* VCH, Weinheim. (1987).
- [10]: W. Bin, W.Yi-Qun, G. Dong-Hong, G. Fu-Xi, *Optical parameters and absorption of azo dye and its metal- substituted compound thin films.* *Chin. Phys. Lett.* 20 (9),1596-1599. (2003).
- [11]: S. Chetoui, D. A. Rouag, J. P. Djukic, C.G. Bouchet, R. touzani, C. Bailly, A.Crochet et K. M. Fromm. *Acta Cryst* E72,1093-1098.(2016).
- [12]: R. MILCENT. *Stéréochimie, entités réactives et réactions.* EDP Sciences. (2007).
- [13]: J. Park, K. Lang, K. A. Abboud & S. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 16484 16485. (2008).

- [14]: Huang, Q. P., Zhang, S. H., Guo, J. J., Feng, C. & Tang, F. S.
Acta Cryst. E67, m1611. (2011).
- [15]: Huang, Q. P., Guo, J. J., Zhang, Y. D. & Zhang, S. H.
Acta Cryst. E68, m1047. (2012).
- [16]: Q-P. Huang, C-L. Zhang, R-X. Zhao, L. Yang and X-F. Jiang.
Acta Cryst. E69, m601. (2013).
- [17]: W. Galezowski, J.Kuta, & P. M. Kozlowski, J. Phys.
Chem. B, 112, 3177-3183. (2008).
- [18]: K. Hunger «Industrial Dyes: Chemistry, Properties,
Applications», (2003)

Partie IV.

**Caractérisation solvatochromique
de l'équilibre azo-hydrazone de
dérivés d'azonaphtols chromogènes**

IV.1. Généralités.

On sait depuis longtemps que certains groupes d'une molécule donnent naissance à des bandes d'absorption dans des régions données du spectre électromagnétique plus ou moins indépendantes du reste de la molécule [1 - 2].

Plusieurs groupements chromophores d'une molécule peuvent, s'ils sont isolés, se comporter de façon indépendante; autrement dit, les électrons impliqués par les transitions sont localisés sur chaque groupement.

La bande d'absorption se déplace progressivement vers les grandes longueurs d'onde pour les grandes molécules présentant une conjugaison accentuée.

Il s'ensuit que les électrons π mise en jeu dans les transitions concernent la molécule tout entière. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de conjugaison ou de résonance, s'explique par le fait que les électrons non localisés sont bien plus éloignés des noyaux atomiques et sont plus faiblement liés dans les grosses molécules; les niveaux d'énergie sont de ce fait plus rapprochés et les bandes spectrales se situent à des longueurs d'onde plus grandes [3 - 4].

1- Loi de l'absorption.

Les lois de l'absorption ont d'abord été formulées vers 1730 par Lambert puis Bouguer et sont ensuite étendues aux solutions de concentrations variables par Beer aux environs de 1850. Nous allons dans ce qui suit discuter la loi de *Beer-Lambert* [5 - 6].

Soit t la fraction de l'intensité d'une radiation monochromatique transmise à travers un milieu homogène absorbant d'épaisseur l et de concentration c . la loi de *Beer* peut s'écrire :

$$D = \log_{10}(1/t) = \varepsilon c l \quad \text{ou} \quad t = I/I_0$$

La fonction D , appelée capacité d'absorption ou densité optique, présente un intérêt évident puisqu'elle est liée directement à l'épaisseur (l) et à la concentration(c).

On l'appelle coefficient d'extinction moléculaire ou molaire, ou encore capacité d'absorption molaire (ε ou ε_{mol}) lorsque la concentration et épaisseur sont

exprimées respectivement en *mole/l* et *cm*. Sa valeur varie avec la longueur d'onde de la lumière utilisée.

t : transmittance.

I_0 : intensité incidente.

I : intensité transmise.

l : épaisseur du porte échantillon (cellule)

Dans le cas d'un mélange comprenant plusieurs substances absorbantes, la loi de *Beer-Lambert* devient additive soit :

$$D = \varepsilon_1 c_1 l_1 + \varepsilon_2 c_2 l_2 + \dots$$

2- Les bandes d'absorption.

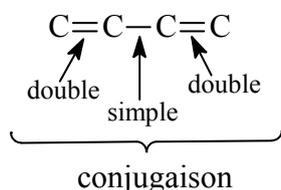
On distingue 4 types de bandes d'absorption dans les spectres UV des molécules organiques. Elles sont caractérisées par la longueur d'onde de leur maximum d'absorption (λ_{\max}) et par l'intensité de ce maximum [7 - 10].

➤ Bandes R :

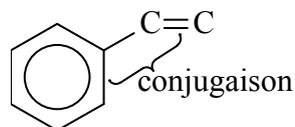
- Elles sont dues à une transition électronique $n \rightarrow \pi^*$.
- Lorsqu'un hétéroatome, porteur d'électrons libres n , fait partie d'un système insaturé ou est conjugué à un tel système, une transition de faible énergie peut se produire : passage d'un électron n non liant dans une orbitale anti-liante π^* .
- Caractéristiques de ces bandes R: faible absorption molaire ; $\varepsilon_{\max} < 100$.

➤ Bandes K (Konjugierte) :

- Elles sont dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.
- Elles apparaissent :
 - dans les spectres de molécules possédant un système de doubles liaisons conjuguées :



▪ dans les spectres de molécules aromatiques possédant des substituant chromophoriques :



- Caractéristiques de ces bandes K : forte absorption molaire ; $\epsilon_{\max} > 10\ 000$.

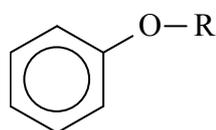
➤ **Bandes B (Benzénoïdes) :**

- Elles sont également dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.
- Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques ou hétéroatomiques.

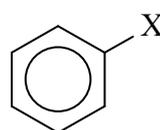
- Caractéristiques de ces bandes B : $\epsilon_{\max} < 1\ 000$ avec une structure fine.

➤ **Bandes E (Ethyléniques) :**

- Elles sont également dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.
- Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques substituées par des groupements auxochromes: les substituants dits auxochromes sont des groupements liés au cycle aromatique par un hétéroatome porteur d'électrons libres n :



et



etc...

avec X, un halogène

- Caractéristiques de ces bandes E : leurs ϵ_{\max} varient entre 2000 et 14000.

3- Applications.

• **Application qualitative :**

➤ Les spectres UV fournissent généralement moins de renseignements sur la structure moléculaire de composés comparés aux spectres RMN ou IR.

➤ Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce à des règles empiriques et à la comparaison avec des spectres-références.

• **Application quantitative :**

Elle est axé principalement sur des applications quantitatives en utilisant la loi de Beer-Lambert.

4- Effets dus aux solvants (solvatochromie).

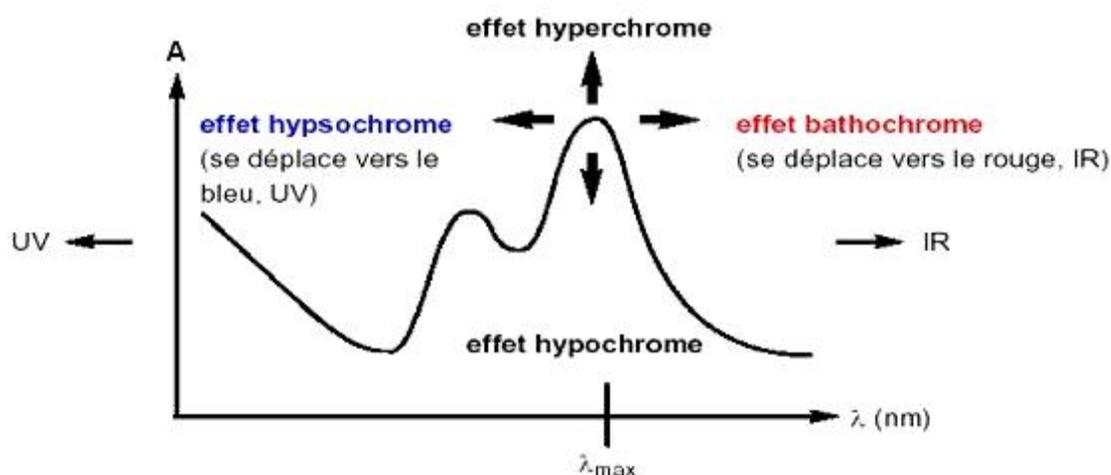
La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution, diffèrent lorsqu'on change de solvant. C'est une des raisons qui rendent les bibliothèques de spectres UV difficilement exploitables. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté / solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité. L'étude de ces modifications permet de tirer quelques règles générales [11 - 14].

5- Terminologie usuelle en spectroscopie UV-Visible.

Il est établi que les chromophores sont des systèmes comportant un nombre suffisant de doubles liaisons conjuguées associés à des groupes donneurs et /ou accepteur d'électron : les autochromes. En modifiant la nature de groupement autochrome sur un même chromophore, il est possible de déplacer l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et ainsi de provoquer un effet bathochrome, le phénomène inverse est appelé effet hypsochrome.

Lors de changement de solvant ou d'ajout de substituant sur la molécule, il peut y avoir une modification du coefficient d'extinction molaire. Si l'intensité d'absorption diminue on a alors un effet hypochrome, les transitions sont moins favorables et le nombre de photons absorbés diminue. L'effet inverse, pour l'intensité qui augmente est appelé effet hyperchrome [15 - 16].

En résumé, l'étude du déplacement et des variations d'intensité des bandes d'absorption par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaître la nature électronique des transitions observées



Effets de déplacement de l'absorption

- **Chromophores des systèmes conjugués.**

Si plusieurs chromophores sont juxtaposés dans une même molécule, l'ensemble forme un système conjugué de chromophores. Le spectre est fortement perturbé par rapport à la simple superposition des effets produits par les chromophores isolés. Plus le nombre d'atomes sur lequel le système conjugué s'étend, plus la délocalisation spatiale des électrons est importante et plus l'écart entre niveau fondamental et niveau excité diminue. Le spectre d'absorption est déplacé " vers le rouge " (effet bathochrome) avec augmentation d'intensité (effet hyperchrome) ; ce phénomène est appelé stabilisation par résonance de l'état excité.

Cet effet est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels dont les formules semi-développées présentent des chromophores conjugués étendus. L'absorption des composés aromatiques est beaucoup plus complexe que celle des éthyléniques. Plusieurs transitions, $\pi \rightarrow \pi^*$ sont observées et elles présentent une structure fine. La substitution du noyau modifie les bandes d'absorption de manière très importante [17 - 18].

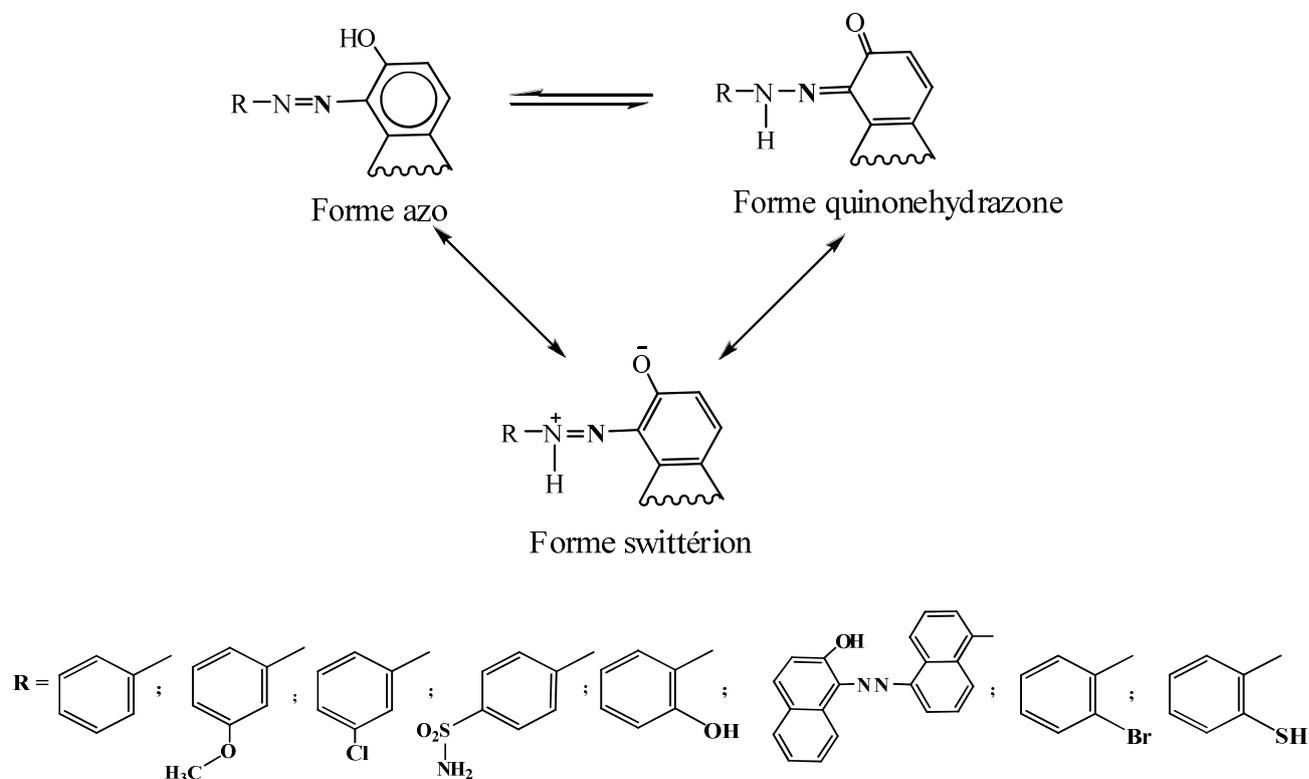
IV.2. Etude solvatochromique de l'équilibre azo-quinonehydrazone.

Introduction

Après l'exposé des méthodes de synthèse et la détermination structurale des produits obtenus, nous avons entrepris l'étude solvatochromique de quelques substrats en vue de déterminer de façon qualitative et quantitative les contributions des différents formes tautomères coexistantes en solution diluées ($\sim 10^{-5}$ M).

Sur une série de huit azo-composés synthétisés nous nous sommes intéressés à l'étude de leurs propriétés d'absorption électronique par spectroscopie U.V-Visible, en vue d'une évaluation illustrée par des courbes quantitatives de la contribution des formes tautomères azo et quinonehydrazone en fonction de la nature structurale du colorant et de la polarité du solvant impliqué [19 - 23].

Chacun des ces azo-composés considérés est mis en solution dans une série de solvants organiques, il s'établit alors un équilibre entre les formes azo et quinonehydrazone dont les structures potentielles –théoriquement possibles- peuvent être schématisées comme suit :



Les intervalles d'absorptions caractéristiques des deux formes tautomères en équilibre, donnés par la littérature, se situent respectivement dans les zones U.V-Visibles suivantes [24] :

Forme	Zone de λ_{\max}
Azo	300 – 450 nm
Quinonehydrazone	450 – 500 nm

Ces zones de λ_{\max} sont utilisées comme repères analytiques pour l'identification des bandes d'absorption des deux principales entités en équilibre [25 - 26].

1- Préparation des solutions pour analyse spectroscopique.

Une série de solutions 10^{-5} M des composés [Col₁ ; Col₂ ; Col₃ ; Col₄ ; Col₅ ; Col₆ ; Col₇ ; Col₈] sont minutieusement préparées à température ambiante (25°C) et conservées dans une série de solvants rigoureusement anhydres et purs avant l'enregistrement de leurs spectres U.V-Visibles.

Il est bien connu que les solvants usuels utilisés en chimie organique, ne peuvent guère se classer selon un schéma simple, du fait de la variété de leurs propriétés physico-chimique. Beaucoup d'essais de classification sont proposés sous divers aspect correspondant le plus souvent à des répartitions limitatives à caractère généralement qualitatif.

Selon la classification de Parker, on peut scinder les solvants organiques en trois groupes principaux selon leur interaction spécifique avec le soluté [27] :

- Les solvants apolaires aprotique : $\epsilon < 15$; $\mu < 2D$; $E_t \equiv 30 - 40$ (non donneur de liaison hydrogène).
- Les solvants dipolaires aprotiques : $\epsilon > 15$; $\mu > 2.5D$; $E_t \equiv 40 - 47$ (non donneur de liaison hydrogène).
- Les solvants portiques : $E_t \equiv 47- 63$ (donneur de liaison hydrogène).

[ϵ : constante diélectrique ; μ : moment dipolaire ; E_t : parametre empirique issu de mesure spectroscopique en Kcal/mole]

Les solvants choisis pour réaliser cette étude sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.1. Caractéristiques physiques des solvants utilisés [28].

Solvants	Nature	Polarité	Force éluante	ϵ	$\mu(D)$	Limite de transparence
Méthanol	Polaire Protique	5.1	0.95	32.7	2.87	205 nm
Ethanol	Polaire Protique	4.3	0.88	24.55	1.66	210 nm
Acétonitrile	Polaire aprotique	5.8	0.65	37.5	3.92	190 nm
Acétone	Polaire aprotique	5.1	0.56	20.7	2.70	330 nm
Diméthylsulfoxyde	Polaire aprotique	7.2	0.75	47	3.96	268 nm
Acétate d'éthyle	Polaire aprotique	4.4	0.58	6.0	1.85	256 nm
Dichlorométhane	Polaire aprotique	3.1	0.49	8.93	1.44	245 nm
Éther diéthylique	Aprotique apolaire	2.8	0.38	4.30	1.098	171 nm
Toluène	Apolaire aprotique	2.4	0.29	2.40	0.4	285 nm

- **La polarité du solvant** traduit son pouvoir solvatant qui dépend à son tour de la somme de toutes les interactions intermoléculaires.

- **La proticité du solvant** caractérise l'aptitude quantitative des forces de transfert de charge intermoléculaires, on distingue les solvants π -donneurs comme les hydrocarbures aromatiques et oléfiniques, les solvants n-donneurs comme les alcools, les amines, les éthers... et enfin les solvants σ -donneurs comme les halogénures d'alkyles...[29 - 33].

2. Résultats et discussion.

En effet l'action ou l'influence du solvant sur le spectre d'absorption électronique d'une substance est connu depuis longtemps. Hantzsch a baptisé le phénomène de la variation de la position, de l'intensité et de la forme des bandes d'absorption d'un composé en fonction du solvant impliqué sous la dénomination de « solvatochromie » [34].

Partie IV.: Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de dérivés d'azonaphtols chromogènes

Les λ_{\max} en manomètre (nm) et les densités optiques (D.O) des bandes d'absorption U.V-Visible caractéristiques des deux formes tautomères respectives azo et quinonehydrazone pour chacun des azo-composés considérés dans les différents solvants sont rassemblés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Maximum d'absorption λ_{\max} en (nm) et densité optique des formes azo et quinonehydrazone des composés considérés.

Solvants		Méthanol		Ethanol		Acétonitrile	
Composés	Forme	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O
Col ₁	Azo	325.9	0.069	/	/	/	/
	Hydrazo	477.5	0.173	/	/	/	/
Col ₂	Azo	/	/	320.0	0.047	/	/
	Hydrazo	/	/	485.6	0.053	/	/
Col ₃	Azo	/	/	307.2	0.029	305.2	0.039
	Hydrazo	/	/	480.5	0.071	470.8	0.083
Col ₄	Azo	309.1	0.022	/	/	304.7	0.076
	Hydrazo	483.8	0.0310	/	/	470.3	0.096
Col ₅	Azo	321.1	0.376	/	/	321.11	0.432
	Hydrazo	508.71	0.071	/	/	490.31	0.088
Col ₆	Azo	313.0	0.0417	361.1	0.0398	319.3	0.222
	Hydrazo	485.7	0.0381	507.3	0.0382	505.5	0.113
Col ₇	Azo	307.21	0.049	310.2	0.009	/	/
	Hydrazo	475.9	0.088	476.6	0.010	/	/
Col ₈	Azo	362.0	0.044	362.6	0.042	/	/
	Hydrazo	477.0	0.041	482.5	0.041	/	/

Partie IV.: Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de
dérivés d'azonaphtols chromogènes

Solvants		Acétone		Diméthylsulfoxyde		Acétate d'éthyle	
Composés	Forme	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O
Col ₁	Azo	314.4	0.073	/	/	310.2	0.081
	Hydrazo	472.5	0.180	/	/	423.0	0.186
Col ₂	Azo	319.8	0.039	/	/	/	/
	Hydrazo	432.7	0.177	/	/	/	/
Col ₃	Azo	/	/	329.9	0.034	308.7	0.116
	Hydrazo	/	/	481.47	0.191	475.0	0.210
Col ₄	Azo	/	/	307.7	0.061	/	/
	Hydrazo	/	/	482.6	0.137	/	/
Col ₅	Azo	360.6	0.041	391.4	0.008	/	/
	Hydrazo	474.9	0.118	537.1	0.386	/	/
Col ₆	Azo	/	/	321.9	0.020	367.5	0.0449
	Hydrazo	/	/	514.4	0.040	516.0	0.0464
Col ₇	Azo	/	/	/	/	/	/
	Hydrazo	/	/	/	/	/	/
Col ₈	Azo	/	/	/	/	355.8	0.065
	Hydrazo	/	/	/	/	480.1	0.051

Solvants		Dichlorométhane		Toluène		Éther diéthylique	
Composés	Forme	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O
Col ₁	Azo	/	/	320.5	0.090	305.7	0.106
	Hydrazo	/	/	477.2	0.191	474.4	0.211
Col ₂	Azo	320.5	0.137	/	/	323.6	0.153
	Hydrazo	488.7	0.211	/	/	477.4	0.203
Col ₃	Azo	306.7	0.078	/	/	305.2	0.131
	Hydrazo	479.5	0.168	/	/	469.8	0.239
Col ₄	Azo	308.8	0.093	/	/	309.5	0.137
	Hydrazo	477.86	0.203	/	/	475.9	0.262
Col ₅	Azo	310.2	0.097	/	/	/	/
	Hydrazo	480.5	0.193	/	/	/	/
Col ₆	Azo	370.9	0.0571	/	/	323.7	0.103
	Hydrazo	535.5	0.0879	/	/	503.7	0.078
Col ₇	Azo	322.92	0.233	/	/	320.19	0.407
	Hydrazo	485.70	0.031	/	/	482.06	0.079

Partie IV.: Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de dérivés d'azonaphtols chromogènes

L'examen des intensités maximales des spectres d'absorption U.V-Visibles dans l'éther diéthylique des différents composés considérés fait principalement apparaître que (**Figure IV.1**) :

- Le composé Col1 [1-(phenyldiazenyl) naphthalen-2-ol] en solution éthylrique présente une bande d'absorption à 305.7 nm avec une intensité de 0.106 et une autre à 474.4nm avec une intensité de 0.211

- Pour le composé Col3 [1-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol] les bandes correspondantes sont situées respectivement à 305.2nm; 469.8nm avec des intensités 0.131, 0.239 respectivement dans le même solvant.

- Quand aux autres colorants substitués sur le cycle benzène, leurs bandes d'absorption caractéristiques se situent dans la même zone que les deux composés précédents mais avec des intensités plus élevées. Ce déplacement hyperchrome résulte de l'exaltation du phénomène de la conjugaison induit par la présence des substituants dans l'ordre :

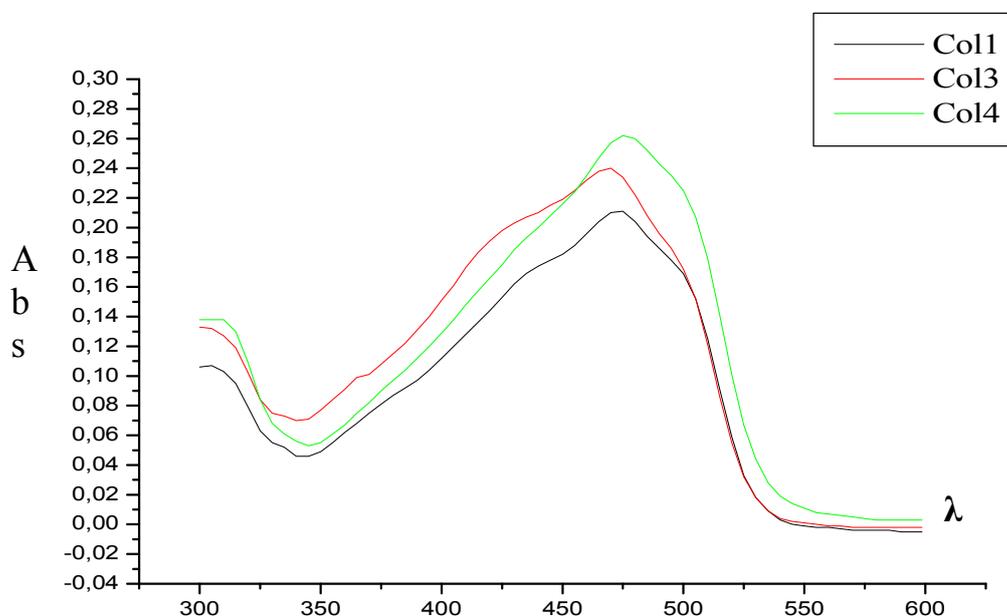
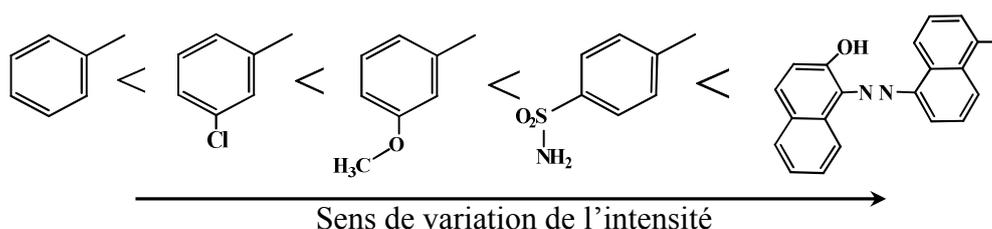


Figure IV.2 : Aspect de l'allure des spectres U.V-Visible montrant l'effet des substituants dans l'éther diéthylique sur Col₁, Col₃ et Col₄.

Partie IV.: Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de dérivés d'azonaphtols chromogènes

Dans une seconde étape, nous précédon à l'enregistrement des spectres UV-Visible d'un composé azoïque (Col4 [4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl) diazenyl) benzenesulfonamide]) en différent solvants (**Figure IV.2**). On constate alors particulièrement en examinant les nouveaux spectres obtenus :

- Dans le méthanol les bandes d'absorption observées respective à 309.1nm ; 483.8nm correspondantes a des intensités 0.022 ; 0.0310.

- Le spectre du composé dans le DMSO montre L'appariation de deux bandes caractéristiques ; l'une situé à 307.7nm avec une intensité 0.061et l'autre a environ 482.6 d'intensité 0.137.

- Pour le dichloromethane les bandes correspondantes sont situées respective à 308.8nm, 477.86nm avec les intensités suivantes 0.093 et 0.203.

- Et dans une solution éthylique les bandes d'absorption observées respective à 309.5nm ; 475.9nm correspondantes a des intensités 0.137 ; 0.262.

L'examen d'aspect de l'allure des spectres montre qu'il est clair et évident que l'intensité des bandes d'absorption suivent des ordres de variation en sens inverse l'un de l'autre en fonction de la polarité de solvant.

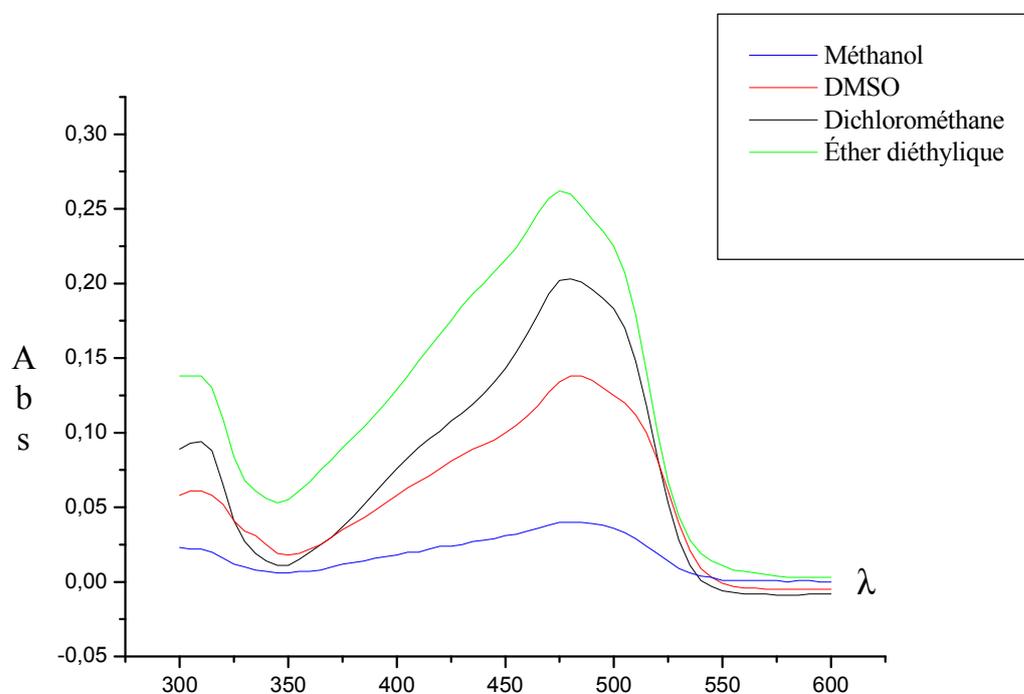
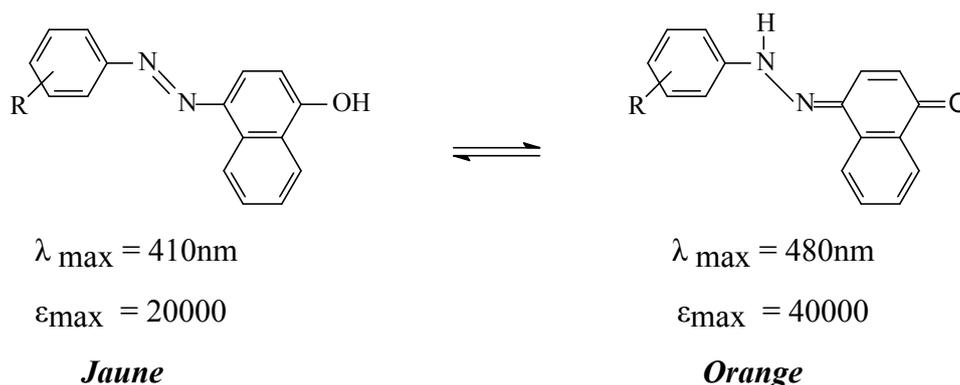


Figure IV.2 : Aspect de l'allure des spectres U.V-Visible montrant l'effet des solvants Méthanol, DMSO, Dichlorométhane et Ether diéthylique sur Col4.

Partie IV.: Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de dérivés d'azonaphtols chromogènes

L'effet combiné soluté-solvant-spectre d'absorption permet dans certains cas bien définis d'étudier qualitativement ou quantitativement les équilibres azo-hydrazone et caractériser par le biais de courbes solvatochromiques d'absorption l'abondance relative des formes tautomères mises en jeu en fonction des solvants impliqués et de la concentration de l'azo-composé pris comme soluté à température constante dans un domaine de concentration bien défini (généralement faible) [35 - 36].

La tautomérisation azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et Collaborateurs [38]. L'étude a été réalisée sur un colorant orange obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphtoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque avec R = H et l'hydrazone avec R = H. On a alors supposé à juste titre à l'époque qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérisation :



Cette découverte a incité les chercheurs à s'investir dans l'étude des phénomènes de tautomérisation : azo/hydrazone ; un phénomène qui non seulement est intéressant mais aussi présentant une extrême importance pour les colorants azoïques commerciaux parce que les tautomères développent différentes couleurs, différentes propriétés (par exemple, solidité à la lumière), différents profils toxicologiques, et une puissance tinctoriale variable.

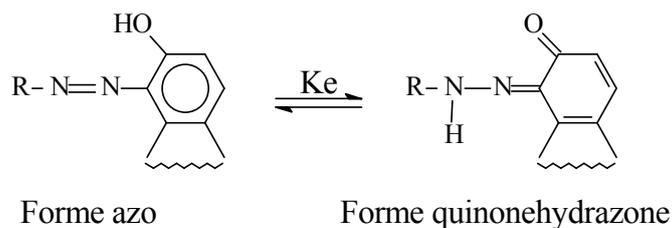
Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux devraient exister sous la forme tautomère la plus abondante qui est généralement la forme hydrazone.

Les colorants hydroxyazo présentent des coexistences de proportions de tautomères d'azo et d'hydrazone, variables en fonction du milieu ; alors les colorants

Partie IV.: Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de dérivés d'azonaphtols chromogènes

d'azophénol existent presque totalement sous la forme quinonehydrazone, excepté quelques cas spéciaux [39].

L'étude et l'évaluation quantitative des proportions respectives des formes tautomères azo et quinonehydrazone, à partir des intensités relatives des bandes d'absorption U.V-Visible, à 25°C de l'équilibre :



La méthode de calcul utilisée pour déterminer les pourcentages relatifs des deux formes tautomères est la suivante [37-38] :

$$D.O = A = \epsilon c l \Rightarrow \epsilon = D.O / c l$$

$$[azo] / [hydrazo] = D.O_{azo} / D.O_{hydrazo} \qquad [azo] + [hydrazo] = c = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$d'où : \text{hydrazo \%} = [D.O_{hydrazo} / D.O_{azo} + D.O_{hydrazo}] \times 100$$

$$\text{azo \%} = 100 - \text{hydrazo \%}$$

$D.O$: densité optique, ϵ : coefficient d'extinction molaire ; c : concentration en mol/l ; l : l'épaisseur de la cellule = 1 cm .

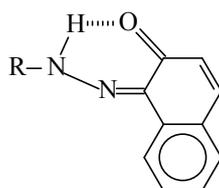
$[azo]$: concentration de la forme azo; $[hydrazo]$: concentration de la forme quinonehydrazone.

Le calcul de proportions des deux formes tautomères obtenus pour chacun des azo-composés considérés, dans une série de solvants de polarité variable, a conduit à l'obtention des résultats regroupés dans le tableau ci dessous :

**Tableau IV.3 :Variation quantitative des formes azo et quinonehydrazone
 en fonction du solvant à 25°C.**

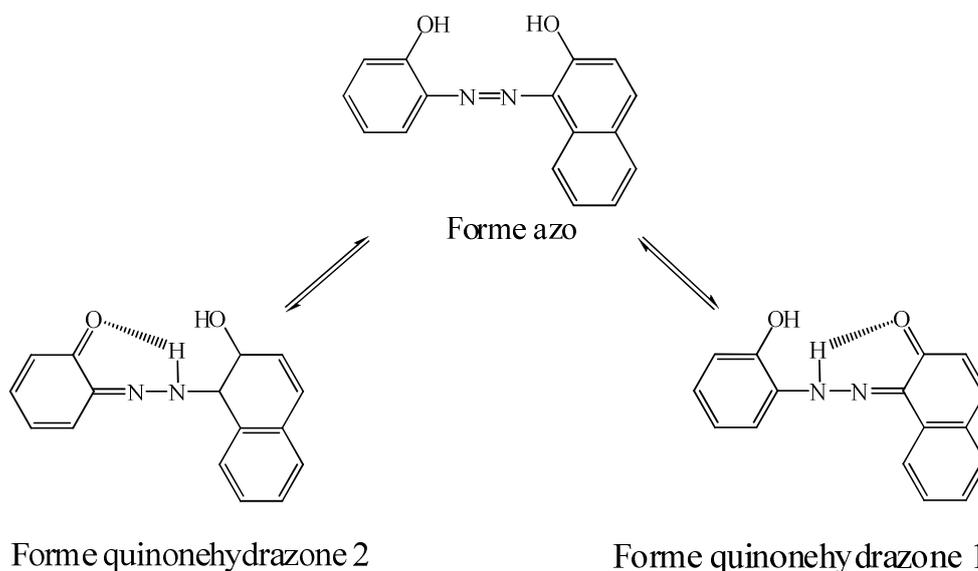
Solvants	Composés															
	Col ₁		Col ₂		Col ₃		Col ₄		Col ₅		Col ₆		Col ₇		Col ₈	
	<i>Azo%</i>	<i>hyd%</i>														
Méthanol	28.51	71.49	/	/	/	/	41.51	58.49	84.12	15.88	64.28	35.72	35.77	64.23	52.10	47.90
Ethanol	/	/	47.00	53.00	29.00	71.00	/	/	/	/	51.0	49.0	47.34	52.63	50.60	49.40
Acétonitrile	/	/	/	/	31.97	68.03	44.19	55.81	83.08	16.92	66.27	33.73	/	/	/	/
Acétone	28.86	71.14	17.84	82.16	/	/	/	/	/	/	/	/	25.79	74.21	/	/
<u>Diméthyl sulfoxyde</u>	/	/	/	/	15.12	84.88	30.81	69.19	/	/	33.34	66.66	2.03	97.96	/	/
Acétate d'éthyle	30.34	69.66	/	/	31.59	64.41	/	/	/	/	49.2	50.8	/	/	56.04	43.96
Dichloro méthane	/	/	39.37	60.63	31.71	68.29	31.42	68.58	88.26	11.74	39.4	60.6	33.45	66.55	/	/
Toluène	32.03	67.97	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Éther diéthylique	33.44	66.56	42.98	57.02	42.98	57.02	34.34	65.66	83.75	16.25	56.91	73.09	/	/	/	/

On constate que pour l'ensemble des composés azoïque considérés sauf les composés Col₅ et Col₈, la forme quinonehydrazone est toujours majoritaire par rapport à la forme azo correspondante dans l'ensemble des solvants utilisés. En effet, cette constatation est justifiée par l'étendue de la conjugaison et de la chélation par liaison hydrogène conduisant à une structure cyclique décompressée de stabilité plus grande :

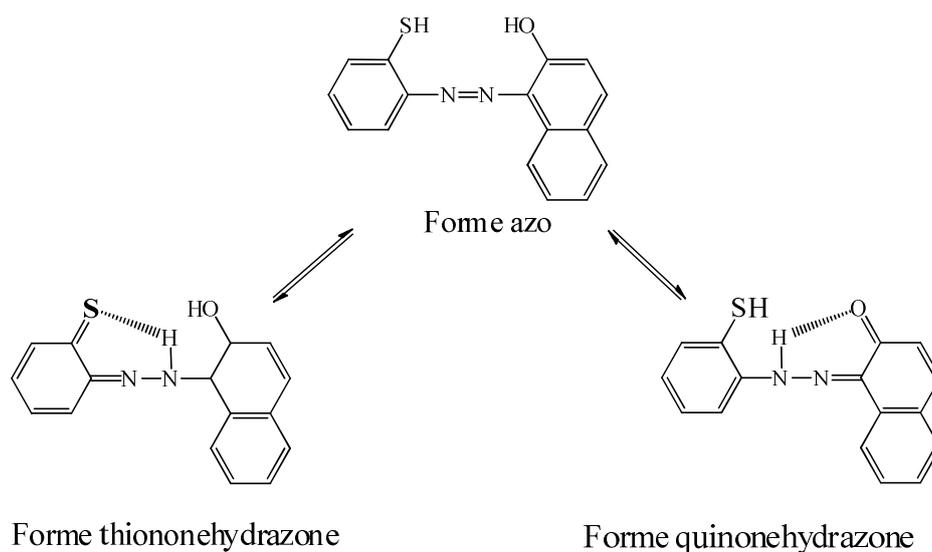


Au contraire dans les composés Col₅ et Col₈ la forme azo est toujours majoritaire par rapport à la forme quinonehydrazone correspondante dans l'ensemble des solvants utilisés. On justifie cette observation par la présence d'une autre deuxième forme tautomère plus stable :

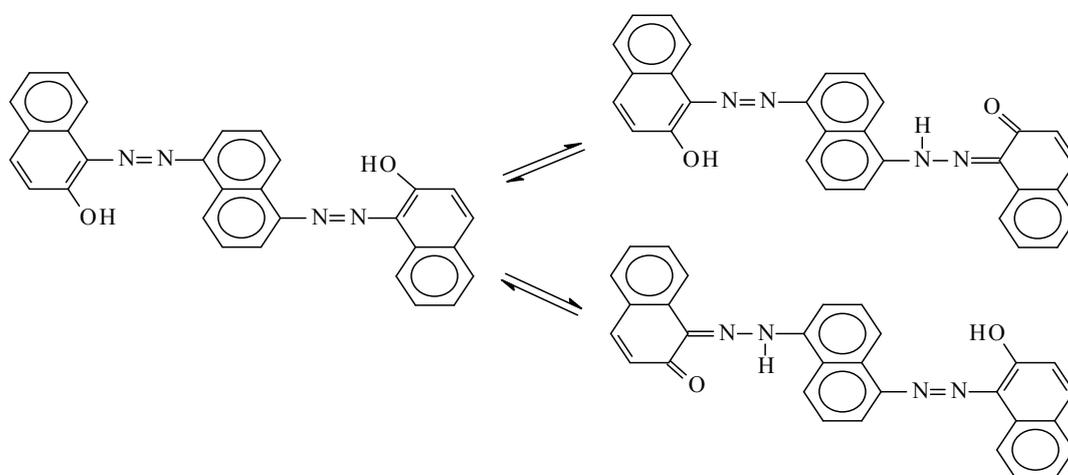
- 1- la quinonehydrazone dans Col₅.
- 2- la thiononehydrazone dans Col₈.



Partie IV.: Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de dérivés d'azonaphtols chromogènes



Dans le composé Col₆ on observe que les proportions des deux formes tautomères sont sensiblement identiques, on peut expliquer cette égalité par la nature structurale de ce composé qui est disazoïque à résidus latérales similaires porteurs de groupes hydroxyles. L'équilibre mis en jeu est le suivant :



La représentation quantitative de la forme quinonehydrazone en fonction du groupement R de chaque azo-composé en sont illustrées par les courbes de la figure IV.3.

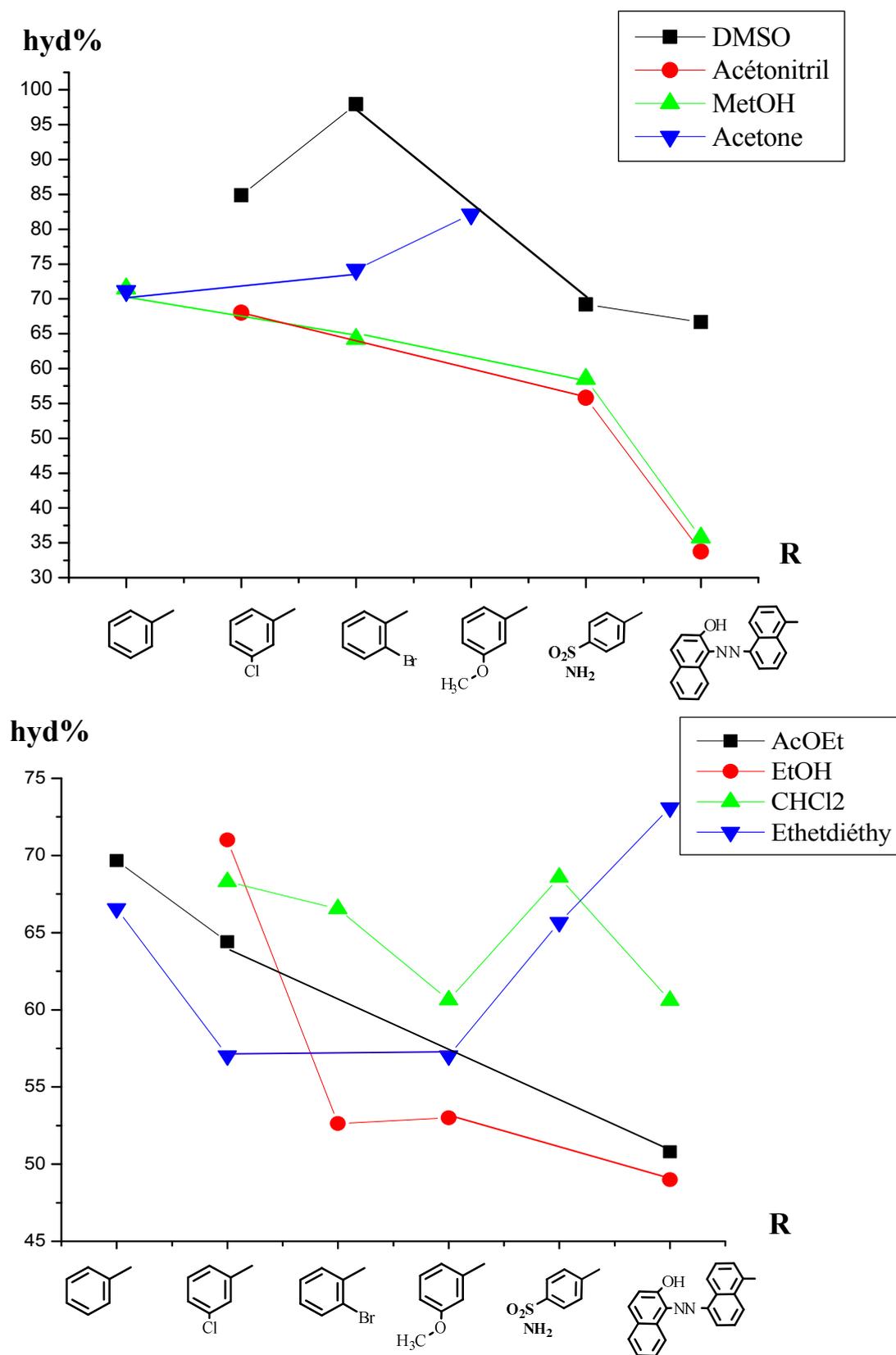
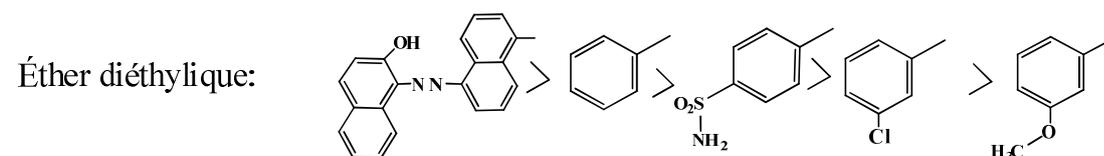
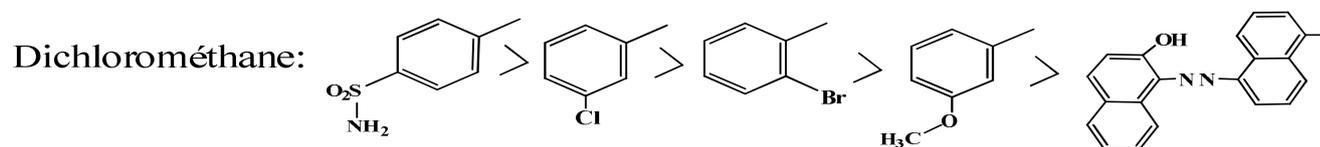
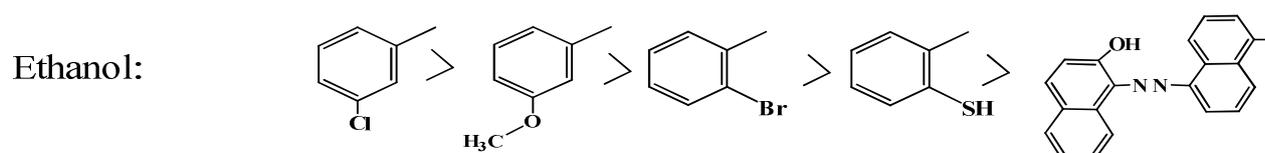
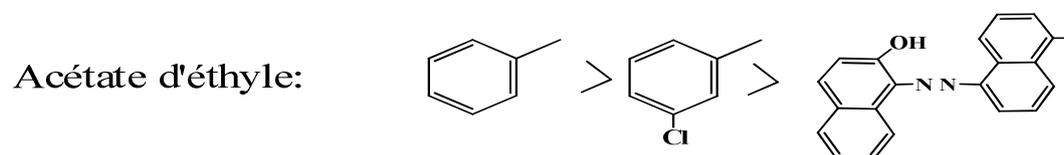
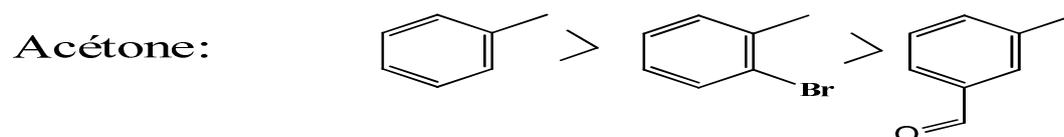
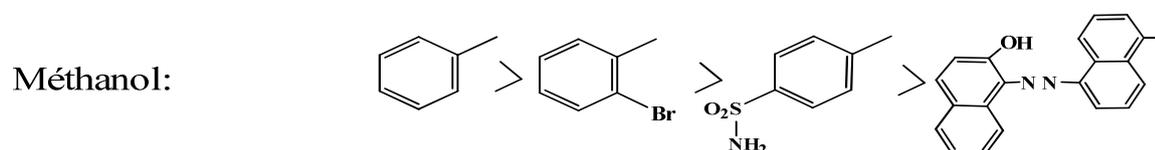
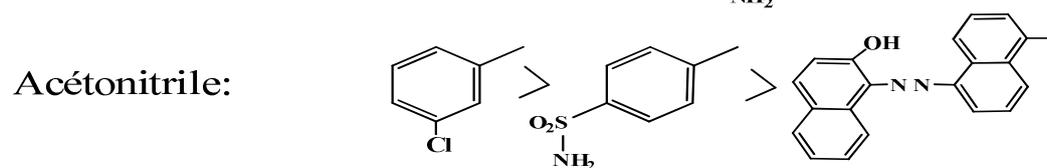
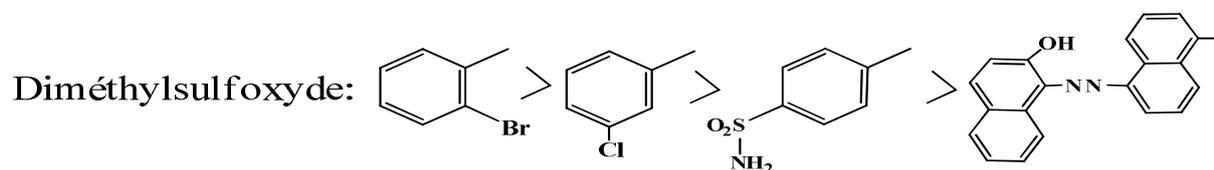


Figure IV.3 : Représentation quantitative des formes quinonehydrazone en fonction de groupement R.

Partie IV.: Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de dérivés d'azonaphtols chromogènes

On constate, d'après les valeurs ci-dessus, que dans le même solvant, la variation de la constante d'équilibre est influencée par la nature structurale du groupement R et que les séquences respectives de classement décroissant de K_e en fonction de R pour chacun des solvants sont :



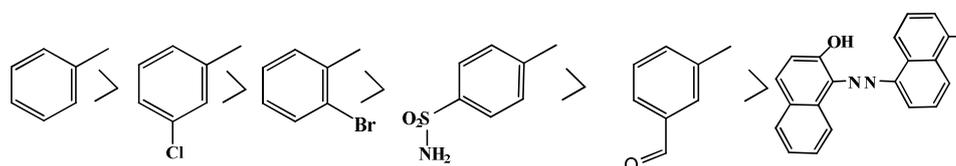
Partie IV.: Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de dérivés d'azonaphtols chromogènes

Les constantes d'équilibre respectives K_e , pour chacun des azo-composés en solution, calculées à partir des proportions relatives des deux formes tautomères coexistantes, dans chacun des solvants sont consignées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Calcul de la constante d'équilibre K_e des deux formes tautomères à 25°C dans les différents solvants.

Solvants	$K_e = \text{hydrazo \%} / \text{azo \%}$							
	Col ₁	Col ₂	Col ₃	Col ₄	Col ₅	Col ₆	Col ₇	Col ₈
Méthanol	2.24	/	/	1.41	0,18	0.55	1.79	0.92
Ethanol	/	1.12	2.79	/	/	0.96	1.11	0.98
Acétonitrile	/	/	2.13	1.26	0,20	0.51	/	/
Acétone	2.46	4.60	/	/	/	/	2.88	/
Diméthylsulfoxyde	/	/	5.61	2.24	/	1.99	39.39	/
Acétate d'éthyle	2.29	/	2.04	/	/	1.03	/	0.78
Dichlorométhane	/	1.54	2.15	2.18	0,13	1.54	1.99	/
Toluène	2.12	/	/	/	/	/	/	/
Éther diéthylique	1.99	1.33	1.33	1.91	0.19	1.28	/	/

La représentation graphique de $K_{eMoyenne}$ de chacun des azo-composés dans les différents solvants utilisés en fonction de la nature structurale du groupe R (**Figure IV.4**), permet de classer les différents groupements R selon leur influence décroissante sur la constante d'équilibre moyenne, qui donne l'ordre suivant :



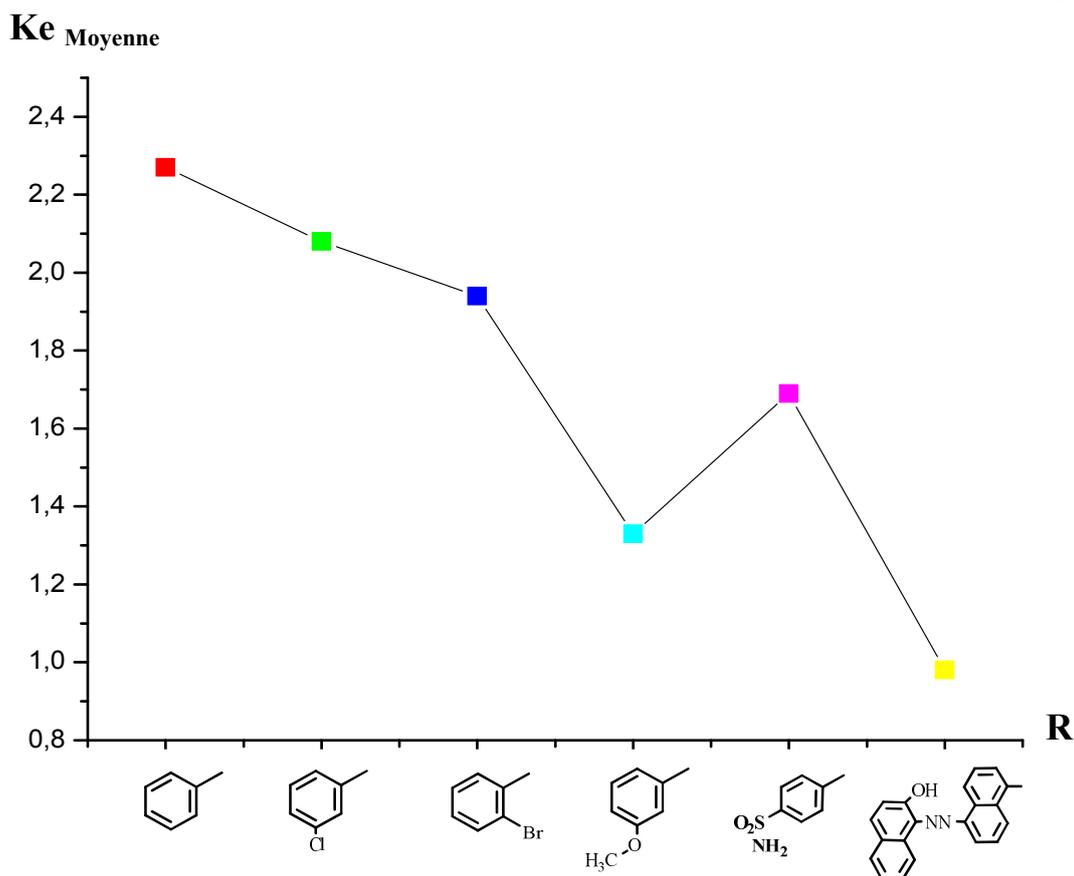


Figure IV.4 : Corrélation graphique entre K_e Moyenne et le groupe R.

On observe que le groupe R de la structure des composés dans tous les solvants utilisés influence la constante d'équilibre de façon à diminuer la proportion relative de la forme quinonehydrazone.

La représentation graphique de quantitative de la forme quinonehydrazone en fonction de polarité du solvant pour chacun des six composés considérés, conduit à l'obtention de courbes, à variation non régulière dont les allures sont illustrées par de la figure IV.5.

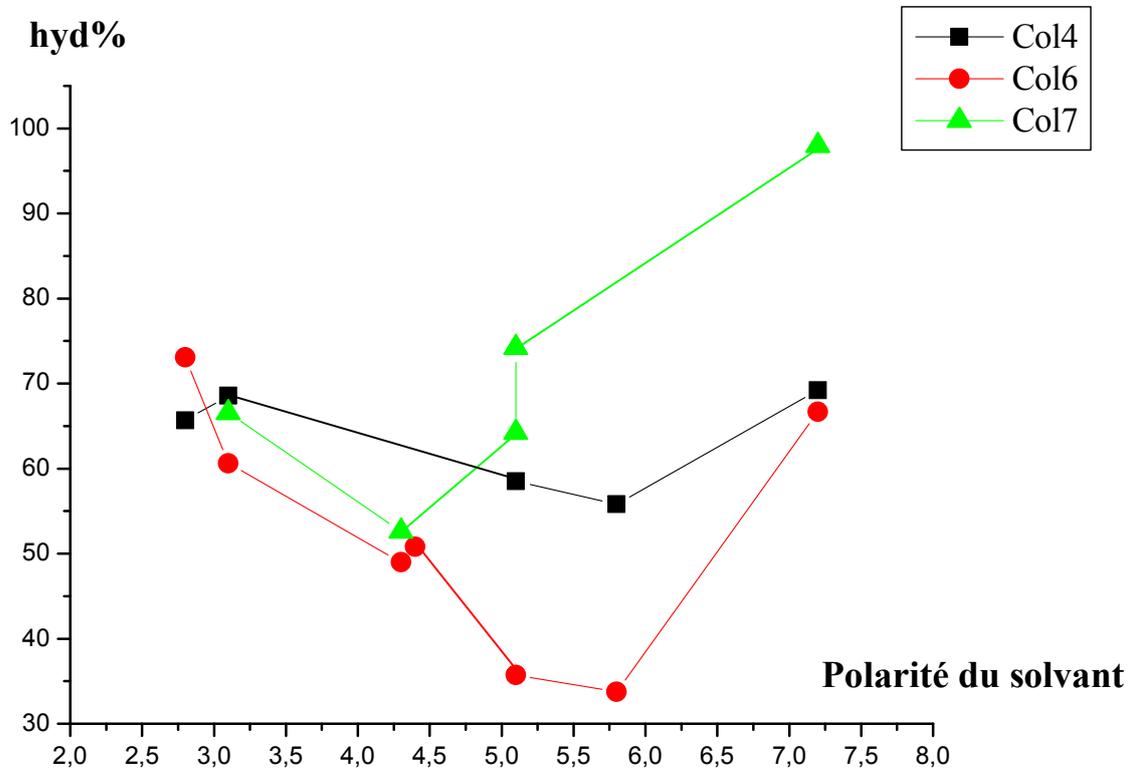
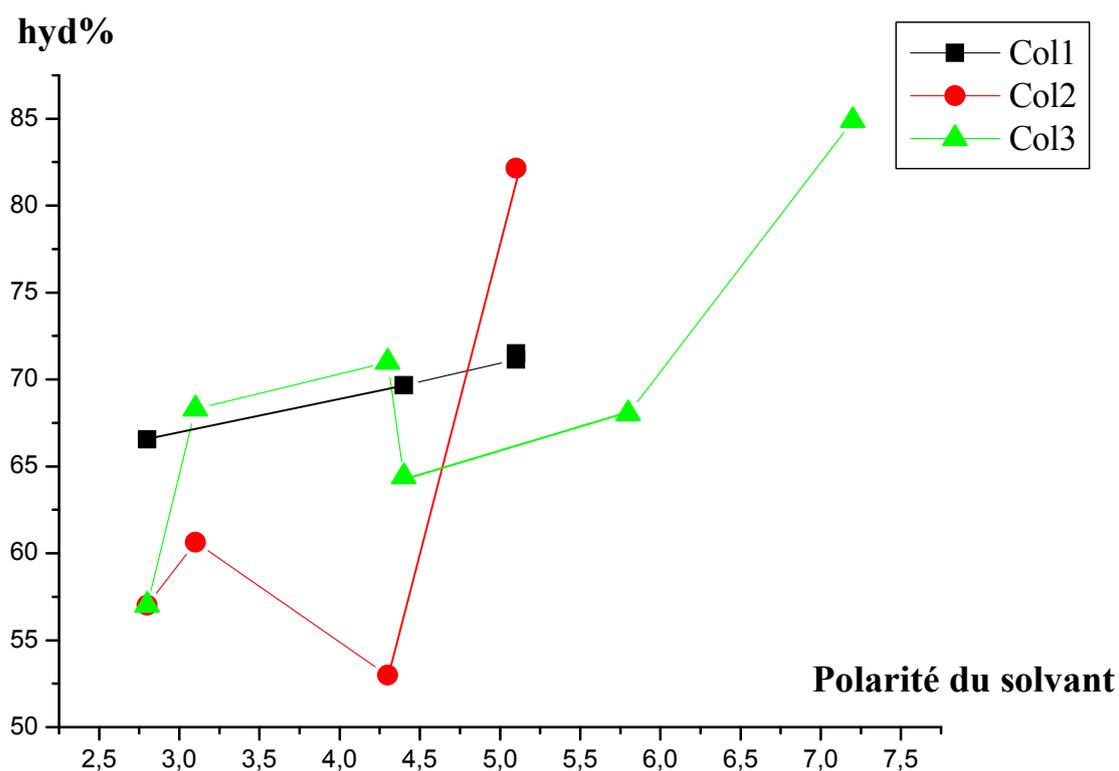


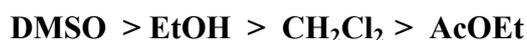
Figure IV.5 : Courbes représentatives de hyd% en fonction de la polarité du solvant.

D'après les différentes courbes précédentes relatives aux six composés on peut dire que la forme quinonehydrazone est d'autant plus favorisée dans les solvants aprotiques polaires (surtout dans Diméthylsulfoxyde).

Dans les solvants polaires protiques, on observe une variation décroissante de la forme quinonehydrazone quand la polarité du solvant augmente:



Par contre l'augmentation de la polarité du solvant pour les solvants polaires aprotiques conduit à l'augmentation de la forme quinonehydrazone.



Mais lorsqu'on a comparé les solvants polaires protiques avec les solvants polaires aprotiques, on a observé que pour la forme quinonehydrazone est plus favorisée dans le solvant polaire aprotique.

En général la forme quinonehydrazone est plus favorisée dans les solvants aprotiques comparativement aux solvants protiques.

La représentation graphique de K_e Moyenne pour chacun des solvants en fonction de la polarité du solvant pour les azo-composés étudiés, (**Figure IV.6**), montre la prédominance décroissante de la forme quinonehydrazone dans les solvants considérés qui suit l'ordre :

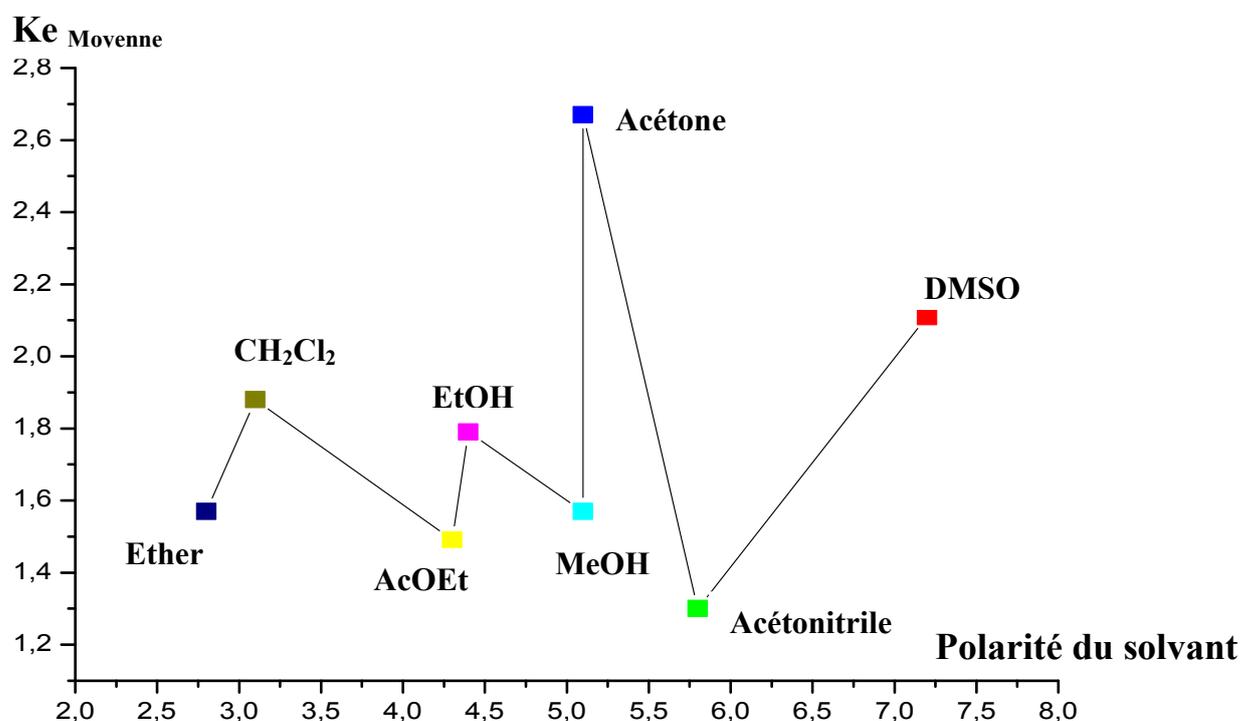


Figure IV.6 : Corrélation graphique entre K_e Moyenne et la polarité du solvant.

Conclusion.

Les azoïques possèdent quelques caractéristiques spectrales UV-visible intéressantes, en effet, notre travaux sur les spectres d'azoïques diversement substitués ont montré que le déplacement des bandes d'absorption est en relation avec :

- La nature du solvant
- La nature de la bande d'absorption considérée [k: $\pi \rightarrow \pi^*$, R: $n \rightarrow \pi^*$, B: $\pi \rightarrow \pi^*$].
- La nature structurale du soluté d'absorption impliqué.

Dans cette partie, on a exposé une étude solvatochromique des propriétés d'absorption électronique en terme relation et corrélation entre l'influence du solvant et les effets structuraux des azo-composé synthétisés.

L'analyse des résultats laisse apparaitre que le facteur principal responsable des augmentations d'intensité est directement lié à la nature structurale du groupement R du colorant azoïque. Cependant l'intensité des bandes d'absorption subit une variation hypochrome décroissante en fonction de la polarité de solvant.

Ces composés sont le siège d'un équilibre chimique entre deux formes tautomères azo et quinonehydrazone dont les proportions sont relativement quantifiées et évaluées par une étude des variations des valeurs de la constante d'équilibre K_e en fonction de la polarité du solvant utilisé, qui ont montrés que la forme quinonehydrazone est souvent prépondérante par rapport à la forme azo.



Bibliographie

- [1]: H. Zollinger. Color Chemistry - syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, (1991).
- [2]: K. Venkataraman., «The Chemistry of Synthetic Dyes», Vol.III. John Xiley and Sons, New York, (1987).
- [3]: KH.Saunders and R.L.M.Allen, « Aromatics Diazo Coumpounds », 3rd. Ed.,Edward Arnold, London, (1985).
- [4]: A. Bouchoul. "Caractérisation spectrométrique d'azo-composés tinctoriaux et de systèmes acylants potentiels" thèse de doctorat d'état, université frères mentouri constantinel, (2002).
- [5]: K.Maclaren, « The Colour Science of Dyes and Pigments », Adam Hilger Ltd.,Boston, (1985).
- [6]: J. Sokolowska , D. Hinks and H.S. Freeman , Dyes and Pigments, Vol. 48, N°1, pp. 15-27, (2001).
- [7]: W. Yao and X. Qian , Dyes and Pigments, Vol. 48, N°1, pp. 43-47, (2001).
- [8]: J.T.Austin , « Shreve's Chemical Process Industry », Mc Graw Hill, New York, (1986).
- [9]: H.Zollinger, « Color Chemistry », 2 nd Ed., VCH Publishers Inc., New York, (1991).
- [10]: S. M. Burkinshaw, K. Lagonika and D. J. Marfell, Dyes and Pigments, Vol. 58, N°2, pp.157-170, (2003).
- [11]: S.H. Kim , K.S. Ock , J.H. Kim , K.N. Koh and S.W. Kang ,Dyes and Pigments, Vol.48, N°1, pp.1- 6, (2001).
- [12]: D.Hinks , H. Freeman , Y. Arai , H. Ando , Dyes and Pigments, Vol.48, N°1, (2001), pp.7-13.
- [13]: E. Peter , Dyes and Pigments, Vol.48, N°3), pp.187-195, (2001).
- [14]: P. F. Gordon & P. Gregory, Organic Chemistry in Colour, Springer-Verlag, Berlin, (1983).
- [15]: C. I.Pearce, J. R Lloyd and J. T. Guthrie: a review, Dyes and Pigments, pp.179-196, (2003).
- [16]: M.B. Fennerty , Gastrointest. Endosc., Vol.47, N°3, pp.313-315, (1998).

- [17]: R.T. Shaffer , J.M. Francis, , J.G. Carrougner , S.S. Root, C.E. Angueira , R. Szyjkowski , S.C. Kadakia , Gastrointest. Endosc., Vol.47, N°3, pp.257-260, (1998).
- [18]: A. Papazian , P. Descombes , J.-P. Capron , A. Lorriaux, Gastroentero. Clin. Biol., Vol. 9, pp.16-22, (1985).
- [19]: W. Yao and X. Qian , Dyes and Pigments, Vol. 48, N°1, pp.43-47, (2001).
- [20]: F.P.Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction, Wageningen University, Pays-Bas (2002).
- [21]: K. Maclaren, The Colour Science of Dyes and Pigments, Adam Hilger Ltd., Bristol-Boston, (1985).
- [22]: T. Veysoglu, L.A. Mitscher and J.K. Swayse, Synthesis, N°10, pp. 807- 810, (1980).
- [23]: F. Serratosa and J. Xicart , « Organic Chemistry In Action : The Design of Organic Synthesis », 2nd Ed., Elseviers Publishers, p.58, (1996).
- [24]: A.I.Vogel , « Pratical Organic Chemistry », 3rd Ed., pp.946-952, (1991).
- [25]: M.A. Weaver and L. Shuyleworth, Dyes and Pigments, Vol.3, pp. 81-85, (1982).
- [26]: K. E. Van Cott , T. Amos , H. W. Gibson , R. M. Davis and J. R. Heflin, Dyes and Pigments, Vol. 8, N°3, pp. 145-155, (2003).
- [27]: A.J. Parker, Chem. Rev. 69 (1969)
- [28]: J. Leonard , B. Lygo and G. Procter , « Advanced Pratical Organic Chemistry », 2nd .Ed., Chapman and Hall, New York, (1996).
- [29]: Chimie des couleurs et des odeurs - Capon, Courilleau, Valette Cultures et Techniques, (1993).
- [30]: M. Grieve & T. Biermann, The population of coloured textile fibres on outdoor surfaces, Science & Justice, 37(4), 231-239, (1997).
- [31]: B. Elvers , S. Hawkins and W. Russey , « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry : Analytical Methods I », Vol. B5, 5th Ed., VCH Publishers, New York, p.259, (1994).
- [32]: D.T. Sawyer , W.R. Heineman, , J.M. Beebe , « Chemistry Experiments for Instrumental Methods », John Wiley and Sons Inc, pp.215-221, (1984).

- [33]: M. Okawara , T. Kitao , T. Hirashima and A. Matusyuka , « Organic Colorants », Elsevier Science Publishers, pp.114-120, (1988).
- [34]: M. Wang, K. Funabiki, M. Matsui, Dyes and Pigments, pp. 57, 77-86, (2003).
- [35]: J. Kelemen , G. Kormany and J. Rihs , Dyes and Pigments, Vol.3, p.249, (1982).
- [36]: A.I.Vogel , « Pratical Organic Chemistry », 3rd Ed, pp.946-952, (1991).
- [37]: T. Jesionowski, M. Pokora, W. Tylus, A. Dec and A. Krysztafkiewicz, Dyes and Pigments, Vol.57, N°1, pp.29-41, (2003).
- [38]: C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 2nd revised and enlarged edition, VCH, Weinheim, p, 75.(1990).
- [39]: K. Hubner. "History - 150 Years of mauveine". Chemie in unserer Zeit. 274-275, (2006).

Conclusion générale

Les colorants azoïques sont une des classes chimiques les plus importantes de ce domaine. Ils représentent environ 60% de colorants organiques existants sur le marché. Ils sont utilisés pour teindre les fibres naturelles et synthétiques présentes dans la nourriture, les confiseries, les cosmétiques et les boissons.

La fabrication des colorants azoïques est appelée processus de diazotation par lequel une amine aromatique se transforme en un élément de diazonium qui réagit à son tour avec un composant de couplage, qui peut être le phénol, le naphthol ou une amine.

Ce travail est consacré à la synthèse, la caractérisation, la détermination structurale de quelques dérivés d'azonaphtols et d'un complexe métallique azoïque ainsi l'étude solvatochromique.

En premier lieu, nous avons préparé une série de dérivés d'azonaphtol en utilisant la méthode de diazotation classique suivie par une copulation sur les dérivés de naphthols.

Une première caractérisation des produits obtenus a été réalisée par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN¹³C, RMN¹H sur ces colorants. Nous avons ensuite procédé à une étude cristallographique pour déterminer leurs structures.

A partir de l'étude cristallographique de ces cinq nouvelles structures, on a pu confirmer sans ambiguïté que la configuration obtenue est bien la configuration trans et que l'équilibre tautomérique entre les deux formes azo et quinohydrazone est déplacé vers la forme quinohydrazone.

L'analyse structurale nous a permis également de procéder à une étude sur la planéité de tous ces nouveaux composés en comparant l'angle de déviation entre les deux systèmes (benzène et naphthalène). La nature du substituant introduit sur le cycle benzène influe directement sur la valeur de l'angle de déviation observé. Cette étude a également montré que la cohésion du cristal est principalement assurée par des liaisons intermoléculaires de type C—H \cdots N, C—H \cdots π et π — π .

Un nouveau complexe à base de cobalt a été synthétisé en utilisant le 1-(o-tolyldiazenyl) naphthalen-2-ol comme ligand organique. Ce complexe est de type ML_3X_3 , il est formé par un atome central de cobalt lié à trois ligands azoïques bidentates de type LX. Chaque ligand se coordine par une liaison dative de l'atome d'azote du noyau benzénique et par une liaison covalente de l'oxygène du naphthol. La stabilité des édifices cristallins est assurée par des liaisons à caractère hydrogène via des ponts hydrogène : $C-H \cdots O$ et $C-H \cdots N$, et interactions à caractère π formant des couche le long de l'axe **a** qui se développe périodiquement en zigzag le long des axes **b** et **c**.

L'étude solvatochromique de huit azo-composés a permis de montrer, qu'en solution, ces azo-composés sont bien le siège d'un équilibre chimique entre les deux formes azo et quinonehydrazone et que cette dernière est répondérante dans l'ensemble des solvants considérés.

L'évaluation de la constante d'équilibre K_e , montre également que l'abondance de la forme quinonique dépend de la nature structurale de l'azo-composé considéré et de la polarité du solvant utilisé.

Annexes.

Annexe I

1- Analyse infrarouge

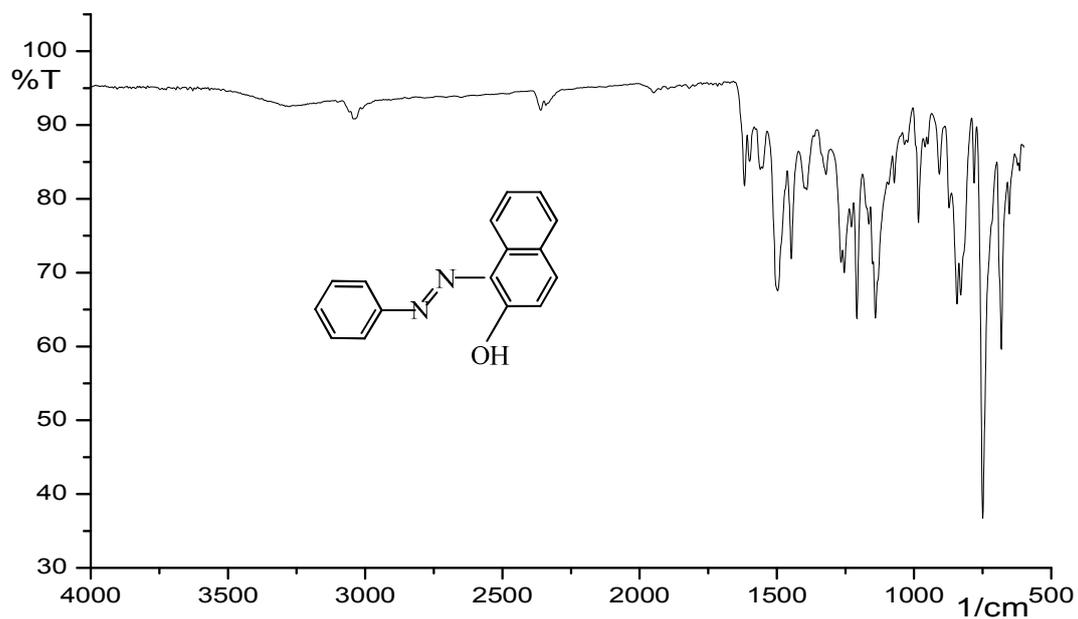


Figure I.1: Col₁[1-(phenyldiazenyl)naphthalen-2-ol]

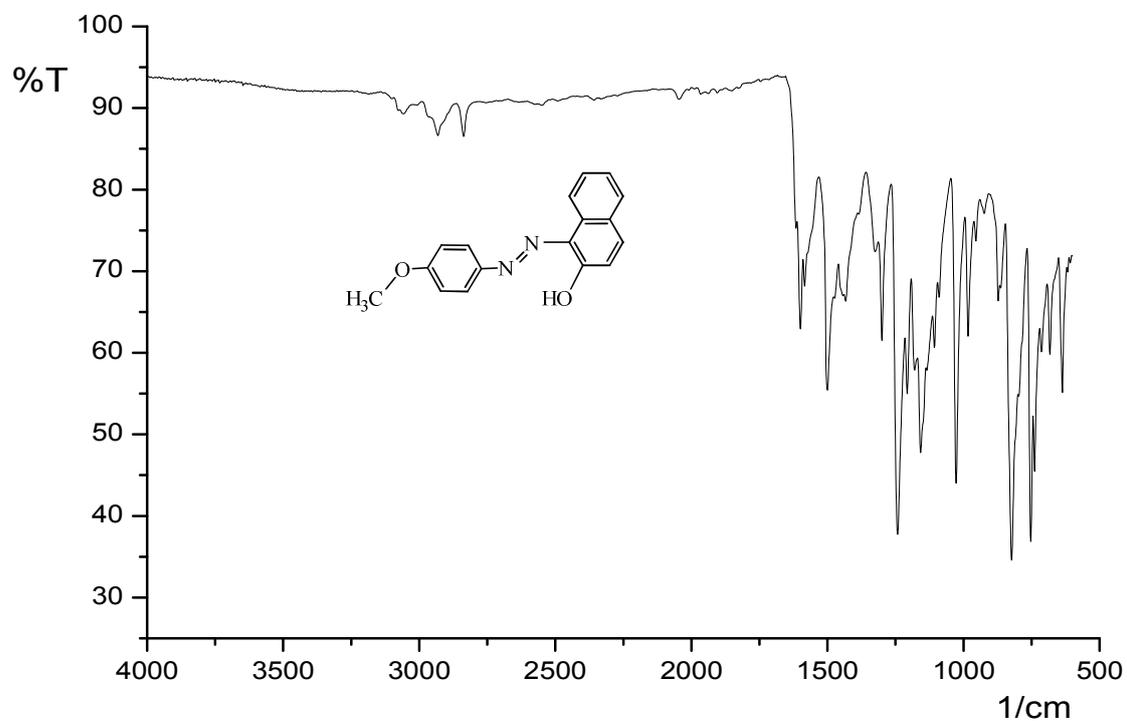


Figure I.2: (Col₂ [1-((4-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol]).

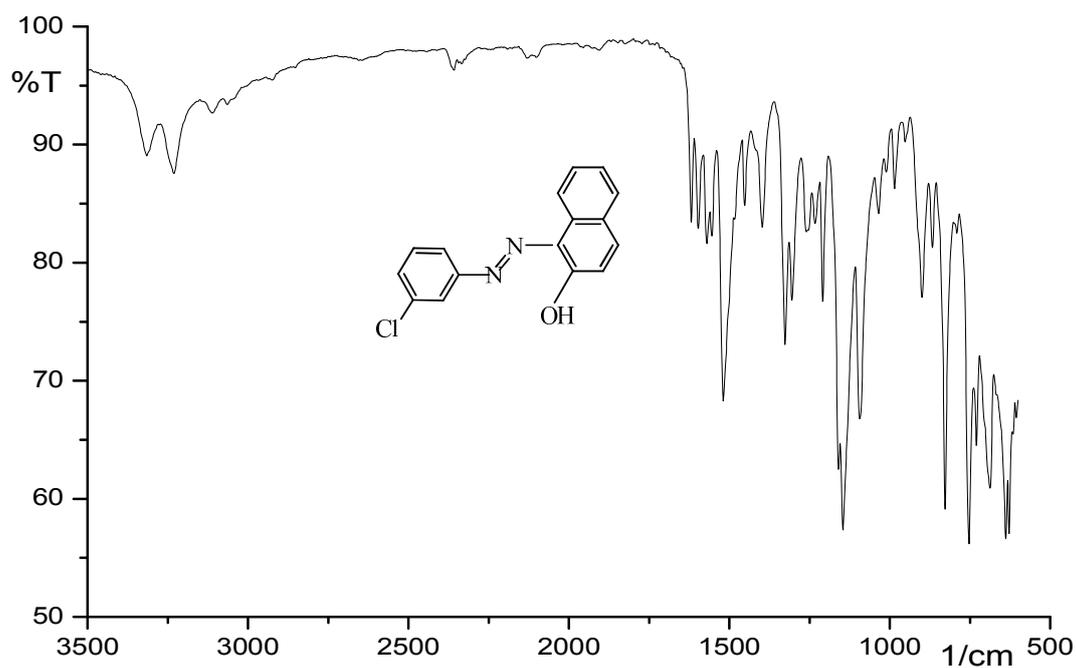


Figure I.3: Col₃ : [1-((3-chlorophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol]

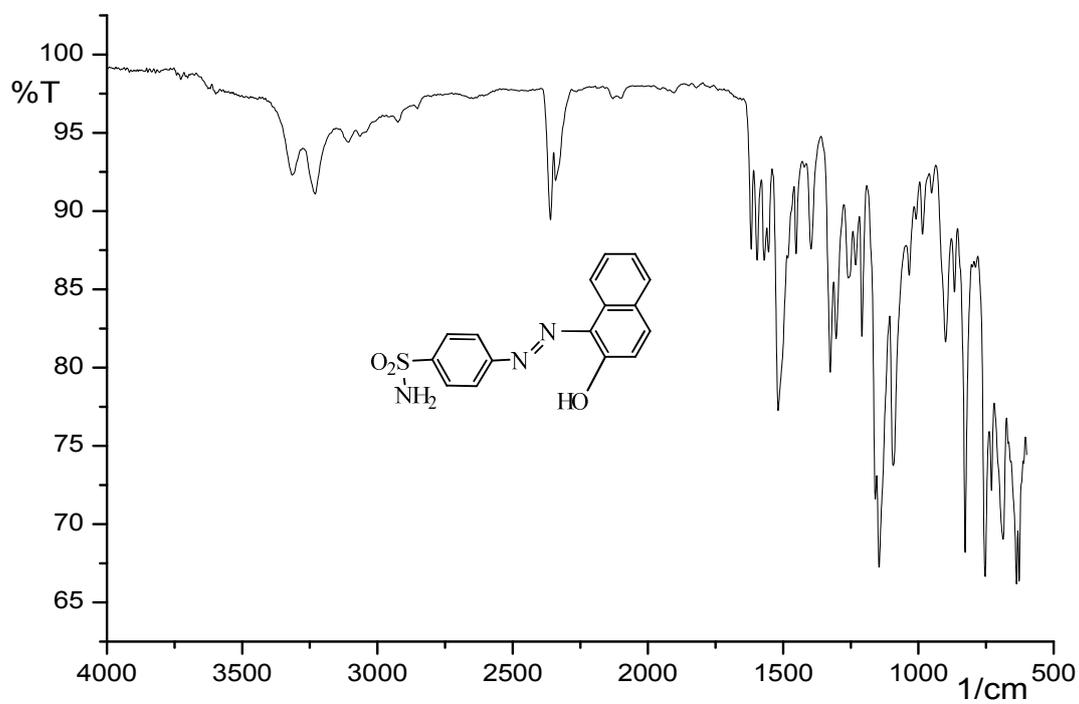
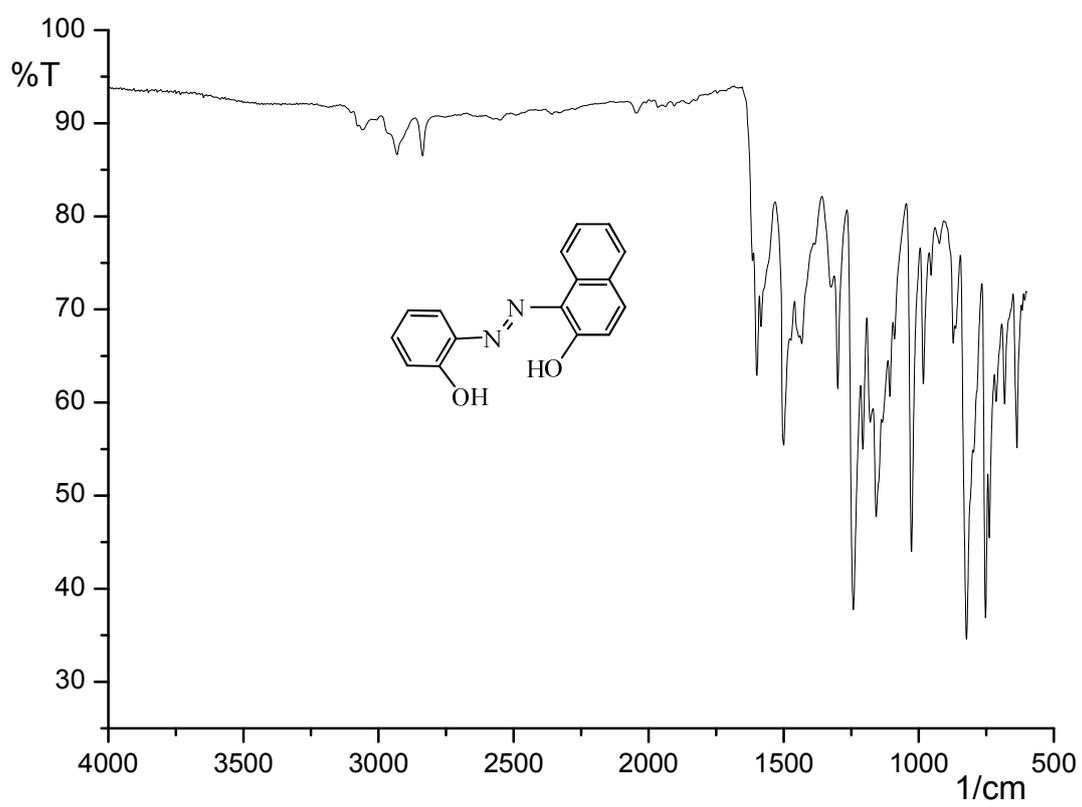


Figure I.4: Col₄ : 4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl) diazenyl)benzenesulfonamide]



Figures I.5: Col₅ : [1-((2-hydroxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-ol]

2- Analyse RMN¹-H.

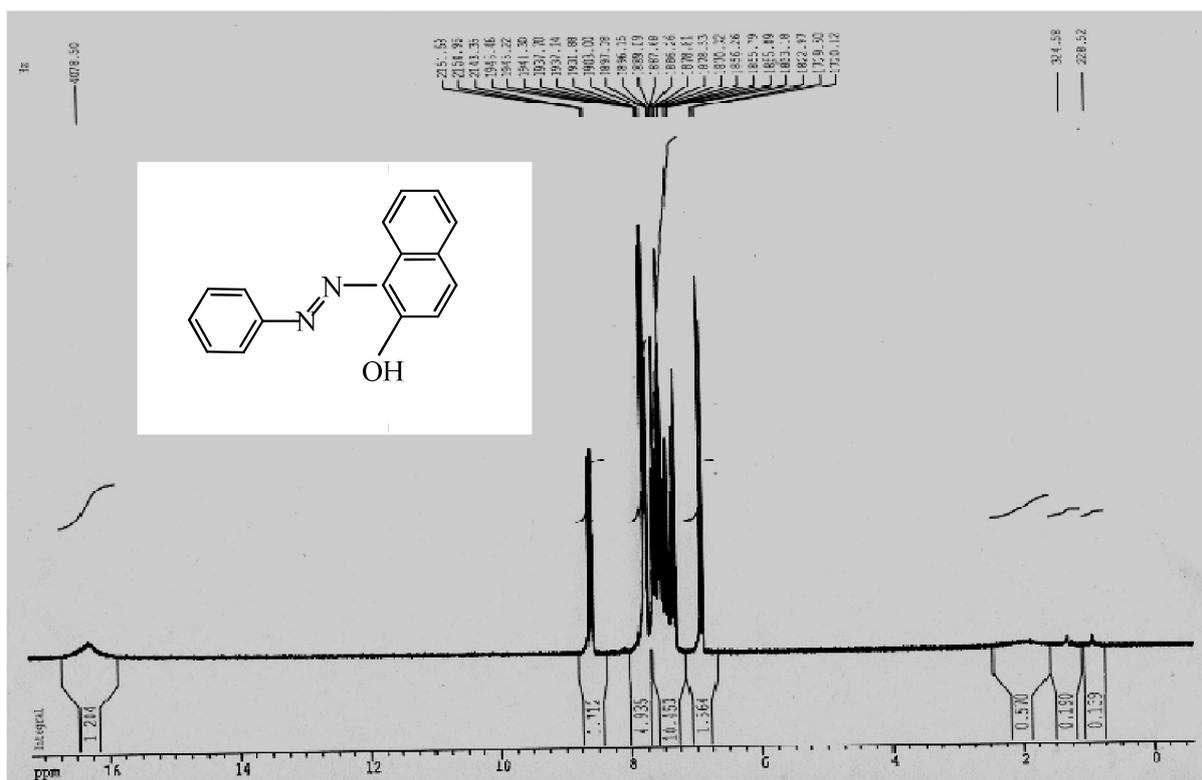


Figure I.6: Col₁: [1-(phenyldiazenyl) naphthalen-2-ol]

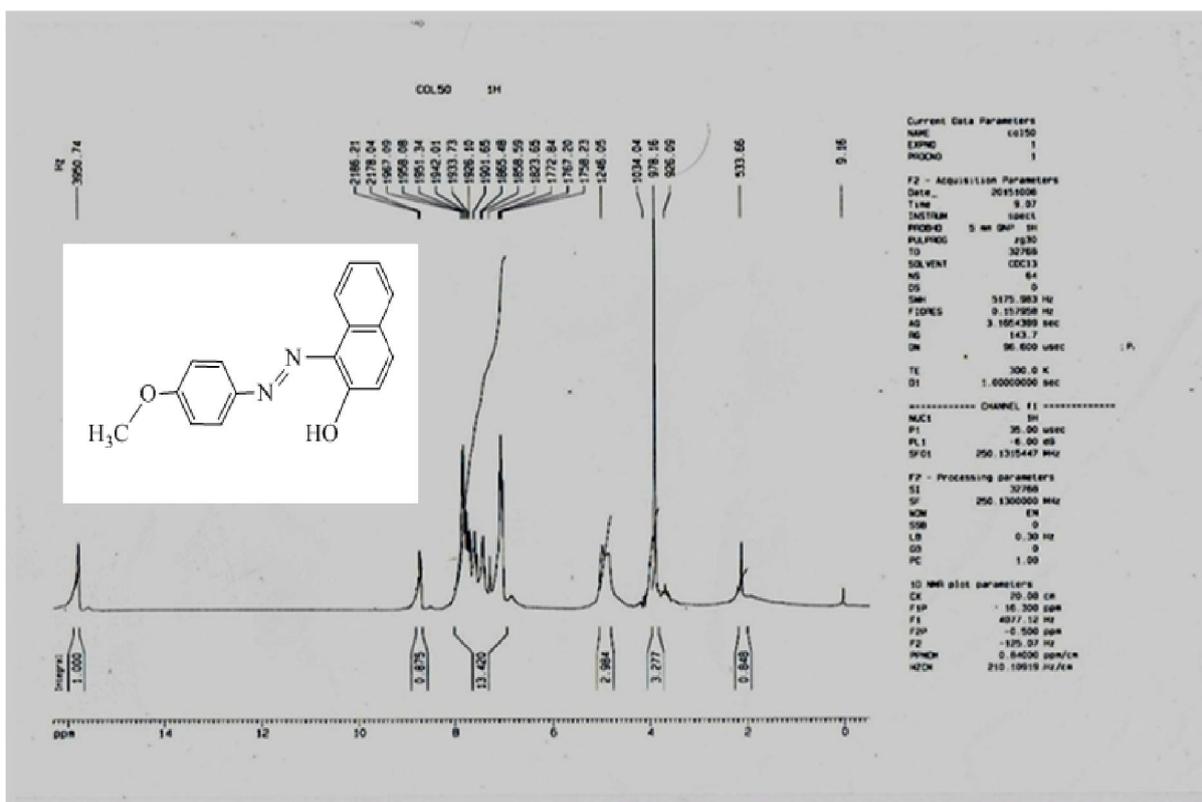
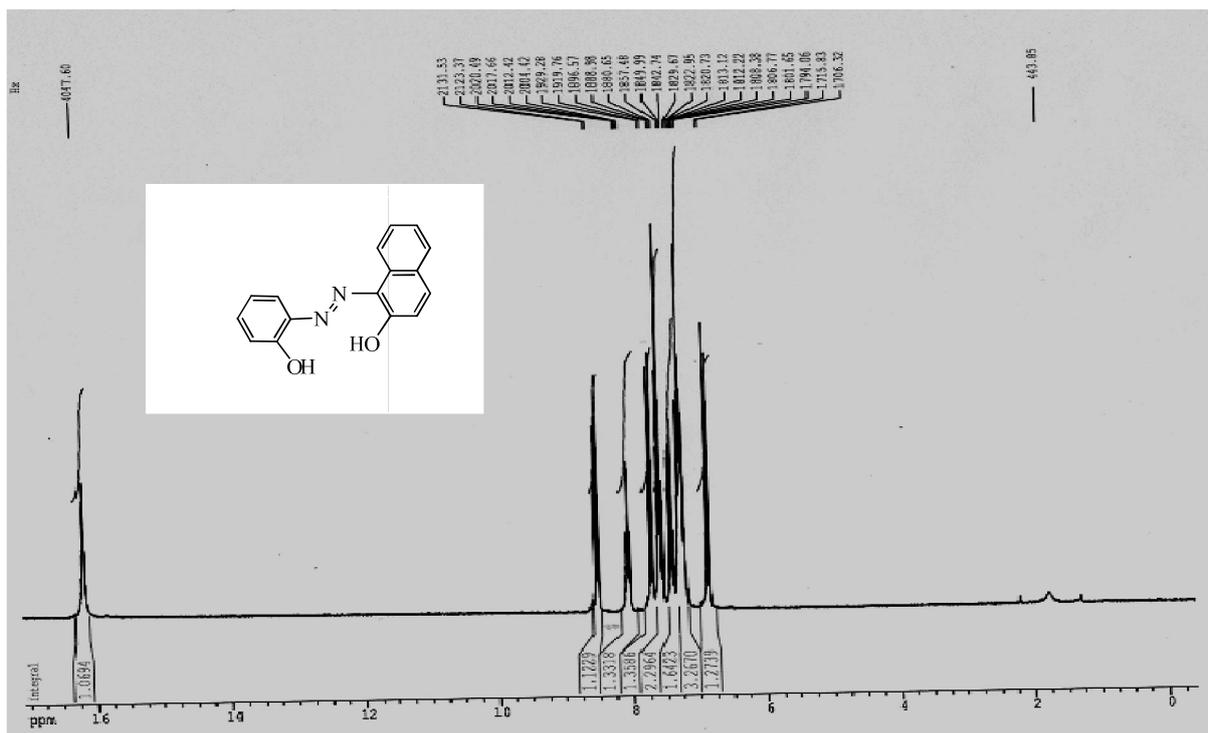


Figure I.7: (Col₂ [1-((4-methoxyphenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol]).



Figures I.10: Col₅ [1-((2-hydroxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-ol].

3-Analyse RMN¹³-C.

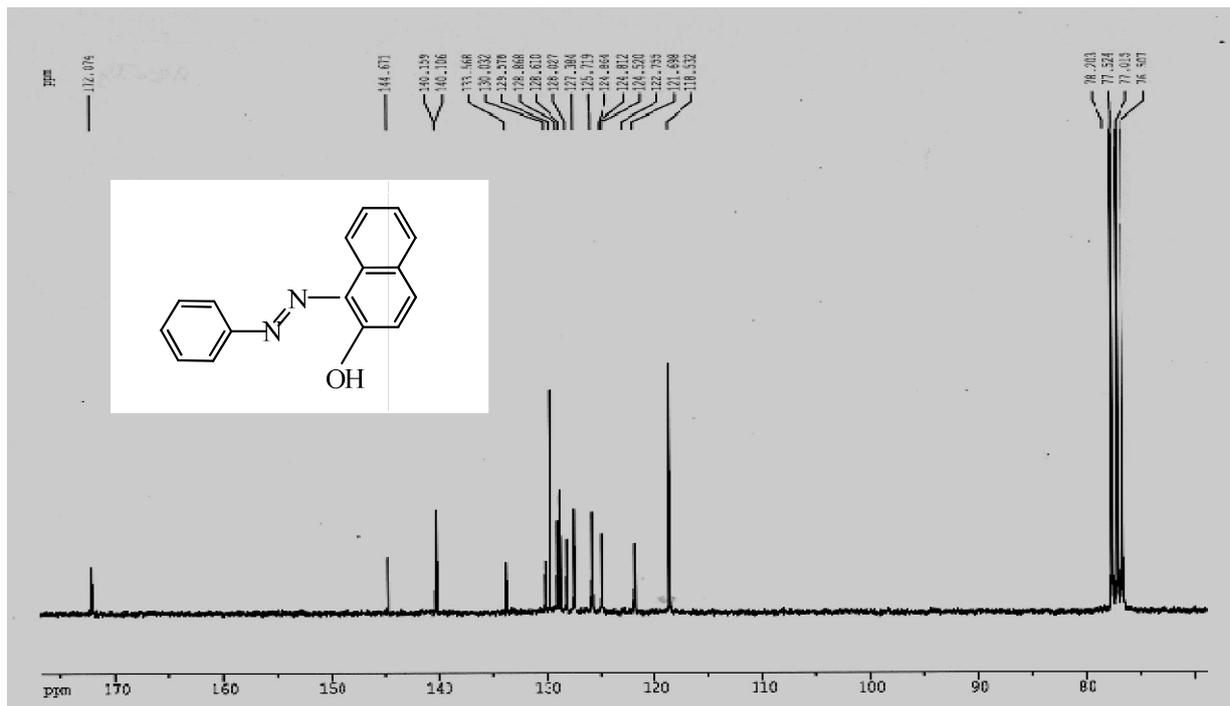


Figure I.11: Col₁: [1-(phenyldiazenyl) naphthalen-2-ol].

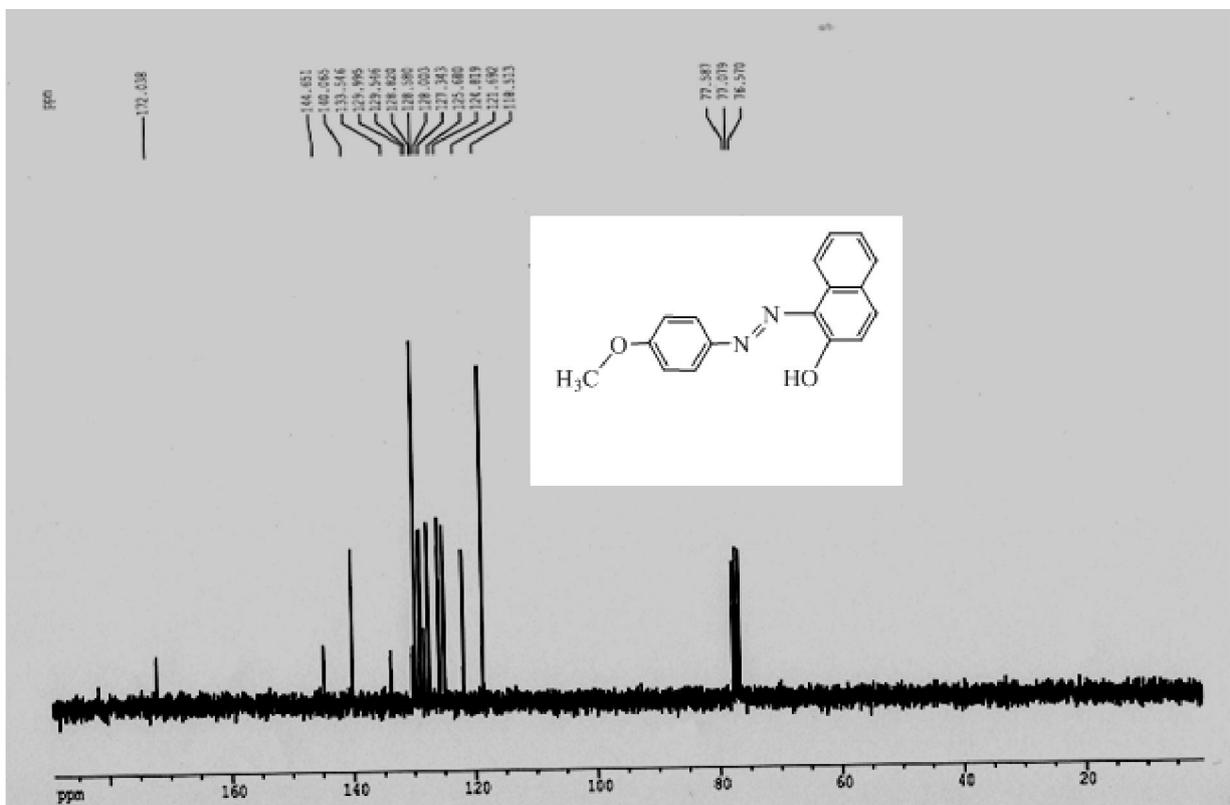


Figure I.12 : (Col₂ [1-(4-methoxyphenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol].

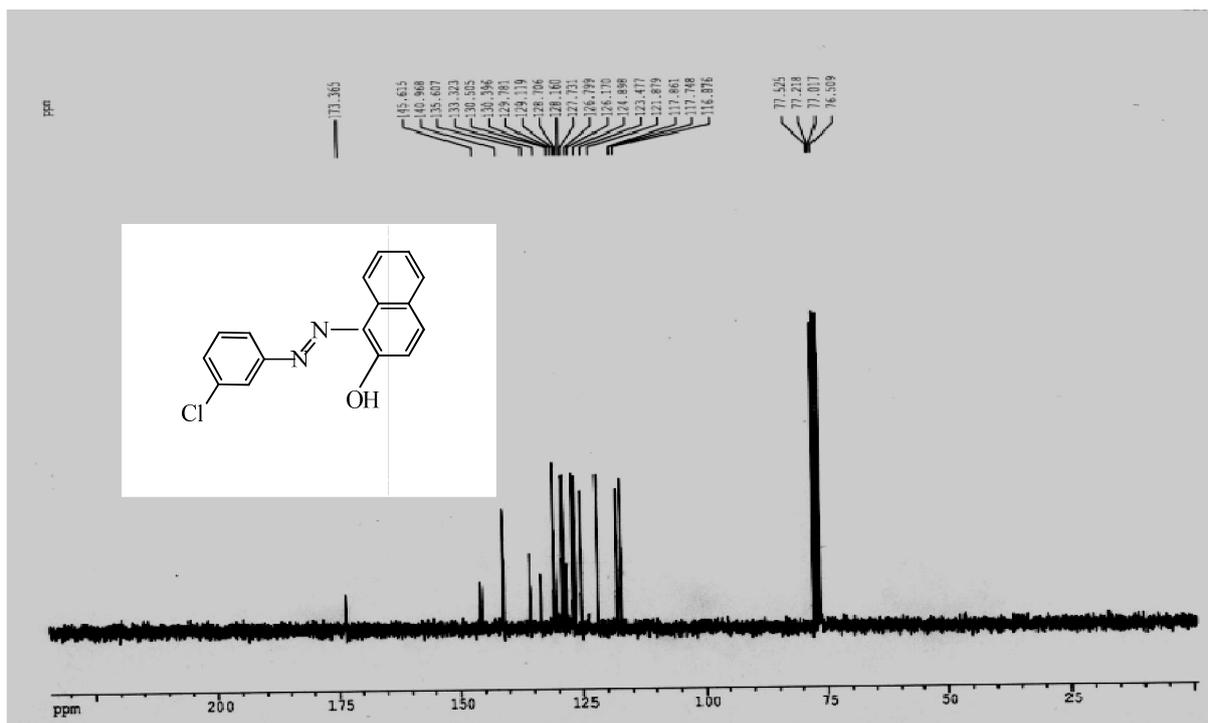


Figure I.13: Col₃ : [1-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol].

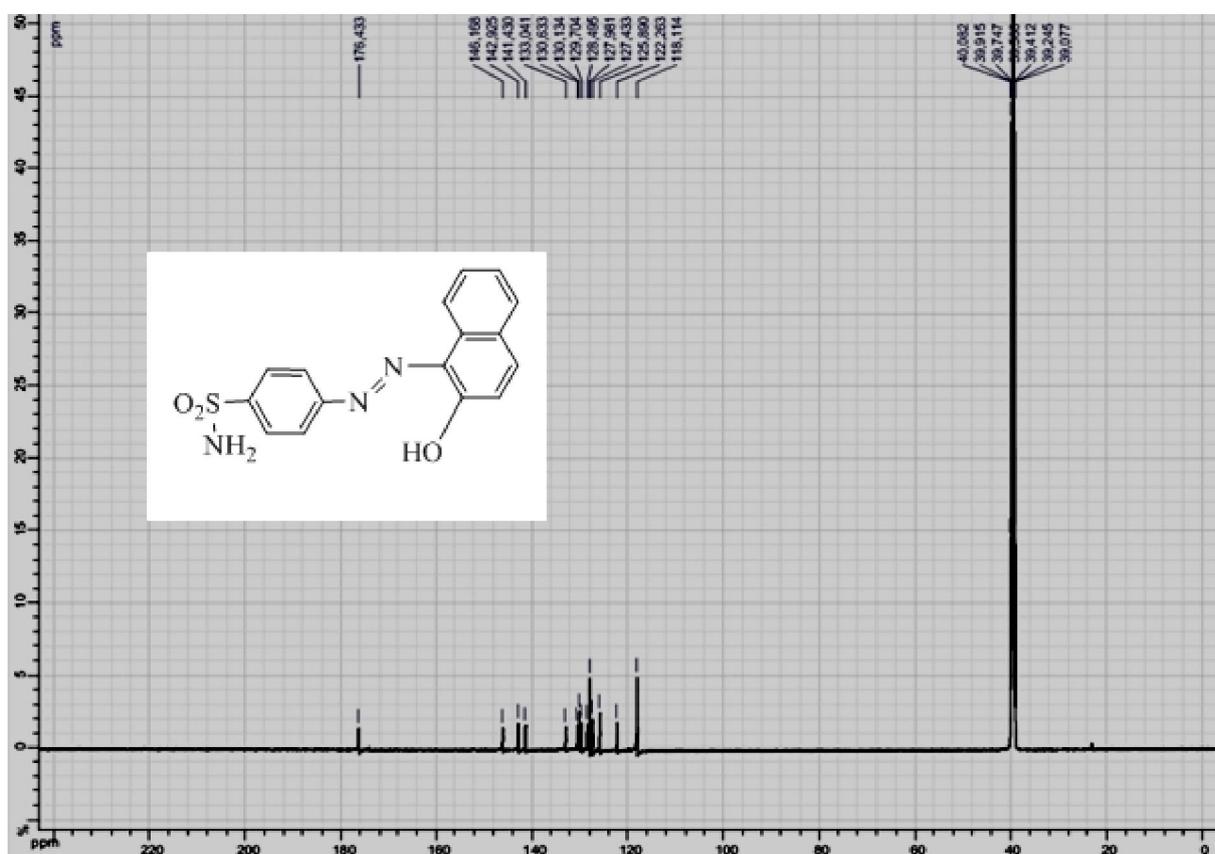


Figure I.14: Col₄ : [4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl) diazenyl) benzenesulfonamide].

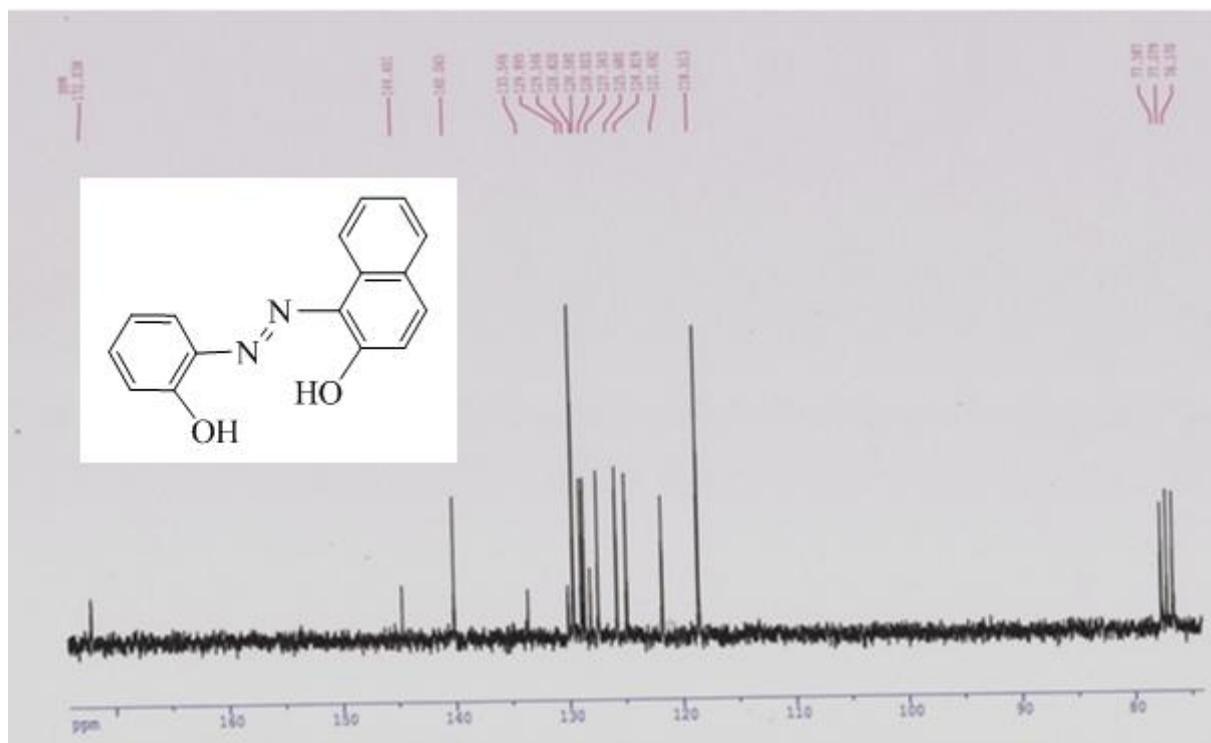


Figure I.15: Col 5: [1-((2-hydroxy pheny) diazenyl) naphthalen-2-ol].

Annexe II

1- Analyse infrarouge

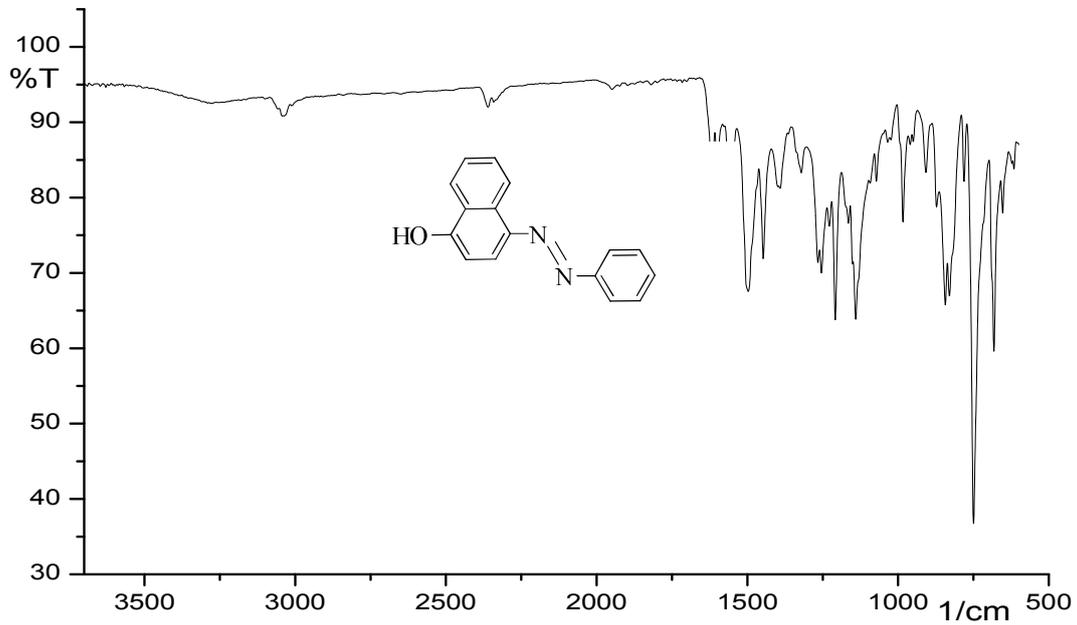


Figure II.1 : Cola₁ [4-phénylazo-1-naphtol].

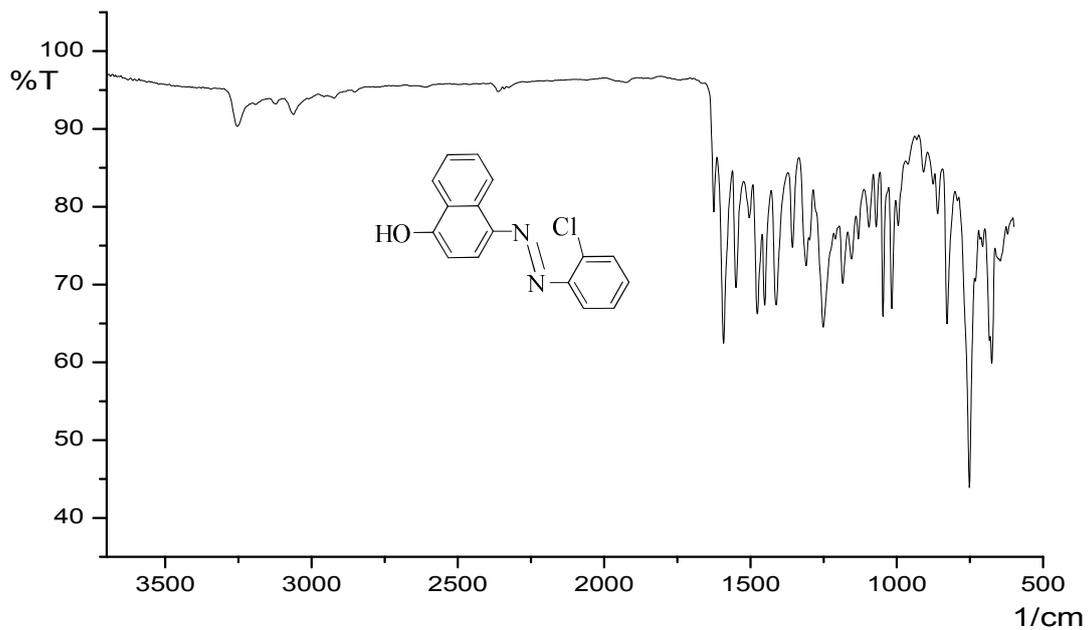


Figure II.2: Cola₂ [4-(2-chlorophénylazo)-1-naphtol].

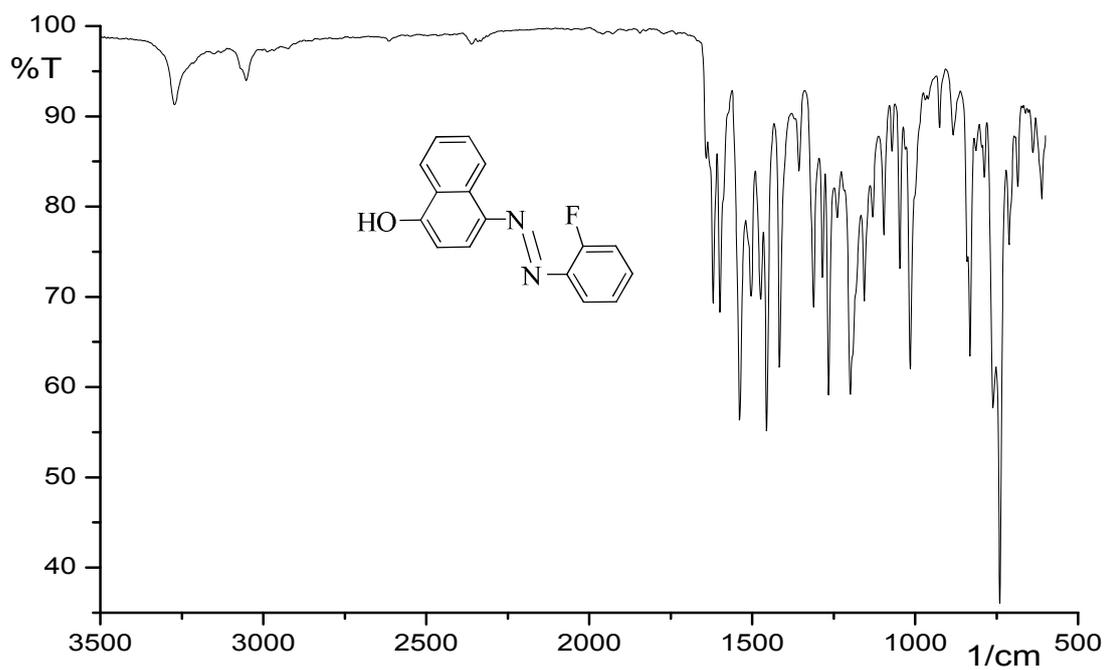


Figure II.3: Cola₃ [4-(2-fluorophénylazo)-1-naphtol].

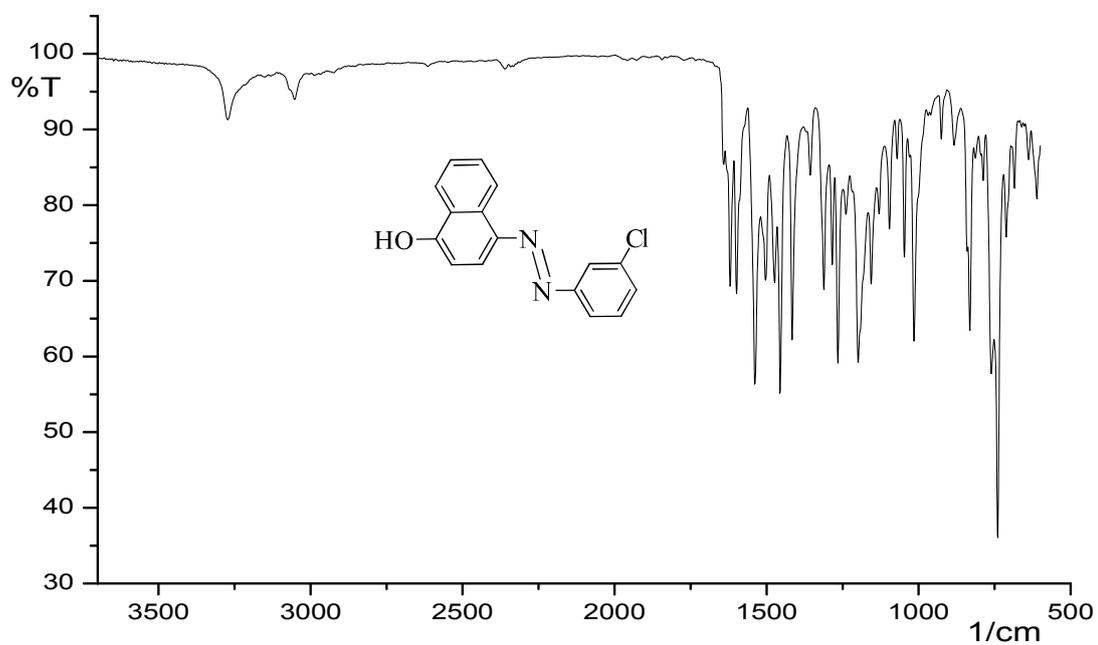


Figure II.4: Cola₄ [4-(3-chloro phénylazo)-1-naphtol].

2- Analyse RMN¹-H.

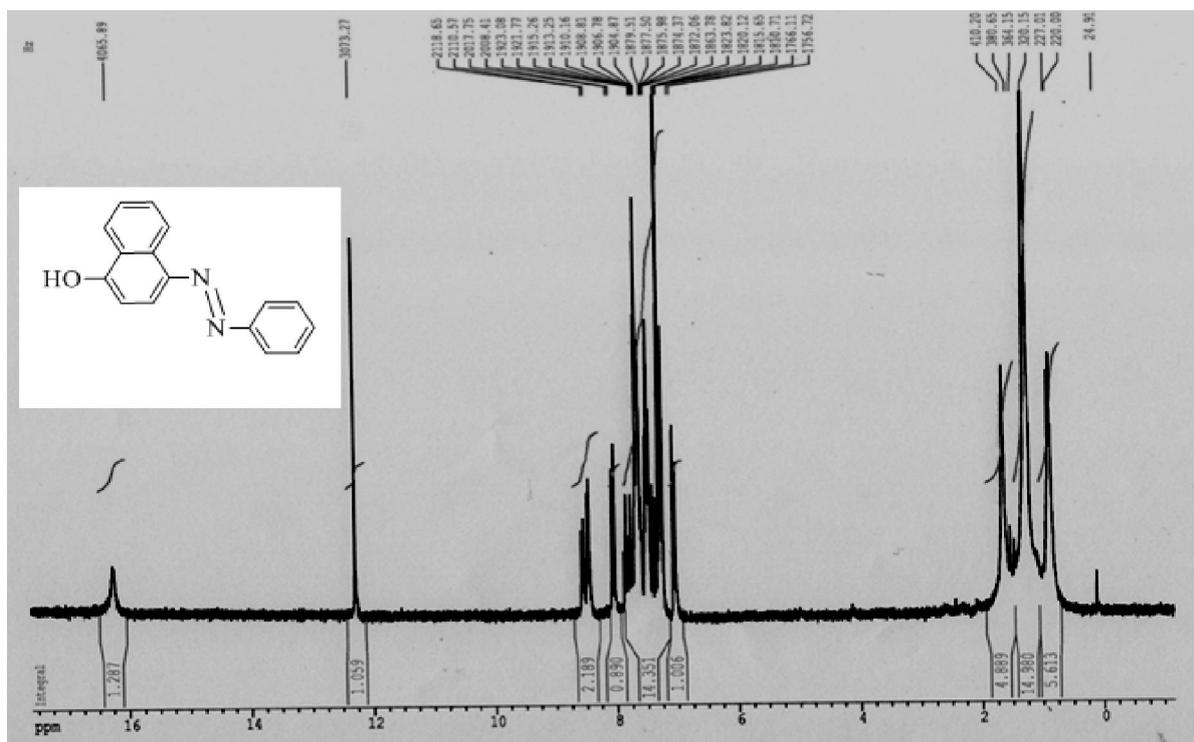


Figure II.5: Cola₁ [4-phénylazo-1-naphtol].

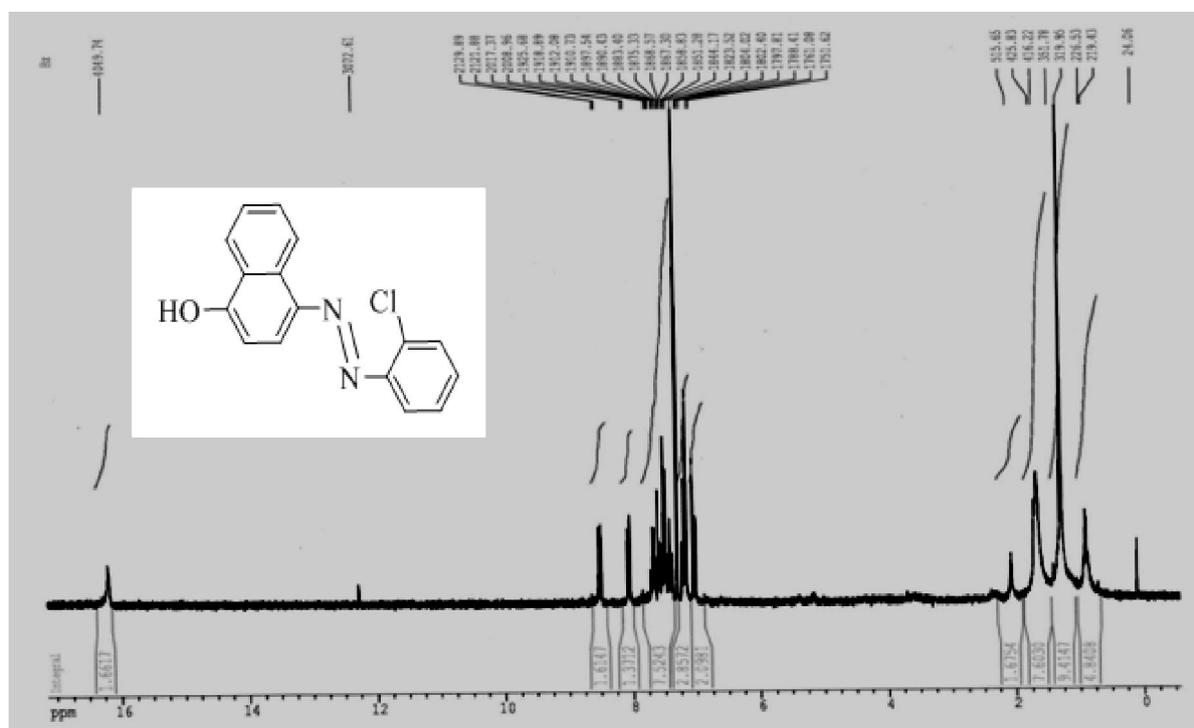


Figure II.6: Cola₂ [4-(2-chlorophénylazo)-1-naphtol].

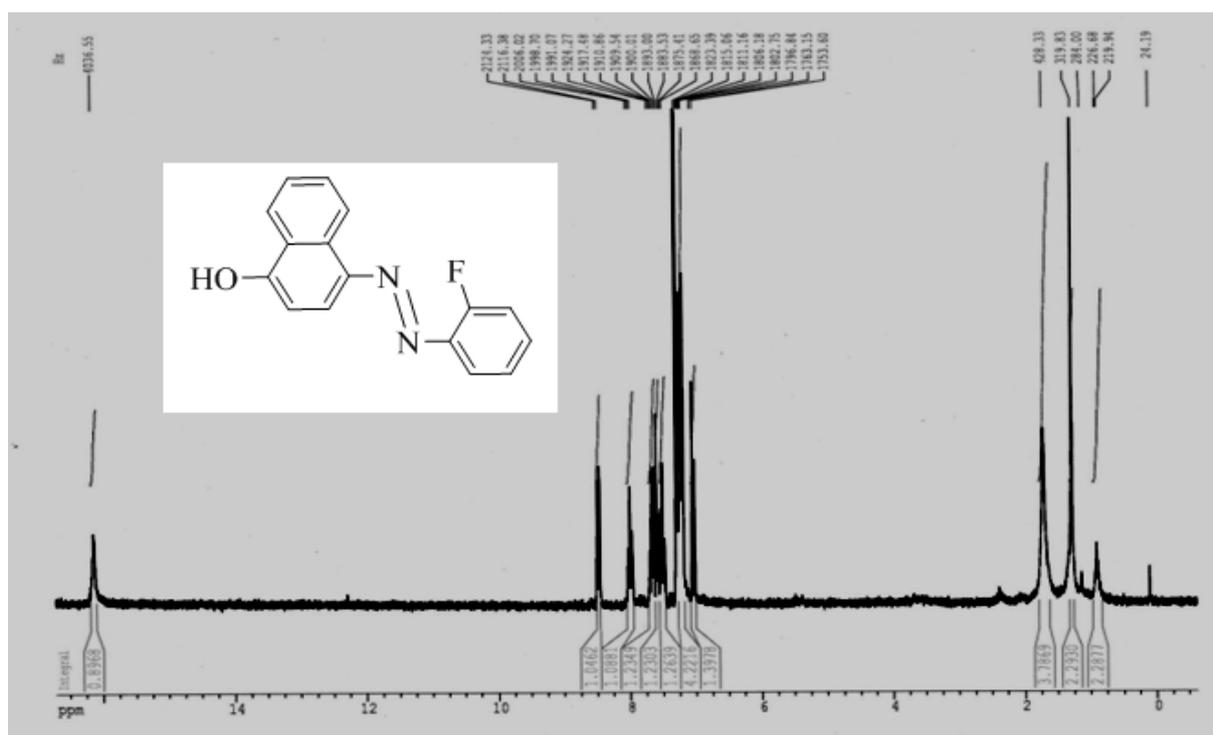


Figure II.7: Cola₃ [4-(2-fluorophénylazo)-1-naphtol].

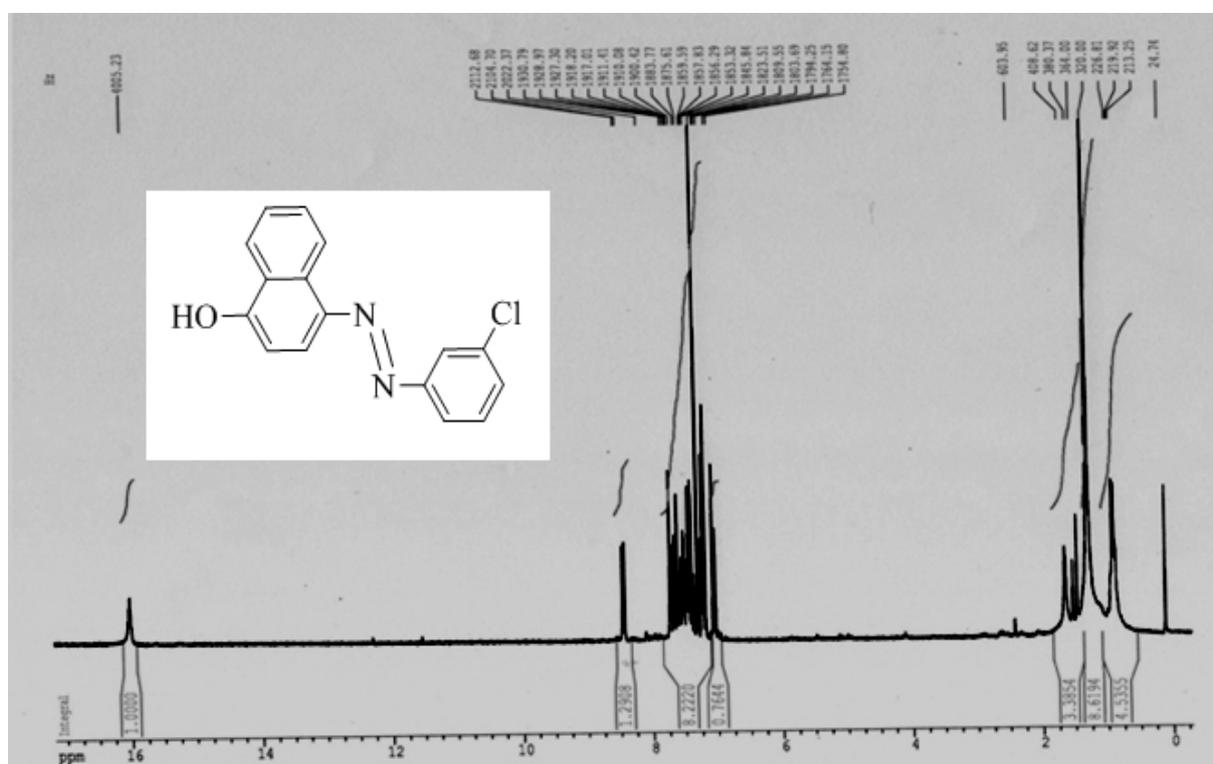


Figure II.8: Cola₄ [4-(3-chlorophénylazo)-1-naphtol].

Annexe III

Col₁: [1- (phenyldiazenyl) naphthalen-2-ol (C₁₆H₁₂N₂O)]

III.1- Les coordonnées fractionnaires des atomes et leur facteur d'agitation thermique

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O1	0.73024 (5)	0.6381 (3)	0.09280 (11)	0.0762 (6)
N1	0.65766 (7)	0.8669 (3)	0.00890 (12)	0.0551 (6)
N2	0.62773 (6)	0.7373 (2)	0.03831 (10)	0.0496 (5)
C1	0.63841 (7)	1.0493 (3)	-0.04642 (12)	0.0507 (6)
C2	0.58893 (8)	1.0917 (3)	-0.07177 (13)	0.0581 (7)
C3	0.57264 (9)	1.2751 (3)	-0.12414 (14)	0.0647 (8)
C4	0.60525 (10)	1.4165 (3)	-0.15058 (14)	0.0668 (9)
C5	0.65432 (10)	1.3745 (3)	-0.12602 (15)	0.0708 (9)
C6	0.67128 (8)	1.1886 (3)	-0.07340 (14)	0.0627 (8)
C7	0.64663 (7)	0.5645 (3)	0.09114 (12)	0.0474 (6)
C8	0.69840 (7)	0.5157 (3)	0.11735 (13)	0.0571 (7)
C9	0.71329 (8)	0.3216 (3)	0.17167 (14)	0.0663 (8)
C10	0.68014 (8)	0.1878 (3)	0.19510 (14)	0.0629 (8)
C12	0.59514 (8)	0.0806 (3)	0.19309 (14)	0.0618 (8)
C13	0.54622 (8)	0.1209 (3)	0.16897 (15)	0.0667 (8)
C14	0.52907 (8)	0.3124 (3)	0.12094 (14)	0.0642 (8)
C15	0.56100 (7)	0.4592 (3)	0.09687 (13)	0.0560 (7)
C16	0.61175 (7)	0.4199 (3)	0.11928 (12)	0.0465 (6)
C17	0.62863 (7)	0.2274 (3)	0.16940 (12)	0.0511 (6)
H1	0.6900 (5)	0.835 (4)	0.022 (2)	0.127 (11) *
H2	0.56680	0.99750	-0.05370	0.0700*
H3	0.53930	1.30370	-0.14180	0.0780*
H4	0.59390	1.54080	-0.18520	0.0800*
H5	0.67630	1.46940	-0.14430	0.0850*
H6	0.70460	1.15890	-0.05660	0.0750*
H9	0.74640	0.28840	0.19080	0.0800*
H10	0.69120	0.06310	0.22980	0.0750*

H12	0.60650	-0.04640	0.22580	0.0740*
H13	0.52430	0.02100	0.18450	0.0800*
H14	0.49570	0.34080	0.10510	0.0770*
H15	0.54900	0.58690	0.06520	0.0670*

III.2- Les distances intra-atomiques

O1-C8	1.280 (3)	C12-C13	1.361 (3)
N1-N2	1.301 (3)	C13-C14	1.393 (3)
N1-C1	1.415 (3)	C14-C15	1.369 (3)
N2-C7	1.349 (3)	C15-C16	1.409 (3)
N1-H1	0.906 (17)	C16-C17	1.411 (3)
C1-C2	1.379 (3)	C2-H2	0.9300
C1-C6	1.379 (3)	C7-C8	1.448 (3)
C2-C3	1.379 (3)	C7-C16	1.449 (3)
C3-C4	1.378 (4)	C8-C9	1.439 (3)
C4-C5	1.368 (4)	C9-C10	1.342 (3)
C5-C6	1.397 (3)	C10-C17	1.431 (3)
C12-C17	1.399 (3)		

III.3-Les angles de liaisons

N2-N1-C1	118.85 (18)	C7-C16-C15	122.93 (17)
N1-N2-C7	118.17 (17)	C12-C17-C16	119.86 (18)
N2-N1-H1	119.5 (16)	C10-C17-C12	121.51 (17)
C1-N1-H1	121.6 (16)	C10-C17-C16	118.63 (17)
N1-C1-C2	122.28 (18)	C1-C2-H2	120.00
N1-C1-C6	117.38 (18)	C3-C2-H2	120.00
C2-C1-C6	120.34 (18)	C2-C3-H3	120.00
C1-C2-C3	119.4 (2)	C4-C3-H3	120.00
C2-C3-C4	120.7 (2)	C3-C4-H4	120.00
C3-C4-C5	120.15 (19)	C5-C4-H4	120.00
C4-C5-C6	119.7 (2)	C4-C5-H5	120.00
C1-C6-C5	119.7 (2)	C6-C5-H5	120.00
C8-C7-C16	120.11 (16)	C1-C6-H6	120.00

N2-C7-C8	123.70 (17)	C5-C6-H6	120.00
N2-C7-C16	116.15 (17)	C8-C9-H9	120.00
C7-C8-C9	117.72 (18)	C10-C9-H9	120.00
O1-C8-C9	120.41 (19)	C9-C10-H10	118.00
O1-C8-C7	121.87 (17)	C17-C10-H10	118.00
C8-C9-C10	120.9 (2)	C13-C12-H12	120.00
C9-C10-C17	123.23 (18)	C17-C12-H12	119.00
C13-C12-C17	121.02 (18)	C12-C13-H13	120.00
C12-C13-C14	119.8 (2)	C14-C13-H13	120.00
C13-C14-C15	120.5 (2)	C13-C14-H14	120.00
C14-C15-C16	121.05 (18)	C15-C14-H14	120.00
C7-C16-C17	119.28 (18)	C14-C15-H15	119.00
C15-C16-C17	117.77 (17)	C16-C15-H15	119.00

Annexe IV

(Col₂:1-((4-methoxyphenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol (C₁₇H₁₄N₂O₂)).

IV-1- Les coordonnées fractionnaires des atomes et leur facteur d'agitation thermique

	x	y	z	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
O2	0.8079 (5)	0.4437 (11)	0.1739 (4)	0.0650 (18)
O1	0.8777 (4)	1.3897 (12)	-0.1047 (4)	0.072 (2)
N1	0.7941 (5)	1.1603 (12)	-0.0266 (4)	0.0498 (17)
N2	0.7156 (4)	1.2873 (11)	-0.0479 (4)	0.0449 (16)
C14	0.5438 (6)	1.5578 (14)	-0.0950 (5)	0.0487 (19)
H14	0.5438	1.4295	-0.0658	0.058*
C13	0.4626 (6)	1.6988 (16)	-0.1152 (5)	0.058 (2)
H13	0.4078	1.6657	-0.0994	0.07*
C3	0.7239 (6)	0.7497 (15)	0.1001 (5)	0.052 (2)
H3	0.6707	0.7183	0.1181	0.063*
C15	0.6277 (5)	1.6053 (13)	-0.1183 (4)	0.0439 (18)
C12	0.4612 (6)	1.8943 (15)	-0.1597 (5)	0.057 (2)
H12	0.4055	1.9889	-0.1737	0.068*
C9	0.7904 (6)	1.7081 (17)	-0.1715 (5)	0.061 (2)
H9	0.8424	1.7405	-0.1907	0.073*
C16	0.6257 (6)	1.7994 (14)	-0.1630 (4)	0.049 (2)
C11	0.5423 (6)	1.9435 (14)	-0.1823 (5)	0.052 (2)
H11	0.5421	2.0737	-0.2106	0.062*
C6	0.8819 (6)	0.8461 (15)	0.0494 (5)	0.052 (2)
H6	0.9353	0.8793	0.032	0.062*
C2	0.7160 (6)	0.9263 (14)	0.0497 (5)	0.052 (2)
H2	0.6572	1.0118	0.0326	0.062*
C1	0.7964 (5)	0.9780 (13)	0.0240 (4)	0.0438 (18)
C17	0.8970 (7)	0.3099 (17)	0.2085 (6)	0.069 (3)
H17A	0.8836	0.1953	0.2412	0.103*
H17B	0.952	0.4008	0.2417	0.103*
H17C	0.9149	0.2441	0.1658	0.103*

C4	0.8090 (6)	0.6172 (14)	0.1248 (5)	0.050 (2)
C8	0.7968 (6)	1.5156 (15)	-0.1238 (5)	0.053 (2)
C5	0.8907 (6)	0.6657 (15)	0.1001 (5)	0.055 (2)
H5	0.9493	0.5794	0.1171	0.066*
C7	0.7157 (5)	1.4630 (14)	-0.0965 (4)	0.0462 (19)
C10	0.7092 (7)	1.8454 (15)	-0.1893 (5)	0.058 (2)
H10	0.7076	1.9731	-0.2193	0.069*
H1	0.841 (7)	1.19 (2)	-0.046 (7)	0.12 (5)*

IV-2- Les distances intra-atomiques

O2—C4	1.362 (10)	C15—C7	1.444 (10)
O2—C17	1.433 (10)	C12—C11	1.369 (11)
O1—C8	1.310 (10)	C9—C10	1.356 (12)
N1—N2	1.287 (9)	C9—C8	1.417 (12)
N1—C1	1.409 (10)	C16—C11	1.403 (11)
N2—C7	1.364 (10)	C16—C10	1.436 (11)
C14—C13	1.368 (11)	C6—C1	1.379 (10)
C14—C15	1.411 (10)	C6—C5	1.385 (11)
C13—C12	1.413 (12)	C2—C1	1.396 (10)
C3—C2	1.366 (11)	C4—C5	1.399 (11)
C3—C4	1.377 (11)	C8—C7	1.423 (10)
C15—C16	1.406 (11)		

IV-3- Les angles de liaisons

C4—O2—C17	119.9 (7)	C3—C2—C1	119.8 (7)
N2—N1—C1	118.2 (6)	C6—C1—C2	118.8 (8)
N1—N2—C7	116.9 (6)	C6—C1—N1	118.5 (7)
C13—C14—C15	120.6 (8)	C2—C1—N1	122.7 (7)
C14—C13—C12	120.5 (8)	O2—C4—C3	116.3 (7)
C2—C3—C4	121.2 (7)	O2—C4—C5	123.6 (7)
C16—C15—C14	118.7 (7)	C3—C4—C5	120.1 (8)
C16—C15—C7	119.2 (7)	O1—C8—C9	119.6 (7)
C14—C15—C7	122.1 (7)	O1—C8—C7	120.8 (8)
C11—C12—C13	119.6 (8)	C9—C8—C7	119.5 (7)

C10—C9—C8	120.5 (7)	C6—C5—C4	118.0 (7)
C11—C16—C15	120.0 (7)	N2—C7—C8	124.5 (7)
C11—C16—C10	120.9 (8)	N2—C7—C15	115.9 (6)
C15—C16—C10	119.1 (7)	C8—C7—C15	119.6 (7)
C12—C11—C16	120.6 (8)	C9—C10—C16	121.9 (8)
C1—C6—C5	122.1 (7)		

Annexe V

Col₃ : [1-((3-chlorophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol
(C₁₆H₁₁N₂OCl)]

V.1- Les coordonnées fractionnaires des atomes et leur facteur d'agitation thermique

	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}
C11	0.06364 (8)	-0.5972 (2)	0.37478 (9)	0.1078 (5)
O1	0.46478 (16)	0.1141 (4)	0.38441 (18)	0.0786 (9)
N1	0.33259 (17)	-0.1220 (4)	0.38634 (18)	0.0572 (9)
N2	0.27805 (17)	0.0115 (4)	0.32242 (17)	0.0528 (8)
C1	0.2977 (2)	-0.3084 (5)	0.4184 (2)	0.0535 (10)
C2	0.2070 (2)	-0.3500 (5)	0.3853 (2)	0.0583 (11)
C3	0.1771 (2)	-0.5415 (6)	0.4175 (2)	0.0667 (12)
C4	0.2351 (3)	-0.6891 (6)	0.4821 (3)	0.0746 (14)
C5	0.3258 (3)	-0.6464 (6)	0.5165 (2)	0.0708 (14)
C6	0.3578 (2)	-0.4547 (6)	0.4852 (2)	0.0666 (12)
C7	0.3117 (2)	0.1901 (5)	0.2907 (2)	0.0523 (11)
C8	0.4066 (2)	0.2395 (5)	0.3238 (2)	0.0613 (11)
C9	0.4306 (2)	0.4390 (6)	0.2841 (3)	0.0714 (14)
C10	0.3705 (3)	0.5765 (6)	0.2221 (3)	0.0670 (12)
C11	0.2759 (2)	0.5349 (5)	0.1888 (2)	0.0572 (11)
C12	0.2463 (2)	0.3361 (5)	0.2220 (2)	0.0504 (10)
C13	0.1542 (2)	0.2970 (5)	0.1879 (2)	0.0618 (11)
C14	0.0948 (2)	0.4492 (6)	0.1263 (3)	0.0730 (12)
C15	0.1241 (3)	0.6417 (6)	0.0963 (2)	0.0698 (14)
C16	0.2134 (3)	0.6844 (5)	0.1264 (2)	0.0684 (13)
H1	0.39440	-0.10220	0.40590	0.0690*
H2	0.16670	-0.25050	0.34200	0.0700*
H4	0.21350	-0.81740	0.50270	0.0900*
H5	0.36550	-0.74560	0.56060	0.0850*
H6	0.41880	-0.42450	0.50860	0.0800*
H9	0.49090	0.47380	0.30250	0.0860*

H10	0.39040	0.70430	0.19950	0.0800*
H13	0.13290	0.16620	0.20720	0.0740*
H14	0.03380	0.42060	0.10480	0.0870*
H15	0.08320	0.74400	0.05520	0.0840*
H16	0.23270	0.81510	0.10510	0.0820*

V.2- Les distances intra-atomiques

C11-C3	1.731 (4)	C11-C16	1.393 (5)
O1-C8	1.266 (4)	C11-C12	1.421 (4)
N1-N2	1.293 (4)	C12-C13	1.399 (5)
N1-C1	1.400 (4)	C13-C14	1.375 (5)
N2-C7	1.352 (4)	C14-C15	1.364 (5)
N1-H1	0.9400	C15-C16	1.364 (7)
C1-C2	1.381 (5)	C2-H2	0.9300
C1-C6	1.395 (4)	C4-H4	0.9300
C2-C3	1.382 (5)	C7-C8	1.453 (5)
C3-C4	1.370 (5)	C7-C12	1.444 (4)
C4-C5	1.381 (7)	C8-C9	1.434 (5)
C5-C6	1.393 (5)	C9-C10	1.331 (6)
		C10-C11	1.440 (6)

V.3- Les angles de liaisons

N2-N1-C1	118.7 (3)	C7-C12-C11	118.9 (3)
N1-N2-C7	118.8 (3)	C7-C12-C13	123.5 (3)
C1-N1-H1	121.00	C12-C13-C14	120.9 (3)
N2-N1-H1	120.00	C13-C14-C15	120.9 (4)
N1-C1-C6	117.8 (3)	C14-C15-C16	120.2 (3)
C2-C1-C6	120.2 (3)	C11-C16-C15	120.9 (3)
N1-C1-C2	121.9 (3)	C1-C2-H2	120.00
C1-C2-C3	119.0 (3)	C3-C2-H2	121.00
C11-C3-C4	119.2 (3)	C3-C4-H4	120.00
C11-C3-C2	119.2 (3)	C5-C4-H4	120.00

C2-C3-C4	121.6 (3)	C4-C5-H5	120.00
C3-C4-C5	119.6 (4)	C6-C5-H5	120.00
C4-C5-C6	120.0 (3)	C1-C6-H6	120.00
C1-C6-C5	119.5 (3)	C5-C6-H6	120.00
C8-C7-C12	121.1 (3)	C8-C9-H9	119.00
N2-C7-C8	123.5 (3)	C10-C9-H9	119.00
N2-C7-C12	115.4 (3)	C9-C10-H10	119.00
C7-C8-C9	116.2 (3)	C11-C10-H10	119.00
O1-C8-C9	121.9 (3)	C12-C13-H13	119.00
O1-C8-C7	121.9 (3)	C14-C13-H13	120.00
C8-C9-C10	122.9 (4)	C13-C14-H14	120.00
C9-C10-C11	122.4 (4)	C15-C14-H14	120.00
C12-C11-C16	119.6 (3)	C14-C15-H15	120.00
C10-C11-C12	118.4 (3)	C16-C15-H15	120.00
C10-C11-C16	122.0 (3)	C11-C16-H16	120.00
C11-C12-C13	117.6 (3)	C15-C16-H16	120.00

Annexe VI

**Col₄ : [4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl) diazenyl)
benzenesulfonamide (C₁₆H₁₃N₃O₃S)]**

VI.1- Les coordonnées fractionnaires des atomes et leur facteur d'agitation thermique

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
S1	0.52672 (2)	0.13841 (4)	0.47978 (9)	0.0426 (2)
O1	0.81398 (8)	0.14154 (13)	0.9633 (3)	0.0613 (8)
O2	0.52403 (7)	0.22982 (12)	0.4290 (3)	0.0576 (7)
O3	0.50989 (7)	0.07261 (12)	0.3487 (2)	0.0521 (7)
N1	0.73795 (8)	0.06996 (14)	0.7901 (3)	0.0455 (8)
N2	0.76294 (8)	-0.00485 (14)	0.7818 (3)	0.0409 (7)
N3	0.49191 (8)	0.12714 (14)	0.6468 (3)	0.0459 (8)
C1	0.68829 (10)	0.08099 (17)	0.7085 (3)	0.0411 (9)
C2	0.65908 (9)	0.01275 (17)	0.6299 (3)	0.0416 (9)
C3	0.60995 (10)	0.03003 (17)	0.5570 (3)	0.0421 (9)
C4	0.59032 (9)	0.11517 (16)	0.5609 (3)	0.0393 (8)
C5	0.61962 (11)	0.18314 (18)	0.6383 (4)	0.0539 (10)
C6	0.66842 (11)	0.16604 (18)	0.7132 (4)	0.0550 (10)
C7	0.81068 (10)	-0.00709 (17)	0.8590 (3)	0.0401 (9)
C8	0.83656 (10)	0.06915 (19)	0.9463 (4)	0.0467 (10)
C9	0.88915 (11)	0.0587 (2)	1.0144 (4)	0.0538 (11)
C10	0.91382 (11)	-0.0178 (2)	0.9982 (4)	0.0540 (10)
C11	0.89000 (10)	-0.0945 (2)	0.9151 (3)	0.0464 (9)
C12	0.83819 (10)	-0.09042 (18)	0.8461 (3)	0.0430 (9)
C13	0.81554 (11)	-0.16598 (19)	0.7642 (4)	0.0504 (10)
C14	0.84370 (12)	-0.2420 (2)	0.7496 (4)	0.0591 (11)
C15	0.89420 (13)	-0.2463 (2)	0.8171 (4)	0.0640 (11)
C16	0.91724 (11)	-0.1738 (2)	0.8993 (4)	0.0573 (10)
S2	0.96326 (3)	0.11985 (4)	0.61220 (9)	0.0431 (2)
O4	0.66722 (8)	0.12662 (13)	0.2014 (3)	0.0610 (8)
O5	0.98563 (7)	0.04127 (12)	0.6943 (2)	0.0502 (7)

O6	0.96294 (8)	0.19919 (13)	0.7176 (3)	0.0618 (8)
N4	0.75208 (8)	0.05467 (15)	0.2964 (3)	0.0473 (8)
N5	0.73576 (8)	-0.02057 (14)	0.2236 (3)	0.0428 (8)
N6	0.99497 (8)	0.14091 (15)	0.4412 (3)	0.0488 (8)
C17	0.80156 (9)	0.06436 (17)	0.3787 (3)	0.0406 (9)
C18	0.83630 (10)	-0.00473 (17)	0.4023 (3)	0.0430 (9)
C19	0.88533 (10)	0.01125 (17)	0.4784 (3)	0.0417 (9)
C20	0.89966 (9)	0.09626 (17)	0.5320 (3)	0.0394 (8)
C21	0.86483 (11)	0.16454 (18)	0.5132 (4)	0.0546 (10)
C22	0.81611 (11)	0.14848 (18)	0.4370 (4)	0.0557 (10)
C23	0.68820 (10)	-0.02283 (17)	0.1450 (3)	0.0392 (8)
C24	0.65301 (10)	0.05225 (19)	0.1399 (4)	0.0462 (10)
C25	0.60133 (10)	0.0383 (2)	0.0648 (4)	0.0523 (10)
C26	0.58605 (11)	-0.0409 (2)	-0.0009 (4)	0.0523 (10)
C27	0.61932 (10)	-0.11560 (19)	-0.0043 (3)	0.0449 (9)
C28	0.67105 (10)	-0.10720 (18)	0.0631 (3)	0.0415 (9)
C29	0.70359 (11)	-0.17918 (19)	0.0507 (4)	0.0499 (10)
C30	0.68508 (12)	-0.2588 (2)	-0.0189 (4)	0.0579 (11)
C31	0.63398 (13)	-0.2678 (2)	-0.0781 (4)	0.0630 (11)
C32	0.60165 (12)	-0.1976 (2)	-0.0732 (4)	0.0567 (11)
H1	0.75520	0.11260	0.84890	0.0550*
H2	0.67240	-0.04410	0.62630	0.0500*
H3	0.58990	-0.01550	0.50510	0.0500*
H5	0.60650	0.24020	0.63980	0.0650*
H6	0.68820	0.21150	0.76720	0.0660*
H9	0.90640	0.10620	1.07100	0.0640*
H10	0.94800	-0.02130	1.04290	0.0650*
H13	0.78130	-0.16480	0.71940	0.0600*
H14	0.82830	-0.29140	0.69310	0.0710*
H15	0.91260	-0.29830	0.80680	0.0770*
H16	0.95130	-0.17690	0.94520	0.0690*
H33	0.49940	0.16570	0.73690	0.0550*

H34	0.48950	0.07340	0.69490	0.0550*
H4	0.72860	0.09980	0.29010	0.0570*
H18	0.82650	-0.06170	0.36690	0.0520*
H19	0.90870	-0.03490	0.49380	0.0500*
H21	0.87430	0.22120	0.55190	0.0660*
H22	0.79260	0.19450	0.42430	0.0670*
H25	0.57810	0.08480	0.06170	0.0630*
H26	0.55210	-0.04770	-0.04650	0.0630*
H29	0.73810	-0.17360	0.08950	0.0600*
H30	0.70710	-0.30650	-0.02590	0.0690*
H31	0.62160	-0.32210	-0.12160	0.0760*
H32	0.56750	-0.20410	-0.11590	0.0680*
H35	1.00100	0.09020	0.37420	0.0590*
H36	0.98490	0.18830	0.37420	0.0590*

VI.2- Les distances intra-atomiques

S1-O2	1.434 (2)	C15-C16	1.369 (4)
S1-O3	1.432 (2)	C2-H2	0.9300
S1-N3	1.612 (3)	C3-H3	0.9300
S1-C4	1.760 (3)	C5-H5	0.9300
S2-O5	1.437 (2)	C6-H6	0.9300
S2-O6	1.432 (2)	C9-H9	0.9300
S2-N6	1.609 (3)	C10-H10	0.9300
S2-C20	1.760 (3)	C13-H13	0.9300
O1-C8	1.258 (4)	C14-H14	0.9300
O4-C24	1.258 (4)	C15-H15	0.9300
N1-C1	1.398 (3)	C16-H16	0.9300
N1-N2	1.313 (3)	C17-C18	1.389 (4)
N2-C7	1.332 (3)	C17-C22	1.387 (4)
N1-H1	0.8800	C18-C19	1.381 (4)
N3-H34	0.8900	C19-C20	1.388 (4)
N3-H33	0.8900	C20-C21	1.379 (4)
N4-N5	1.315 (3)	C21-C22	1.374 (4)

N4-C17	1.393 (3)	C23-C24	1.464 (4)
N5-C23	1.331 (3)	C23-C28	1.467 (4)
N4-H4	0.9200	C24-C25	1.436 (4)
N6-H35	0.9300	C25-C26	1.341 (4)
N6-H36	0.9000	C26-C27	1.431 (4)
C1-C2	1.383 (4)	C27-C32	1.405 (4)
C1-C6	1.391 (4)	C27-C28	1.411 (4)
C2-C3	1.379 (4)	C28-C29	1.393 (4)
C3-C4	1.389 (4)	C29-C30	1.382 (4)
C4-C5	1.378 (4)	C30-C31	1.382 (5)
C5-C6	1.375 (4)	C31-C32	1.363 (5)
C7-C8	1.460 (4)	C18-H18	0.9300
C7-C12	1.461 (4)	C19-H19	0.9300
C8-C9	1.437 (4)	C21-H21	0.9300
C9-C10	1.338 (4)	C22-H22	0.9300
C10-C11	1.431 (4)	C25-H25	0.9300
C11-C12	1.412 (4)	C26-H26	0.9300
C11-C16	1.408 (4)	C29-H29	0.9300
C12-C13	1.402 (4)	C30-H30	0.9300
C13-C14	1.378 (4)	C31-H31	0.9300
C14-C15	1.377 (5)	C32-H32	0.9300

VI.3- Les angles de liaisons

O2-S1-O3	119.23 (12)	C5-C6-H6	120.00
O2-S1-N3	106.57 (12)	C10-C9-H9	119.00
O2-S1-C4	107.76 (11)	C8-C9-H9	119.00
O3-S1-N3	106.50 (11)	C9-C10-H10	119.00
O3-S1-C4	108.55 (11)	C11-C10-H10	119.00
N3-S1-C4	107.74 (11)	C12-C13-H13	120.00

N6-S2-C20	108.58 (11)	C14-C13-H13	120.00
O5-S2-C20	108.36 (12)	C15-C14-H14	119.00
O5-S2-O6	119.05 (12)	C13-C14-H14	119.00
O5-S2-N6	105.98 (11)	C14-C15-H15	120.00
O6-S2-N6	106.95 (12)	C16-C15-H15	120.00
O6-S2-C20	107.56 (13)	C11-C16-H16	120.00
N2-N1-C1	122.3 (2)	C15-C16-H16	120.00
N1-N2-C7	117.3 (2)	C18-C17-C22	119.5 (2)
N2-N1-H1	115.00	N4-C17-C22	116.9 (2)
C1-N1-H1	123.00	N4-C17-C18	123.6 (2)
H33-N3-H34	108.00	C17-C18-C19	119.9 (2)
S1-N3-H33	114.00	C18-C19-C20	119.9 (2)
S1-N3-H34	118.00	S2-C20-C19	120.63 (19)
N5-N4-C17	121.8 (2)	C19-C20-C21	120.3 (2)
N4-N5-C23	117.4 (2)	S2-C20-C21	119.0 (2)
N5-N4-H4	115.00	C20-C21-C22	119.7 (3)
C17-N4-H4	123.00	C17-C22-C21	120.7 (3)
S2-N6-H35	112.00	N5-C23-C28	116.4 (2)
S2-N6-H36	116.00	C24-C23-C28	119.7 (2)
H35-N6-H36	115.00	N5-C23-C24	123.9 (2)
N1-C1-C6	116.0 (2)	O4-C24-C23	121.3 (2)
N1-C1-C2	123.6 (2)	O4-C24-C25	120.7 (3)
C2-C1-C6	120.4 (2)	C23-C24-C25	118.0 (2)
C1-C2-C3	119.2 (2)	C24-C25-C26	120.9 (3)
C2-C3-C4	120.3 (2)	C25-C26-C27	123.3 (3)
S1-C4-C5	118.08 (19)	C26-C27-C32	121.4 (3)
S1-C4-C3	121.43 (19)	C28-C27-C32	119.0 (3)
C3-C4-C5	120.4 (2)	C26-C27-C28	119.6 (3)
C4-C5-C6	119.6 (2)	C23-C28-C29	122.7 (2)
C1-C6-C5	120.2 (3)	C27-C28-C29	119.0 (2)
N2-C7-C12	116.5 (2)	C23-C28-C27	118.4 (2)
N2-C7-C8	123.6 (2)	C28-C29-C30	120.6 (3)

C8-C7-C12	119.8 (2)	C29-C30-C31	120.3 (3)
O1-C8-C7	121.8 (2)	C30-C31-C32	120.4 (3)
C7-C8-C9	117.6 (2)	C27-C32-C31	120.8 (3)
O1-C8-C9	120.6 (3)	C17-C18-H18	120.00
C8-C9-C10	121.5 (3)	C19-C18-H18	120.00
C9-C10-C11	122.9 (3)	C18-C19-H19	120.00
C12-C11-C16	119.2 (3)	C20-C19-H19	120.00
C10-C11-C16	121.4 (2)	C20-C21-H21	120.00
C10-C11-C12	119.4 (3)	C22-C21-H21	120.00
C7-C12-C11	118.8 (2)	C17-C22-H22	120.00
C11-C12-C13	118.6 (3)	C21-C22-H22	120.00
C7-C12-C13	122.6 (2)	C24-C25-H25	120.00
C12-C13-C14	120.3 (3)	C26-C25-H25	119.00
C13-C14-C15	121.2 (3)	C25-C26-H26	118.00
C14-C15-C16	119.8 (3)	C27-C26-H26	118.00
C11-C16-C15	120.8 (3)	C28-C29-H29	120.00
C1-C2-H2	120.00	C30-C29-H29	120.00
C3-C2-H2	120.00	C29-C30-H30	120.00
C2-C3-H3	120.00	C31-C30-H30	120.00
C4-C3-H3	120.00	C30-C31-H31	120.00
C4-C5-H5	120.00	C32-C31-H31	120.00
C6-C5-H5	120.00	C27-C32-H32	120.00
C1-C6-H6	120.00	C31-C32-H32	120.00

Annexe VII

(Col₅ [1-((2-hydroxyphenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol
(C₁₆H₁₂N₂O₂)]).

VII-1- Les coordonnées fractionnaires des atomes et leur facteur d'agitation thermique

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O2	0.51594 (9)	0.4996 (4)	0.2444 (5)	0.0836 (10)
H2	0.5437	0.5527	0.2040	0.125*
O1	0.64698 (13)	0.7088 (4)	0.0504 (5)	0.0829 (9)
H1	0.6258	0.6259	0.0823	0.124*
N1	0.62081 (12)	0.3915 (5)	0.1664 (4)	0.0640 (8)
N2	0.67404 (12)	0.3442 (4)	0.1713 (4)	0.0586 (8)
C1	0.58133 (15)	0.2607 (5)	0.2257 (5)	0.0578 (9)
C6	0.59355 (16)	0.0770 (5)	0.2489 (6)	0.0698 (11)
H6	0.6293	0.0331	0.2212	0.084*
C7	0.71215 (16)	0.4716 (5)	0.1206 (5)	0.0571 (9)
C3	0.48747 (17)	0.2044 (7)	0.3323 (7)	0.0802 (12)
H3	0.4520	0.2494	0.3620	0.096*
C13	0.78712 (15)	0.2433 (5)	0.1987 (6)	0.0648 (10)
H13	0.7599	0.1571	0.2296	0.078*
C5	0.55284 (19)	-0.0415 (6)	0.3130 (7)	0.0797 (13)
H5	0.5613	-0.1652	0.3281	0.096*
C14	0.84323 (16)	0.1989 (6)	0.2141 (6)	0.0744 (11)
H14	0.8537	0.0824	0.2534	0.089*
C2	0.52778 (17)	0.3186 (6)	0.2660 (6)	0.0725 (11)
C12	0.77087 (14)	0.4167 (5)	0.1372 (4)	0.0570 (9)
C4	0.4998 (2)	0.0217 (8)	0.3548 (6)	0.0806 (12)
H4	0.4725	-0.0589	0.3980	0.097*
C8	0.69803 (19)	0.6539 (6)	0.0621 (5)	0.0661 (10)
C9	0.7427 (2)	0.7765 (5)	0.0147 (5)	0.0755 (12)
H9	0.7342	0.8936	-0.0278	0.091*

C15	0.88430 (18)	0.3275 (8)	0.1711 (7)	0.0840 (14)
H15	0.9221	0.2969	0.1835	0.101*
C11	0.81310 (18)	0.5463 (6)	0.0929 (5)	0.0650 (11)
C16	0.86976 (18)	0.4975 (7)	0.1112 (6)	0.0761 (13)
H16	0.8977	0.5821	0.0821	0.091*
C10	0.7965 (2)	0.7246 (7)	0.0307 (6)	0.0790 (13)
H10	0.8245	0.8085	-0.0001	0.095*

VII-2- Les distances intra-atomiques

O2-C2	1.357 (5)	C13-C12	1.395 (5)
O2-H2	0.8200	C13-H13	0.9300
O1-C8	1.281 (5)	C5-C4	1.377 (7)
O1-H1	0.8200	C5-H5	0.9300
N1-N2	1.312 (4)	C14-C15	1.389 (7)
N1-C1	1.407 (5)	C14-H14	0.9300
N2-C7	1.349 (5)	C12-C11	1.416 (5)
C1-C2	1.374 (5)	C4-H4	0.9300
C1-C6	1.379 (5)	C8-C9	1.430 (6)
C6-C5	1.379 (6)	C9-C10	1.340 (6)
C6-H6	0.9300	C9-H9	0.9300
C7-C8	1.435 (6)	C3-C4	1.373 (7)
C7-C12	1.457 (5)	C3-H3	0.9300
C3-C2	1.359 (6)	C13-C14	1.377 (5)

VII-3- Les angles de liaisons

C2-O2-H2	109.5	O2-C2-C1	117.8 (4)
C8-O1-H1	109.5	C3-C2-C1	122.8 (4)
N2-N1-C1	117.2 (3)	C13-C12-C11	118.7 (3)
N1-N2-C7	117.4 (3)	C13-C12-C7	122.7 (3)
C2-C1-C6	117.8 (4)	C11-C12-C7	118.5 (4)
C2-C1-N1	118.5 (3)	C3-C4-C5	119.5 (4)

C6-C1-N1	123.7 (3)	C3-C4-H4	120.3
C5-C6-C1	120.1 (4)	C5-C4-H4	120.3
C5-C6-H6	120.0	O1-C8-C9	119.5 (4)
C1-C6-H6	120.0	O1-C8-C7	122.0 (4)
N2-C7-C8	124.2 (3)	C9-C8-C7	118.5 (4)
N2-C7-C12	115.6 (3)	C10-C9-C8	120.8 (4)
C8-C7-C12	120.2 (3)	C10-C9-H9	119.6
C2-C3-C4	119.1 (4)	C8-C9-H9	119.6
C2-C3-H3	120.4	C16-C15-C14	120.6 (4)
C4-C3-H3	120.5	C16-C15-H15	119.7
C14-C13-C12	120.5 (4)	C14-C15-H15	119.7
C14-C13-H13	119.8	C16-C11-C12	119.4 (4)
C12-C13-H13	119.7	C16-C11-C10	121.7 (4)
C4-C5-C6	120.6 (4)	C12-C11-C10	118.9 (4)
C4-C5-H5	119.7	C15-C16-C11	120.5 (4)
C6-C5-H5	119.7	C15-C16-H16	119.8
C13-C14-C15	120.3 (5)	C11-C16-H16	119.8
C13-C14-H14	119.9	C9-C10-C11	123.1 (4)
C15-C14-H14	119.9	C9-C10-H10	118.5
O2-C2-C3	119.4 (4)	C11-C10-H10	118.4
C1-N1-N2-C7	-177.7 (3)	C8-C7-C12-C11	-0.5 (5)
N2-N1-C1-C2	163.9 (3)	C2-C3-C4-C5	1.1 (7)
N2-N1-C1-C6	-15.0 (6)	C6-C5-C4-C3	0.0 (7)
C2-C1-C6-C5	-0.9 (6)	N2-C7-C8-O1	-1.3 (6)
N1-C1-C6-C5	178.0 (4)	C12-C7-C8-O1	-178.1 (3)
N1-N2-C7-C8	-0.1 (5)	N2-C7-C8-C9	179.1 (3)
N1-N2-C7-C12	176.9 (3)	C12-C7-C8-C9	2.2 (5)
C1-C6-C5-C4	-0.1 (7)	O1-C8-C9-C10	178.0 (4)
C12-C13-C14-C15	1.0 (6)	C7-C8-C9-C10	-2.3 (5)
C4-C3-C2-O2	-179.7 (5)	C13-C14-C15-C16	-0.9 (7)
C4-C3-C2-C1	-2.2 (7)	C13-C12-C11-C16	0.2 (5)

C6-C1-C2-O2	179.6 (4)	C7-C12-C11-C16	178.8 (3)
N1-C1-C2-O2	0.6 (6)	C13-C12-C11-C10	-179.6 (3)
C6-C1-C2-C3	2.1 (6)	C7-C12-C11-C10	-1.1 (5)
N1-C1-C2-C3	-176.8 (4)	C14-C15-C16-C11	0.4 (7)
C14-C13-C12-C11	-0.7 (5)	C12-C11-C16-C15	-0.1 (6)
C14-C13-C12-C7	-179.2 (4)	C10-C11-C16-C15	179.8 (4)
N2-C7-C12-C13	0.9 (5)	C8-C9-C10-C11	0.7 (6)
C8-C7-C12-C13	178.0 (3)	C16-C11-C10-C9	-178.8 (4)
N2-C7-C12-C11	-177.6 (3)	C12-C11-C10-C9	1.0 (6)

Annexe VIII

Complexe: [Tris { (E)-1-o-tolyldiazenyl} naphthalen-2-ol} cobalt(II) [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co].C₄H₈O].

VIII-1- Les coordonnées fractionnaires des atomes et leur facteur d'agitation thermique.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Co1	0.27293 (3)	-0.82110 (2)	-0.11050 (2)	0.02721 (12)
O1	0.37655 (17)	-0.76351 (10)	-0.14170 (9)	0.0313 (4)
O2	0.16241 (16)	-0.86813 (10)	-0.07599 (9)	0.0322 (4)
O3	0.28992 (17)	-0.74830 (10)	-0.04835 (9)	0.0335 (4)
N1	0.3232 (2)	-0.89845 (12)	-0.21248 (10)	0.0287 (5)
N2	0.2704 (2)	-0.89856 (12)	-0.16940 (10)	0.0276 (5)
N3	0.4316 (2)	-0.87752 (12)	0.01066 (11)	0.0308 (5)
N4	0.4245 (2)	-0.85811 (12)	-0.04518 (10)	0.0287 (5)
N5	0.0471 (2)	-0.72940 (12)	-0.15055 (10)	0.0275 (5)
N6	0.1185 (2)	-0.77277 (11)	-0.16741 (10)	0.0263 (5)
C1	0.3910 (2)	-0.84328 (14)	-0.22335 (12)	0.0278 (6)
C2	0.4212 (2)	-0.77960 (15)	-0.18665 (13)	0.0293 (6)
C3	0.5072 (3)	-0.72992 (16)	-0.19900 (15)	0.0389 (7)
H3	0.5297	-0.6886	-0.1744	0.047*
C4	0.5564 (3)	-0.74183 (16)	-0.24589 (15)	0.0402 (7)
H4	0.6125	-0.7084	-0.2526	0.048*
C5	0.5254 (3)	-0.80363 (15)	-0.28525 (13)	0.0326 (6)
C6	0.5766 (3)	-0.81520 (17)	-0.33418 (14)	0.0402 (7)
H6	0.6316	-0.7813	-0.3413	0.048*
C7	0.5475 (3)	-0.87488 (18)	-0.37127 (14)	0.0427 (7)
H52A	0.5824	-0.8818	-0.4033	0.051*
C8	0.4650 (3)	-0.92550 (17)	-0.36091 (14)	0.0419 (7)
H8	0.4449	-0.9664	-0.3862	0.05*
C9	0.4130 (3)	-0.91568 (16)	-0.31353 (14)	0.0358 (7)
H9	0.3574	-0.9499	-0.3075	0.043*
C10	0.4425 (2)	-0.85502 (15)	-0.27440 (13)	0.0301 (6)

C11	0.2165 (2)	-0.96910 (15)	-0.16603 (14)	0.0310 (6)
C12	0.1397 (3)	-1.00473 (16)	-0.22140 (15)	0.0365 (7)
C13	0.1001 (3)	-1.07372 (18)	-0.21325 (18)	0.0485 (8)
H13	0.0479	-1.0985	-0.2489	0.058*
C14	0.1354 (3)	-1.10662 (18)	-0.15403 (19)	0.0522 (9)
H14	0.108	-1.1529	-0.1504	0.063*
C15	0.2110 (3)	-1.07089 (17)	-0.10070 (17)	0.0443 (8)
H15	0.2345	-1.0926	-0.0607	0.053*
C16	0.2519 (3)	-1.00252 (16)	-0.10681 (14)	0.0354 (7)
H16	0.3041	-0.9784	-0.0707	0.043*
C17	0.0990 (3)	-0.97494 (18)	-0.28798 (15)	0.0447 (8)
H17A	0.1489	-0.9965	-0.3109	0.067*
H17B	0.1119	-0.9241	-0.286	0.067*
H17C	0.0099	-0.9852	-0.3097	0.067*
C18	0.3243 (3)	-0.88611 (15)	0.02727 (13)	0.0311 (6)
C19	0.1967 (3)	-0.88416 (15)	-0.01567 (13)	0.0331 (6)
C20	0.0964 (3)	-0.90279 (18)	0.00841 (15)	0.0429 (8)
H20	0.0123	-0.9048	-0.0196	0.052*
C21	0.1218 (3)	-0.91739 (18)	0.07078 (16)	0.0465 (8)
H21	0.0538	-0.9276	0.0848	0.056*
C22	0.2477 (3)	-0.91784 (16)	0.11595 (14)	0.0386 (7)
C23	0.2732 (3)	-0.93544 (18)	0.18059 (15)	0.0474 (8)
H23	0.2055	-0.9426	0.1955	0.057*
C24	0.3956 (4)	-0.94216 (18)	0.22161 (15)	0.0502 (8)
H24	0.4113	-0.9551	0.264	0.06*
C25	0.4978 (3)	-0.92962 (17)	0.19998 (14)	0.0443 (8)
H25	0.5814	-0.9347	0.2281	0.053*
C26	0.4764 (3)	-0.91000 (15)	0.13803 (13)	0.0363 (7)
H26	0.5455	-0.9006	0.1247	0.044*
C27	0.3509 (3)	-0.90384 (15)	0.09425 (13)	0.0327 (6)
C28	0.5490 (2)	-0.85221 (15)	-0.05323 (12)	0.0291 (6)
C29	0.6284 (3)	-0.79427 (16)	-0.02745 (13)	0.0337 (6)
C30	0.7402 (3)	-0.78802 (17)	-0.04222 (14)	0.0376 (7)
H30	0.795	-0.7497	-0.0258	0.045*

C31	0.7712 (3)	-0.83714 (18)	-0.08036 (15)	0.0423 (8)
H31	0.8453	-0.8311	-0.0903	0.051*
C32	0.6942 (3)	-0.89494 (18)	-0.10381 (15)	0.0437 (8)
H32	0.7168	-0.9288	-0.1287	0.052*
C33	0.5813 (3)	-0.90284 (16)	-0.09015 (14)	0.0375 (7)
H33	0.5283	-0.942	-0.1059	0.045*
C34	0.5982 (3)	-0.74006 (19)	0.01427 (17)	0.0516 (9)
H34A	0.6471	-0.6975	0.0153	0.077*
H34B	0.6194	-0.7589	0.0568	0.077*
H34C	0.5085	-0.7289	-0.0024	0.077*
C35	0.0752 (2)	-0.70520 (14)	-0.08941 (12)	0.0261 (6)
C36	0.1962 (2)	-0.71367 (15)	-0.04074 (12)	0.0291 (6)
C37	0.2187 (3)	-0.67889 (16)	0.01928 (13)	0.0348 (6)
H37	0.2972	-0.6848	0.0519	0.042*
C38	0.1280 (3)	-0.63760 (16)	0.02954 (13)	0.0347 (7)
H38	0.1458	-0.6157	0.0692	0.042*
C39	0.0054 (3)	-0.62629 (14)	-0.01860 (13)	0.0296 (6)
C40	-0.0868 (3)	-0.58222 (16)	-0.00756 (15)	0.0381 (7)
H40	-0.0685	-0.56	0.032	0.046*
C41	-0.2029 (3)	-0.57134 (16)	-0.05393 (15)	0.0413 (7)
H41	-0.2636	-0.5423	-0.046	0.05*
C42	-0.2297 (3)	-0.60420 (15)	-0.11353 (14)	0.0365 (7)
H42	-0.3084	-0.5962	-0.1454	0.044*
C43	-0.1422 (3)	-0.64795 (15)	-0.12570 (13)	0.0312 (6)
H43	-0.1625	-0.6698	-0.1655	0.037*
C44	-0.0216 (2)	-0.66030 (14)	-0.07869 (12)	0.0266 (6)
C45	0.0679 (2)	-0.78324 (14)	-0.23620 (12)	0.0287 (6)
C46	-0.0437 (3)	-0.82328 (15)	-0.26291 (13)	0.0332 (6)
C47	-0.0915 (3)	-0.82803 (17)	-0.32948 (14)	0.0406 (7)
H47	-0.1667	-0.8535	-0.3491	0.049*
C48	-0.0306 (3)	-0.79612 (17)	-0.36692 (14)	0.0434 (8)
H48	-0.0645	-0.8007	-0.4112	0.052*
C49	0.0798 (3)	-0.75760 (17)	-0.33961 (14)	0.0419 (8)
H49	0.1211	-0.7366	-0.3651	0.05*

C50	0.1289 (3)	-0.75029 (16)	-0.27358 (13)	0.0342 (6)
H50	0.2025	-0.7234	-0.2545	0.041*
C51	-0.1086 (3)	-0.85974 (18)	-0.22249 (15)	0.0447 (8)
H51A	-0.0454	-0.8811	-0.186	0.067*
H51B	-0.1649	-0.8962	-0.2472	0.067*
H51C	-0.1572	-0.8253	-0.2083	0.067*
O4	0.3472 (7)	-0.5102 (4)	-0.0423 (3)	0.181 (2)
C52	0.4249 (11)	-0.5670 (5)	-0.0490 (5)	0.204 (5)
H52B	0.421	-0.6053	-0.0203	0.245*
H52C	0.5129	-0.5506	-0.0358	0.245*
C53	0.3906 (6)	-0.5948 (2)	-0.1116 (3)	0.0859 (15)
H53A	0.3804	-0.6464	-0.1123	0.103*
H53B	0.4523	-0.582	-0.1319	0.103*
C54	0.2636 (6)	-0.5569 (4)	-0.1425 (3)	0.118 (2)
H54A	0.2705	-0.5233	-0.1744	0.141*
H54B	0.1977	-0.5915	-0.1636	0.141*
C55	0.2285 (7)	-0.5187 (4)	-0.0936 (3)	0.122 (2)
H55A	0.1906	-0.4726	-0.1094	0.147*
H55B	0.1684	-0.5464	-0.0801	0.147*

VIII-2- Les distances intra-atomiques

Co1—O1	1.8741 (18)	C25—C26	1.365 (4)
Co1—O2	1.8748 (18)	C25—H25	0.93
Co1—O3	1.9019 (18)	C26—C27	1.405 (4)
Co1—N4	1.937 (2)	C26—H26	0.93
Co1—N2	1.946 (2)	C28—C33	1.379 (4)
Co1—N6	1.969 (2)	C28—C29	1.391 (4)
O1—C2	1.294 (3)	C29—C30	1.395 (4)
O2—C19	1.297 (3)	C29—C34	1.487 (4)
O3—C36	1.286 (3)	C30—C31	1.371 (4)
N1—N2	1.283 (3)	C30—H30	0.93
N1—C1	1.347 (3)	C31—C32	1.366 (5)
N2—C11	1.460 (3)	C31—H31	0.93
N3—N4	1.270 (3)	C32—C33	1.396 (4)

N3—C18	1.373 (3)	C32—H32	0.93
N4—C28	1.458 (3)	C33—H33	0.93
N5—N6	1.277 (3)	C34—H34A	0.96
N5—C35	1.363 (3)	C34—H34B	0.96
N6—C45	1.451 (3)	C34—H34C	0.96
C1—C2	1.417 (4)	C35—C36	1.417 (4)
C1—C10	1.451 (4)	C35—C44	1.447 (4)
C2—C3	1.424 (4)	C36—C37	1.427 (4)
C3—C4	1.351 (4)	C37—C38	1.350 (4)
C3—H3	0.93	C37—H37	0.93
C4—C5	1.418 (4)	C38—C39	1.431 (4)
C4—H4	0.93	C38—H38	0.93
C5—C6	1.407 (4)	C39—C40	1.400 (4)
C5—C10	1.408 (4)	C39—C44	1.416 (4)
C6—C7	1.359 (5)	C40—C41	1.363 (4)
C6—H6	0.93	C40—H40	0.93
C7—C8	1.390 (4)	C41—C42	1.397 (4)
C7—H52A	0.93	C41—H41	0.93
C8—C9	1.377 (4)	C42—C43	1.367 (4)
C8—H8	0.93	C42—H42	0.93
C9—C10	1.398 (4)	C43—C44	1.408 (4)
C9—H9	0.93	C43—H43	0.93
C11—C16	1.387 (4)	C45—C50	1.384 (4)
C11—C12	1.403 (4)	C45—C46	1.395 (4)
C12—C13	1.395 (4)	C46—C47	1.393 (4)
C12—C17	1.499 (4)	C46—C51	1.495 (4)
C13—C14	1.382 (5)	C47—C48	1.376 (5)
C13—H13	0.93	C47—H47	0.93
C14—C15	1.369 (5)	C48—C49	1.371 (5)
C14—H14	0.93	C48—H48	0.93
C15—C16	1.379 (4)	C49—C50	1.387 (4)
C15—H15	0.93	C49—H49	0.93
C16—H16	0.93	C50—H50	0.93
C17—H17A	0.96	C51—H51A	0.96

C17—H17B	0.96	C51—H51B	0.96
C17—H17C	0.96	C51—H51C	0.96
C18—C19	1.413 (4)	O4—C52	1.409 (9)
C18—C27	1.454 (4)	O4—C55	1.427 (8)
C19—C20	1.435 (4)	C52—C53	1.411 (10)
C20—C21	1.345 (4)	C52—H52B	0.97
C20—H20	0.93	C52—H52C	0.97
C21—C22	1.416 (4)	C53—C54	1.517 (8)
C21—H21	0.93	C53—H53A	0.97
C22—C23	1.405 (4)	C53—H53B	0.97
C22—C27	1.413 (4)	C54—C55	1.459 (8)
C23—C24	1.360 (5)	C54—H54A	0.97
C23—H23	0.93	C54—H54B	0.97
C24—C25	1.396 (5)	C55—H55A	0.97
C24—H24	0.93	C55—H55B	0.97

VIII-3- Les angles de liaisons

O1—Co1—O2	172.89 (8)	C25—C26—H26	119.7
O1—Co1—O3	86.39 (8)	C27—C26—H26	119.7
O2—Co1—O3	87.38 (8)	C26—C27—C22	118.5 (3)
O1—Co1—N4	89.74 (9)	C26—C27—C18	122.3 (3)
O2—Co1—N4	92.83 (8)	C22—C27—C18	119.2 (3)
O3—Co1—N4	82.32 (9)	C33—C28—C29	121.5 (3)
O1—Co1—N2	92.73 (8)	C33—C28—N4	118.2 (3)
O2—Co1—N2	93.77 (9)	C29—C28—N4	120.2 (2)
O3—Co1—N2	174.95 (8)	C28—C29—C30	117.3 (3)
N4—Co1—N2	92.71 (9)	C28—C29—C34	122.7 (3)
O1—Co1—N6	90.56 (8)	C30—C29—C34	120.0 (3)
O2—Co1—N6	85.92 (8)	C31—C30—C29	121.5 (3)
O3—Co1—N6	89.23 (8)	C31—C30—H30	119.3
N4—Co1—N6	171.51 (9)	C29—C30—H30	119.3
N2—Co1—N6	95.75 (9)	C32—C31—C30	120.5 (3)
C2—O1—Co1	126.80 (17)	C32—C31—H31	119.7
C19—O2—Co1	121.95 (17)	C30—C31—H31	119.7

C36—O3—Co1	124.90 (17)	C31—C32—C33	119.5 (3)
N2—N1—C1	124.2 (2)	C31—C32—H32	120.2
N1—N2—C11	109.9 (2)	C33—C32—H32	120.2
N1—N2—Co1	126.58 (18)	C28—C33—C32	119.6 (3)
C11—N2—Co1	123.31 (17)	C28—C33—H33	120.2
N4—N3—C18	121.8 (2)	C32—C33—H33	120.2
N3—N4—C28	113.4 (2)	C29—C34—H34A	109.5
N3—N4—Co1	125.58 (17)	C29—C34—H34B	109.5
C28—N4—Co1	119.95 (16)	H34A—C34—H34B	109.5
N6—N5—C35	123.4 (2)	C29—C34—H34C	109.5
N5—N6—C45	109.8 (2)	H34A—C34—H34C	109.5
N5—N6—Co1	126.52 (17)	H34B—C34—H34C	109.5
C45—N6—Co1	123.62 (16)	N5—C35—C36	123.9 (2)
N1—C1—C2	125.2 (2)	N5—C35—C44	115.3 (2)
N1—C1—C10	114.8 (2)	C36—C35—C44	120.3 (2)
C2—C1—C10	119.9 (2)	O3—C36—C35	123.8 (2)
O1—C2—C1	124.2 (2)	O3—C36—C37	117.5 (2)
O1—C2—C3	117.2 (3)	C35—C36—C37	118.7 (2)
C1—C2—C3	118.6 (2)	C38—C37—C36	121.1 (3)
C4—C3—C2	121.1 (3)	C38—C37—H37	119.5
C4—C3—H3	119.5	C36—C37—H37	119.5
C2—C3—H3	119.5	C37—C38—C39	122.2 (3)
C3—C4—C5	122.2 (3)	C37—C38—H38	118.9
C3—C4—H4	118.9	C39—C38—H38	118.9
C5—C4—H4	118.9	C40—C39—C44	119.9 (3)
C6—C5—C10	119.3 (3)	C40—C39—C38	121.5 (3)
C6—C5—C4	121.7 (3)	C44—C39—C38	118.6 (2)
C10—C5—C4	119.0 (3)	C41—C40—C39	121.0 (3)
C7—C6—C5	121.3 (3)	C41—C40—H40	119.5
C7—C6—H6	119.3	C39—C40—H40	119.5
C5—C6—H6	119.3	C40—C41—C42	119.4 (3)
C6—C7—C8	119.5 (3)	C40—C41—H41	120.3
C6—C7—H52A	120.3	C42—C41—H41	120.3
C8—C7—H52A	120.3	C43—C42—C41	121.0 (3)

C9—C8—C7	120.6 (3)	C43—C42—H42	119.5
C9—C8—H8	119.7	C41—C42—H42	119.5
C7—C8—H8	119.7	C42—C43—C44	120.8 (3)
C8—C9—C10	120.9 (3)	C42—C43—H43	119.6
C8—C9—H9	119.5	C44—C43—H43	119.6
C10—C9—H9	119.5	C43—C44—C39	117.9 (2)
C9—C10—C5	118.3 (3)	C43—C44—C35	123.0 (2)
C9—C10—C1	122.5 (3)	C39—C44—C35	119.1 (2)
C5—C10—C1	119.1 (3)	C50—C45—C46	122.0 (3)
C16—C11—C12	120.6 (3)	C50—C45—N6	118.7 (2)
C16—C11—N2	117.9 (3)	C46—C45—N6	119.2 (2)
C12—C11—N2	121.4 (2)	C47—C46—C45	116.5 (3)
C13—C12—C11	116.7 (3)	C47—C46—C51	121.5 (3)
C13—C12—C17	118.0 (3)	C45—C46—C51	122.0 (2)
C11—C12—C17	125.3 (3)	C48—C47—C46	121.8 (3)
C14—C13—C12	122.4 (3)	C48—C47—H47	119.1
C14—C13—H13	118.8	C46—C47—H47	119.1
C12—C13—H13	118.8	C49—C48—C47	120.7 (3)
C15—C14—C13	119.8 (3)	C49—C48—H48	119.7
C15—C14—H14	120.1	C47—C48—H48	119.7
C13—C14—H14	120.1	C48—C49—C50	119.3 (3)
C14—C15—C16	119.5 (3)	C48—C49—H49	120.4
C14—C15—H15	120.3	C50—C49—H49	120.4
C16—C15—H15	120.3	C45—C50—C49	119.7 (3)
C15—C16—C11	121.0 (3)	C45—C50—H50	120.2
C15—C16—H16	119.5	C49—C50—H50	120.2
C11—C16—H16	119.5	C46—C51—H51A	109.5
C12—C17—H17A	109.5	C46—C51—H51B	109.5
C12—C17—H17B	109.5	H51A—C51—H51B	109.5
H17A—C17—H17B	109.5	C46—C51—H51C	109.5
C12—C17—H17C	109.5	H51A—C51—H51C	109.5
H17A—C17—H17C	109.5	H51B—C51—H51C	109.5
H17B—C17—H17C	109.5	C52—O4—C55	105.3 (7)
N3—C18—C19	125.4 (2)	O4—C52—C53	114.4 (8)

N3—C18—C27	114.3 (2)	O4—C52—H52B	108.7
C19—C18—C27	120.2 (2)	C53—C52—H52B	108.7
O2—C19—C18	125.2 (2)	O4—C52—H52C	108.7
O2—C19—C20	116.8 (3)	C53—C52—H52C	108.7
C18—C19—C20	118.0 (3)	H52B—C52—H52C	107.6
C21—C20—C19	121.2 (3)	C52—C53—C54	99.8 (5)
C21—C20—H20	119.4	C52—C53—H53A	111.8
C19—C20—H20	119.4	C54—C53—H53A	111.8
C20—C21—C22	122.7 (3)	C52—C53—H53B	111.8
C20—C21—H21	118.7	C54—C53—H53B	111.8
C22—C21—H21	118.7	H53A—C53—H53B	109.5
C23—C22—C27	119.3 (3)	C55—C54—C53	109.7 (5)
C23—C22—C21	122.1 (3)	C55—C54—H54A	109.7
C27—C22—C21	118.5 (3)	C53—C54—H54A	109.7
C24—C23—C22	120.9 (3)	C55—C54—H54B	109.7
C24—C23—H23	119.6	C53—C54—H54B	109.7
C22—C23—H23	119.6	H54A—C54—H54B	108.2
C23—C24—C25	119.9 (3)	O4—C55—C54	103.9 (6)
C23—C24—H24	120.1	O4—C55—H55A	111
C25—C24—H24	120.1	C54—C55—H55A	111
C26—C25—C24	120.7 (3)	O4—C55—H55B	111
C26—C25—H25	119.6	C54—C55—H55B	111
C24—C25—H25	119.6	H55A—C55—H55B	109
C25—C26—C27	120.6 (3)		

Abstract

The first objective of this work is devoted to the study of strategies for the synthesis of azo-compounds and their derivatives, among other things, highlighting "the properties of azo dyes" known for their importance and usefulness in Sanitary-agro-industrial areas. The content of this thesis is based on a modest contribution to the study of a certain class of azo-compounds bearing the chromophore $-N = N-$ is subdivided as follows:

- The first part is a presentation of the main dyes and the classical reactions that characterize them.
- The second part deals with the synthesis of a series of azo compounds. With the identification of the major groups of these compounds by NMR¹H, NMR¹³C and infra red thus a structural study on some dyes obtained.
- In the third part, we will describe the synthesis pathway which led us to obtain Tris (E) -1- (o-tolyldiazenyl) naphthalen-2-ol} cobalt (III) [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co].C₄H₈O] An analytical study and structural analysis of the complex obtained.
- The fourth part is devoted to the solvatochromic study of a series of prepared and purified structures illustrated by the corresponding curves highlighting the quantitative variations of the various coexisting tautomeric forms in relation to the polarity of the solvent.
- Finally, a general conclusion summarizes the main results obtained through the study of different experimental and characteristic parameters of some azo dyestuffs.

Key words Synthesis, azo, copulation, chromophores, solvatochromy, spectroscopic analysis, X - ray diffraction.

ملخص

الهدف الأساسي لهذه الأطروحة و المعنونة بـ :

«Réactivité et structure d'azo-substances aromatiques chromogènes »

دراسة الخصائص المتعلقة ببعض الأصباغ الأزوتية $(N=N)$ - وذلك لأهميتها في عدة مجالات صناعية (النسيج، الأدوية، الغذائية...) وهذا ما جلب إليها أنظار الكيميائيين منذ القدم. بداية الأطروحة عبارة عن بحث نظري حول الأصبغة بصفة عامة مع التطرق بصفة خاصة للنوع الأزوتي.

وقد تم تحضير مجموعة من المشتقات الأزوتية و التعريف بمختلف خصائصها بطرق مختلفة منها: الرنين المغناطيسي النووي للهيدروجين و الكربون، بالإضافة لدراسة تفصيلية معمقة بواسطة الأشعة السينية لخمس مركبات جديدة في هذا المجال. كما قمنا بتحضير مركب هجين انطلاقا من صبغة أزوتية و معدن الكوبالت مع تحديد مختلف خصائصه.

بالإضافة عرضنا دراسة بالأشعة فوق البنفسجية لسلسلة من البننى المحضرة و الموضحة بمنحنيات تبين التغير الكمي لمختلف الهيئات المتواجدة في حالة توازن بقطبية المذيب.

الكلمات المفتاحية: اصطناع- الأصباغ الأزوتية- الرنين النووي المغناطيسي للهيدروجين و للكربون - الأشعة الحمراء -الأشعة فوق البنفسجية - الأشعة السينية.

Résumé

Le premier objectif de ce travail est consacré à l'étude des stratégies de synthèse d'azo-composés et de leurs dérivés en mettant, entre autres, particulièrement en relief «les propriétés des colorants azoïques» connus pour leur importance et leur utilité dans les domaines sano-agro-industriels. Le contenu de cette thèse qui s'articule autour d'une modeste contribution à l'étude d'une certaine classe d'azo-composés porteurs du chromophore $-N=N-$ est subdivisée comme suit :

- La première partie est une présentation succincte non exhaustive des principaux colorants et des réactions classiques qui les caractérisent.
- La deuxième partie porte sur la synthèse d'une série des composés azoïques. avec l'identification des groupements majeurs de ces composés par RMN¹H, RMN¹³C et infra rouge ainsi une étude structurale sur quelques colorants obtenus.
- Dans la troisième partie on décrira la voie de synthèse qui nous a conduit à l'obtention du Tris{(E)-1-(o-tolyldiazenyl) naphthalen-2-olate} cobalt(III) [(C₁₇H₁₃N₂O)₃Co].C₄H₈O], Suivie d'une étude analytique et analyse structurale du complexe obtenu.
- La quatrième partie est consacrée à l'étude solvatochromique d'une série de structures préparées et purifiées illustrée par les courbes correspondantes mettant en relief les variations quantitatives des différentes formes tautomères coexistantes en terme relation et corrélation entre l'influence du solvant et les effets structuraux des azo-composé synthétisé.
- Finalement une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus à travers l'étude de différents paramètres expérimentaux et caractéristiques de quelques substances colorantes azoïques.

Mots clés Synthèse, azoïques, copulation, chromophores, solvatochromie, analyse spectroscopique, diffraction RX.