

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mentouri Constantine. Faculté des Sciences exactes
Département de Chimie

N° d'ordre : / /

Série : / /

**Mémoire Présenté pour l'Obtention du Diplôme
de Magister en Chimie**

Option : Cristalochimie

Intitulé:

*Structures et propriétés physico-chimiques de
substances colorantes de synthèse*

Par : M^{elle} Chetioui Souheyla

Devant le jury :

Mr S.E. BOUAOUD, Professeur, Université Mentouri Constantine.....**Président.**

Mr A. BOUCHOUL, Professeur, Université Mentouri Constantine.....**Rapporteur.**

Mr DJEBBAR Kamel Ezzine, Professeur, Université Mentouri Constantine...**Examineur.**

Mr ZOUCOUNE Bachir, Professeur, Université Oum -El -Bouaghi.....**Examineur.**

Soutenu le: 06 / 12 / 2010

Remerciements

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

*Ce travail intitulé « **structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse** » a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques de l'Université Mentouri de Constantine dirigé par Monsieur le Professeur **S.E. BOUAOUD**, avec la précieuse collaboration de L'universités de Rennes (France).*

*Mes remerciements les plus vifs vont au Professeur **BOUCHOUL Abdelkader**, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de cette thèse sans lesquels je n'aurai pu mener à bien ce travail, pour sa permanente disponibilité, son encouragement, la pertinence de ses conseils et avis sur les travaux que j'ai pu mener, qu'il veuille accepter toute ma reconnaissance.*

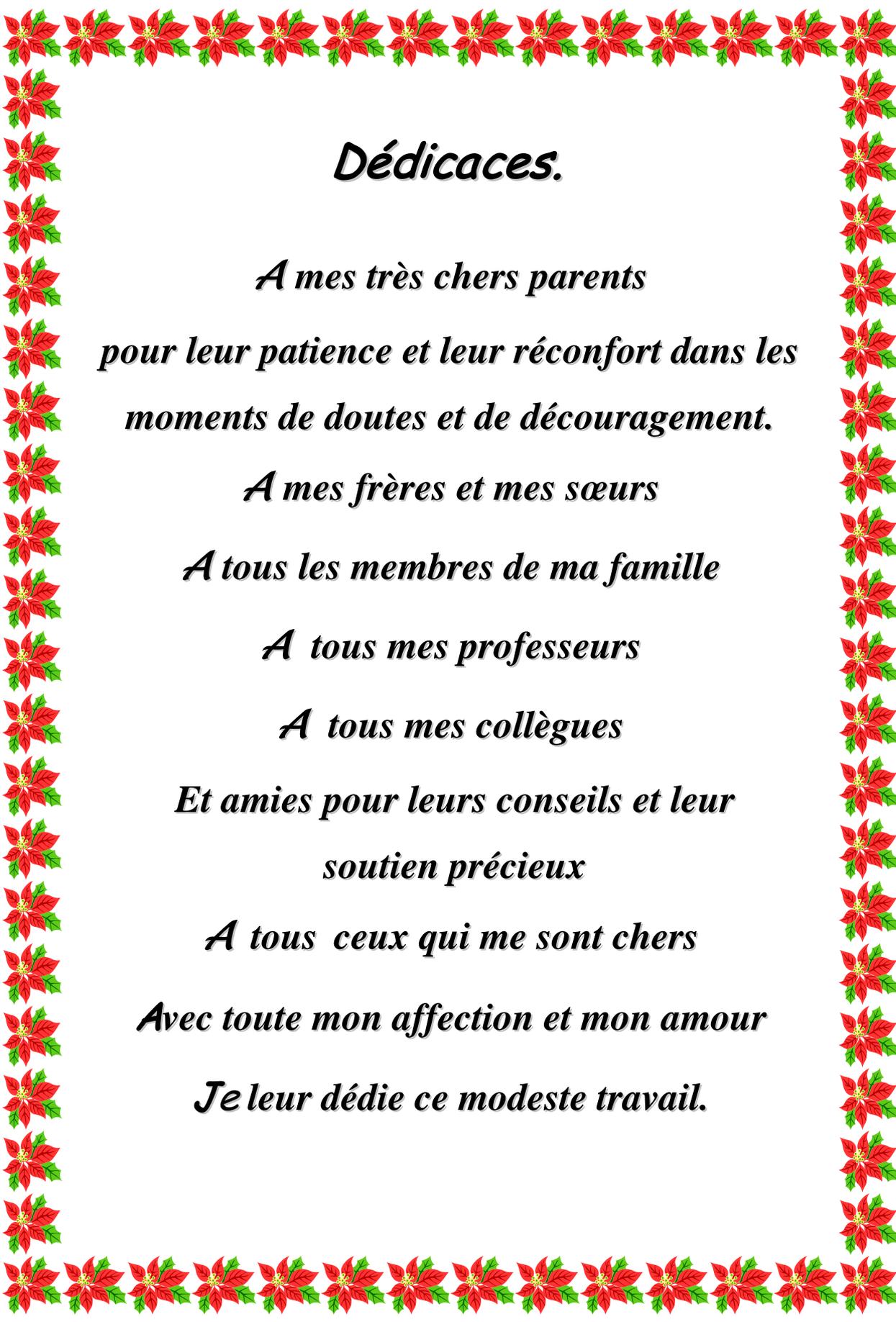
*Ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur **L.OUAHAB**, Directeur de Recherche au laboratoire LCSIM UMR 6511, CNRS, Rennes (France), pour son aide très précieuse concernant l'analyse DRX.*

*Toute ma gratitude va au Professeur **S.E. BOUAOUD**, pour avoir aimablement accepté de présider le jury, ainsi qu'aux Professeurs **DJEBBAR Kamel Ezzine** et **ZOUCHOUNE Bachir**, d'avoir pris le temps de juger et examiner ce travail.*

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail, en particulier mes collègues, Amine, Assia, Hassiba, Nacira, Ahlem, Louisa, Zineb, Souheila, Souad et Meriem, pour leur aide et leur présence amicale.

*Je souhaite remercier tous les membres du laboratoire **LACMOM**, pour l'esprit de coopération dont ils ont toujours fait preuve, merci essentiellement à Ahlem, Meriem, et Souad pour leur amitié, Leur bonne humeur et leurs compétences. Un immense merci à Amine pour m'avoir supporté durant la réalisation de ce travail.*

Sur un tout autre plan, mes remerciements les plus chaleureux vont à mes parents, mes frères et sœurs pour leur soutien précieux tout au long de la préparation de ce travail.



Dédicaces.

*A mes très chers parents
pour leur patience et leur réconfort dans les
moments de doutes et de découragement.*

A mes frères et mes sœurs

A tous les membres de ma famille

A tous mes professeurs

A tous mes collègues

*Et amies pour leurs conseils et leur
soutien précieux*

A tous ceux qui me sont chers

Avec toute mon affection et mon amour

Je leur dédie ce modeste travail.

Sommaire

Préambule

Chapitre I : Généralités sur les substances colorantes et les structures azoïques

I-Introduction

I.1 Généralités.

1. Aperçu sur les colorants.....	1
2. Nature des principaux colorants.....	5
3. Généralités sur les couleurs.....	6
4. La lumière et la matière.....	7
5. Les substances colorantes et le phénomène de coloration.....	10
6. Les pigments et leurs différents types	11
a- Les pigments d'origine minérale	13
b- Les pigments d'origine animale.....	14
c- Les pigments d'origine végétale et champignons.....	14
7. Classification des colorants.....	15
8. Applications des colorants	19

I.2 Azo-composés.

1. Les colorants azoïques.....	21
2. Propriétés physico-chimiques.....	21
3. Toxicité	22
4. L'obtention d'un composé azoïque.....	24
a-Diazotation	24
b-Copulation diazoïque.....	27
5. Composants de copulation	29
6. Autre méthodes de formation des composés azoïques.....	36
7. Les principales familles de colorants azoïques	37
8. Structure et réactivité des azoïques.....	41
9. Propriétés principales	43
10. Les colorants azoïques interdits.....	46

Chapitre II: Etude expérimentale.

Synthèse et caractérisation spectroscopique des colorants azoïques.

1. Introduction.....	49
2. Matériel.....	49
3. Substrats de départ utilisés et caractéristiques	50
4. Protocole opératoire.....	50
5. Recristallisation.....	51
6. Méthodes spectroscopiques et appareillage d'analyse.....	53
7. Synthèse des colorants.....	56
8. Analyse et interprétation des spectres des composés préparés.....	62
9. Copulation avec les amines	67
a) -Définition et structure	67
b) -Copulation	67
c) -protocole opératoire.....	70
10. Résultats expérimentaux et interprétation	72

Chapitre III : Etude Cristallographique par diffraction RX

III.1. Généralité.

1. Introduction.....	75
2. Détermination des structures cristallines.....	77
3. Résolution de la structure.....	77
4. Hypothèse et affinement de structure.....	78
5. Analyse, interprétation et présentation des résultats.....	81
6. Etude cristallographique du composé (C ₆ H ₄ NBr ₃).....	81
7. Etude cristallographique du composé (C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O)	94
Annexe 1 : Données cristallographiques.....	
Annexe 2 : Principaux spectres.....	

Préambule

Dès le début de l'humanité, l'homme s'est emparé de la couleur sous sa forme matérielle pour peindre sur la paroi et donner naissance à l'art pariétal que nous connaissons aujourd'hui. Par la suite, les Égyptiens et les Grecs se servirent des pigments en tant que cosmétiques, pour se maquiller et comme éléments de séduction. La civilisation occidentale du Moyen Âge utilisa ce matériau comme un outil de base, lui attribuant un sens profane jusqu'à XIXe siècle. Dès cette époque, la profusion d'une infinité de nouveaux pigments industriels transforma le matériau en un produit de consommation courante. D'un monde où la couleur avait ses secrets de fabrication, sa rareté et son prix, nous passons à un univers où les possibilités d'invention chromatique sont presque illimitées.

Après l'alchimie et la chimie des couleurs, la production industrielle des couleurs a évincé le contact physique de l'artiste avec la matière colorante pour se déplacer au cœur des nouvelles technologies ordonnant aux pixels de l'ordinateur la création d'une infinité de teintes. L'histoire de la couleur comme matière que l'on soutire à la nature peut témoigner de l'esprit novateur de l'homme, de son ingéniosité à observer la palette de la nature afin de lui ôter ses plus beaux atouts, de lui extraire ses terres, de lui cueillir ses plantes, de lui capturer ses insectes ou encore de lui pêcher ses mollusques. À l'image d'un produit raffiné, fabriqué avec soin, du temps où le safran, la cochenille, ou la momie, servaient à la fois de teinture, d'épice et de médicament, de l'époque où Chardin faisait broyer ses couleurs chez son épicier, se substitua un véritable produit industriel, issu de la chimie des couleurs. Ainsi la couleur fut à toutes les époques une des plus profondes préoccupations des civilisations.

Introduction

La chimie organique d'hier s'étend aujourd'hui aux molécules biologiques, aux molécules inorganiques et aux macromolécules. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chimie supramoléculaire fondée sur des interactions diverses entre les molécules et explique leurs propriétés. L'essor de la chimie fine est considérable. Elle concerne les produits à forte valeur ajoutée (colorants, cosmétiques, arômes, produits pharmaceutiques, phytosanitaires...).

Depuis déjà plus d'un siècle environ, plusieurs dizaines de milliers de publications scientifiques et de brevets ont été consacrés à la chimie, alors les applications de cette dernière ont fait l'objet depuis bien longtemps d'une multitude de recherches. C'est ainsi que des brevets relatifs aux applications de composés azoïques ont vu le jour. L'une des applications qui a retenu l'attention des spécialistes est celle liée au processus de coloration et à la nature de la couleur impliquée.

La fabrication et l'application des peintures et des vernis ont évolué depuis les temps préhistoriques vers une activité artisanale empirique, qui est devenue de nos jours une technologie interdisciplinaire extrêmement complexe. Dès la période pré-pharaonique, en Egypte (à partir de 4000 ans av. J-C.), on se servait du suc des plantes, d'amidon, de produits laitiers, de cire d'abeilles, de charbon de bois et de différentes substances minérales. On savait utiliser des colorants naturels tels que l'indigo, le pourpre et la garance, pour la coloration des tissus, des fibres textiles, du bois, du papyrus et du cuir. Quant aux Chinois, ils ont développé, vers 2000 av. J-C., une technique permettant d'obtenir des revêtements à surface lisse et brillante, connus depuis sous le nom de laque de Chine. Ces laques étaient confectionnées à partir de la sève laiteuse du *Rhus vernicifera*, un arbre de la famille du sumac *et avaient un double rôle de décoration et de protection. Les substances colorantes et autres matières premières pour la préparation des revêtements, telles que les baumes, les résines, le

cinabre et le lapis lazuli, venaient essentiellement des Indes. D'ailleurs, le mot "laque" lui-même est d'origine indienne : il est transposé de l'ancienne langue indienne le sanskrit "laksha", un terme qui désignait alors la gomme laque, une résine sécrétée par un puceron familier du Figuier indien.

L'une des conséquences de la révolution industrielle du 18^{ème} siècle a été une demande sans cesse croissante de produits de coloration. Les recherches menées ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

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 à traiter dans son ensemble, nous nous contenterons tout simplement de présenter dans le chapitre de « généralités » une modeste vue sur les substances organiques chromogènes en insistant particulièrement sur les colorants azoïques renfermant le chromophore $-N=N-$ qui constituent la partie essentielle de notre travail, sur les quelles ont porté nos essais de synthèse, nos études analytiques de caractérisations spectrométriques ainsi qu'un essai de résolution, structurale par diffraction RX.

Les colorants sont définis comme étant des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. On utilise ces composés pour colorer diverses matières telles que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. les propriétés colorantes des composées organiques dépendent de leur structure. Tout colorant est généralement considéré comme composé organique insaturé et aromatique, en présence de groupes chimiques appelés chromophores qui produit la couleur intrinsèque. Donc une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe

auxochrome et un groupe solubilisant. 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.

Les principaux modes de classification des colorants reposent, soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats qui sont les fibres textiles, le papier, le cuir....etc. parmi les principales familles distingués, on a effectué notre recherche sur les colorants azoïques qui sont découverts vers 1860 par le chimiste anglais, né allemand Johann Griess.

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 en traitant des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation. Suivie d'une copulation diazoïque, c'est une réaction entre le composé azoïque et les composées aromatiques qui se condensent et forment une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un groupement azoïque.

Le premier chapitre de notre étude est une recherche bibliographique où sont successivement abordés : généralités sur les colorants, leur classification et application suivie d'une présentation des colorants azoïques avec quelques voies de synthèse importantes citées dans la littérature.

En deuxième chapitre, on décrira la voie de synthèse qui nous a conduits à l'obtention de quelques colorants azoïques, axée sur la méthode de diazotation, suivie par une copulation diazoïque avec l'identification des groupements majeurs de ces dérivés par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN¹³C, RMN¹H,.....

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude cristallographique, qui nous permettra de fournir des données intéressantes du point de vue structural.

Chapitre I

**Généralités sur les
colorants et les
structures azoïques**

I.1 Généralités sur les colorants

I.1 Généralités

1- Aperçu sur les colorants :

«Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière »..... Goethe, La théorie des lumières, 1810. Cette citation illustre à quel point les hommes attachent une grande importance à la couleur.

Auparavant, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. Les premiers colorants connus ont été utilisés par les hommes préhistoriques pour leurs peintures rupestres que l'on a découvertes entre autres dans les grottes de Lascaux, en Dordogne, datant de 15 000 ans avant Jésus-Christ et dans celles d'Altamira en Espagne datant du Magdalénien (12^{ème} et 13^{ème} siècles avant Jésus-Christ). Ces colorants étaient des pigments minéraux dont les oxydes de fer qui sont particulièrement intéressants ici car à l'origine des teintes rouges. Dès 3000 ans avant notre ère, les chinois se servaient déjà du cinabre (ou sulfure de mercure) pour la préparation du rouge vermillon tandis que les égyptiens utilisaient, entre autre, de la garance fournissant un colorant rouge permettant de teindre les étoffes. Dès lors, les colorants employés n'étaient plus seulement minéraux mais également d'origine organique. [1]

Le premier écrit relatant l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans av J.C. mais ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). L'industrie des colorants synthétiques était née. Par la suite un autre chimiste anglais JOHAN GRIESS procéda à la synthèse des premiers colorants azotés en 1862. Ces expériences ont été couronnées en 1876 par l'obtention du premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène) par le chimiste H.CARO. Ces connaissances ont permis au 20^{ème} siècle le développement d'une grande industrie de la fabrication des colorants qui a donné naissance à plus de 5000 colorants synthétiques. [2]

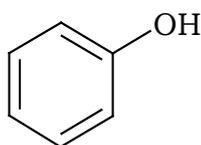
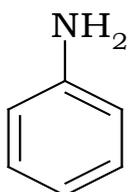
Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne, et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an.

Historique :

- Egypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge) , de l'indigo et de la pourpre.
- Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.
- 16ème siècle : utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale)
- 19ème siècle : les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement.
- 1834 : F.F. Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille. (l'aniline est à la base de la fabrication de certains colorants).

Friedlieb Ferdinand Runge (1795-1867)

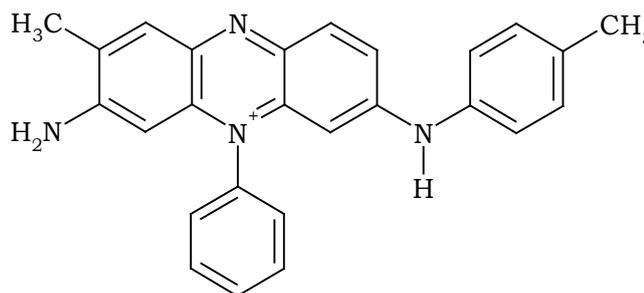
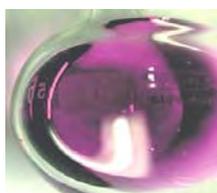
- Inventeur de la chromatographie sur papier.
- **1834.** Isole l'aniline et le phénol (acide carbolique) du goudron de houille.



- 1856 : W.H. Perkin synthétise la mauvéine et construit la 1^{ère} grande usine de colorants synthétiques.

Ce que synthétise W.H. Perkin

- Constat d'échec
- Essai sur l'aniline commerciale



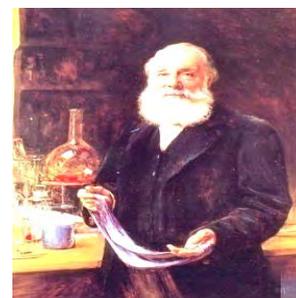
Le colorant mauve

La mauvéine de W.H. Perkin

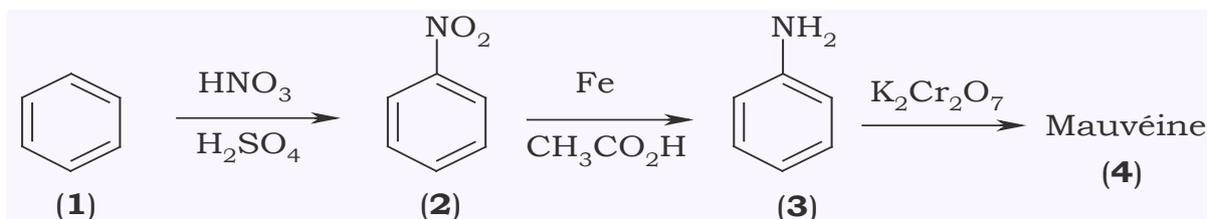
- Essais en teinture
- « Si ce produit ne coûte pas une fortune, c'est la vôtre qui est faite »



Une synthèse « de rêve »...



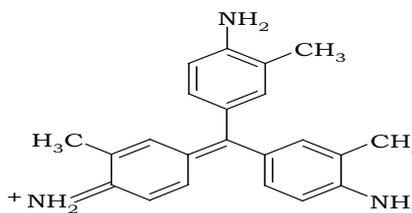
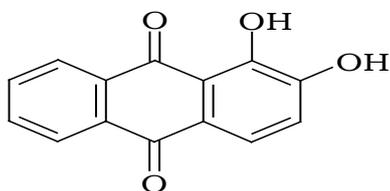
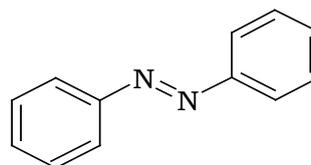
Du goudron au prix du platine



Naissance de l'industrie des colorants de synthèse

l'arc-en-ciel chimique

- **1858.** Fuchsine (magenta) : utilisations frauduleuses (vins)
- **1858.** Colorants azoïques
- **1869.** Alizarine



- 1862 : P. Griess synthétise les 1ers colorants azotés. (par diazotation)
- 1869 : synthèse de l'alizarine (colorant rouge) par G. Graebe et G. Liebermann.

« *Garance, c'est le nom d'une fleur* »

- 1869 : Première vraie synthèse d'un colorant naturel extrait de la garance

(alizarine, 1826).

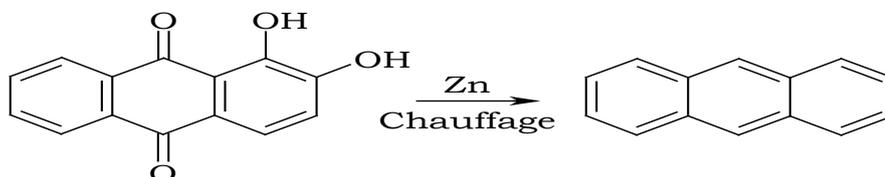
- Colorant utilisé par l'armée
- France :
- Alsace,
- Vaucluse



- 1876 : H.Karo obtient le 1er brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène).
- 1878 : Synthèse totale de l'indigo par A. De Bayer.

Première synthèse volontaire d'un produit naturel

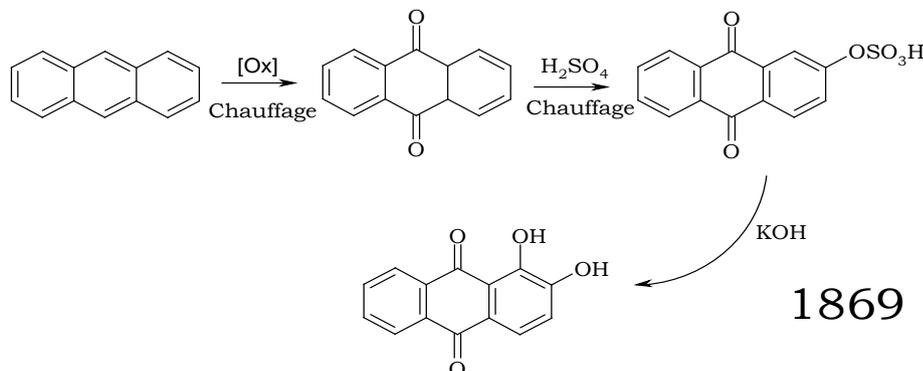
- Adolf von **Baeyer** (1835-1917)



Alizarine

Anthracène

- Assistants : Karl **Graebe** (1841-1927) , Karl **Libermann** (1842-1914) et Heinrich **Caro** (1834-1910)



1869

[3]

2. Nature des principaux colorants :

On distingue deux grandes familles de colorants: naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

2-1- Les colorants naturels

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.

D'origine végétale :

L'alizarine et la purpurine sont des substances colorantes rouges extraites des racines de *Rubia tinctorum* plus connue sous le nom de garance qui est une plante herbacée des régions chaudes et tempérées. D'autres colorants rouges sont tirés de plantes comme la betterave, certains arbres ou lichens.

D'origine animale :

La pourpre de Tyr, qui ornait les vêtements des hauts dignitaires du monde oriental et romain, provient d'un mollusque de la Méditerranée, le murex. Une cochenille du Mexique, *Coccus cacti* (car on la trouve sur les cactus), fournit un rouge écarlate, le carmin, utilisé pour la teinture de la laine et de la soie et maintenant utilisé dans l'industrie agroalimentaire (E120) et dans la fabrication des cosmétiques, enfin, *Kermès ilicis* (appelée kermès ou «cochenille des teinturiers») a servi à teindre des textiles en écarlate. [4] [5]

2-2- les colorants synthétiques

Aujourd'hui plus de 5000 colorants synthétiques sont disponibles donnant naissance à une industrie mondiale représentant plusieurs milliards de dollars. 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. Ils sont plus populaires que les colorants naturels, et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an. Car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance.

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 joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. 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.

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. [6]

3- Généralités sur les couleurs.

« Les peintres et les teinturiers (couleurs additives) et les verriers ou “ passeurs de lumière ” (vitraux, couleurs soustractives) savaient, par expérience et en transmettant leurs secrets, faire ressortir les couleurs, par exemple en créant le “ bleu égyptien ”. La couleur n'existe pas en tant que telle. C'est seulement dans notre cerveau que la couleur se construit.» La couleur est affaire de perception, elle naît dans notre cerveau, provoquée par la lumière que captent nos yeux. Le phénomène couleur met en scène trois acteurs inséparables qui sont la lumière, la matière et l'observateur pour interagir ensemble depuis des champs disciplinaires spécifiques à l'origine. À travers les différentes cultures actuelles ou lointaines, l'homme a depuis des millénaires, modifié l'aspect du monde qui l'entoure, des objets qu'il fabrique et de son propre corps, soit en les peignant, soit en les colorant. Ainsi, maîtriser la couleur fut à toutes les époques une des plus profondes préoccupations des civilisations. La couleur reste donc un phénomène qui figura parmi les phénomènes naturels qui intéressèrent les savants, les artistes et les poètes de tous temps. Mais dans la vie quotidienne, la couleur chargée de symboles, est omniprésente, elle attire et captive le regard. Elle reste un phénomène optique universel auquel nous sommes quotidiennement confrontés. Moyen d'expression agissant directement sur l'émotion. [7]

Elle est pourtant au niveau du concept, immatérielle, abstraite et difficilement pénétrable. Elle ne peut être définie de façon universelle, pouvant se doter de significations très diverses selon les civilisations et les époques. À l'heure actuelle où la couleur se digitalise et se numérise, il semble donc nécessaire d'explorer cette mutation de la couleur selon un regard transversal car l'étude de la couleur est avant tout pluridisciplinaire. Effectivement, ignorer délibérément un domaine disciplinaire dans une recherche sur la couleur engagerait une perpétuation du cloisonnement des savoirs. [8]

4- La lumière et la matière.

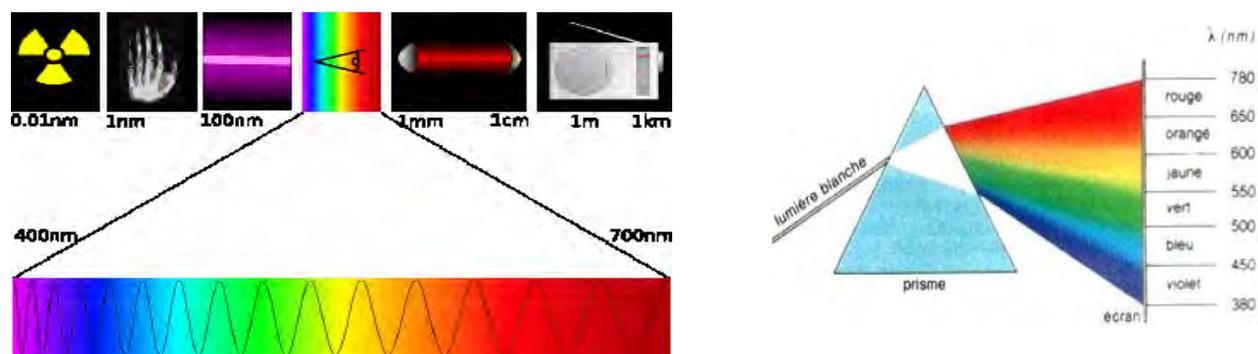
La lumière blanche est composée d'ondes lumineuses dont λ est compris dans l'intervalle 400 - 800 nm. Lorsque le rayon atteint un corps (exemple: colorant alimentaire), il peut se passer plusieurs phénomènes :

- si toutes les ondes lumineuses sont absorbées par le corps , celui-ci nous apparaît noir.
- si elles sont réfléchies, le corps est blanc.
- lorsque la lumière est partiellement absorbée indépendamment de la longueur d'onde, le corps est gris.
- lorsque le corps absorbe dans une certaine longueur d'onde, le corps est coloré. [9]



Si nous voyons un objet c'est que soit l'objet émet de la lumière soit l'objet absorbe certaines longueurs d'ondes et réfléchit les autres, celles que nous percevons. Lorsque la lumière entre en contact avec un objet (composé d'atomes et de molécules), il se produit une interaction entre l'onde électromagnétique et les particules de la matière. Certaines particules vont absorber une partie de la lumière (absorption sélective des photons), d'autres photons vont être renvoyés vers l'observateur. Ce sont ces photons renvoyés que l'observateur percevra et qui lui donneront cette impression de couleur.

4.1. Spectre d'absorption et coloration



La lumière visible se divise en 7 bandes colorées qui correspondent aux couleurs de l'arc en ciel, du violet au rouge. La lumière visible se mesure par une fraction de longueur d'onde, allant de 380 à nanomètres, du rouge profond au violet. Dans cet intervalle, se succèdent 7 phases colorées, les couleurs de l'arc en ciel, allant du ton plus froid au ton plus chaud. Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un prisme, les 7 phases colorées du spectre sont visibles. Notre système visuel ne répond pas de façon identique à toutes les longueurs d'ondes. Insensible en deçà de 380 nm (les ultraviolets) et au delà de 760 nm (infrarouges), notre perception est maximale à 550 nm (vert-jaune) et décroît de part et d'autre de cette valeur. [10]

4.2. Les substances responsables de la couleur.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultante d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre sur laquelle il est appliqué. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). D'après Witt (1876), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) [11]

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Zhenwang, 2000).

Les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

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

4.3. La théorie de L'atome chromophore

Dilthey et Wizinger ont découvert un hydrocarbure coloré par un carbone trivalent non saturé. Le concept de l'atome chromophore est né grâce à cette découverte et stipule que la couleur peut être due à un atome non saturé (les liaisons ne sont pas toutes satisfaites). Ces atomes sont le carbone, l'oxygène et l'azote.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Capon, 1999).

4.4. Les groupes colorants : les chromophores

Les chromophores déterminent la coloration des molécules. Les différents types identifiés sont :

- Un chromophore qualifié de radical : c'est à dire un atome seul dont une couche n'est pas saturée. Un carbone entouré de sept électrons au lieu de huit par exemple.

- Un chromophore ionique : Par exemple dans le triphényl méthyle: $(C_6H_5)_3 - C^+$ où le carbone est un cation (il ne possède plus que trois électrons périphériques). Il formera trois doublets et sera entouré uniquement de six électrons et ne sera pas saturé, il s'agit d'un carbocation.

-Un chromophore bipolaire où un atome est plus électronégatif que l'autre comme le groupe carbonyle $C = O$ où le carbone est saturé mais où la double liaison est plus attirée par l'oxygène.

La théorie qui unie la constitution chimique d'une molécule à sa couleur à été élaborée progressivement, chaque théorie nous rapproche encore plus d'une théorie plus précise, on peut classer les colorants en fonction de la nature de leur groupe chromophore, on distingue ainsi plusieurs familles de colorants. [12]

- **Les nitrosés** : sont synthétisés par action de l'acide nitreux HNO_2 sur les phénols.

- **Les nitrés** : formés par l'action de l'acide nitrique HNO_3 sur les phénols. Ils sont jaunes ou orangés.

-**Les stilbéniques** : dérivés du stilbéne (1,2-diphényléthylène), ils sont également jaunes ou orangé

- **Les azoïques** : constituent la plus importantes famille des colorants de synthèse. Ils possèdent le groupe azoïque et forment une gamme étendue de nuances tinctoriales (jaune, bleu, vert et noir).

- **Les quinoléiques** : possèdent le noyau de la quinoléine et développent une couleur jaune

- **Les indo phénoliques** : ont également une structure quinoïde, ils résultent de l'oxydation de para diamines et d'une amine primaire. Ils présentent une coloration très dense

- **Les thiaziniques** : sont fabriqués par oxydation de diamines aromatiques en présence de H_2S , ils vont du jaune au rouge. [13]

5. Les substances colorantes et le phénomène de coloration.

Parmi ces substances, il n'y a lieu de distinguer entre les colorants proprement dits, les pigments et les pigments pour laque.

- Les colorants : sont des substances solubles dans les solutions pour donner leurs couleurs.

- Les pigments : sont des corps insolubles, utilisés dans l'industrie pour obtenir des couleurs.

- Les pigments laqués : sont des pigments solubles que l'on fixe sur un support minéral.

GRAEBE et **LIBERMANN (1868)** ont observé que la substance de coloration organique peut être réduite à une substance non colorante et lorsque les atomes d'hydrogène (ajoutés par la réduction) sont éliminés par oxydation, la couleur originale est régénérée.

WITT (1876), C'est le premier qui a mentionné que la couleur apparaît généralement dans un composé organique lorsque ce composé contient certains groupements insaturés, ou possédant des liaisons multiples. Il a nommé ces groupements ayant des liaisons multiples "chromophore" qui sont par exemple : Nitro (-NO₂-), Nitroso (-NO-), Azo (-N=N-), Azoamino (-N=N-NH-), Carbonyl (C=O), Thiocarbonyl (-C=S-).

L'expérience a montré que lorsque le chromogène contient seulement un chromophore, la couleur du composé est généralement jaune et la couleur devient plus foncée à mesure que le nombre de chromophores augmente.

En plus des groupements chromophores existent des groupements auxiliaires appelés "auxochromes" qui accentuent la couleur du groupement chromophore, tel que : l'hydroxyle (-OH), des phénols et les groupements -NH₂, -NHR, -NR₂. Ces auxochromes sont acides (-OH phénoliques) ou basiques.

A ce niveau de notre travail, quelques observations essentielles peuvent être faites :

-C'est la présence d'un groupe chromophore avec une double liaison chromophorique qui donne la coloration à une molécule.

-Quand le chromogène possède un deuxième groupe, il devient un colorant. Il est appelé dans ce cas un auxochrome.

Autres éléments capables de donner de la couleur ont été découverts par la suite. ^[14]

6. Les pigments :

Ce ne sont pas des colorants car ils sont insolubles dans l'eau et ne se fixent pas sur les fibres. Leur action colorante provient d'une diffusion dans la masse du matériau auquel ils se mélangent. C'est le cas pour la coloration des matières plastiques, caoutchouc, laques,

Les pigments incarnent les constituants élémentaires de la peinture. Le terme pigment vient du latin pigmentum signifiant « matière colorante ». Selon les normes françaises, le pigment est « une substance à l'état sec, généralement en poudre fine, pratiquement insoluble dans les milieux de suspension usuels, utilisée en raison de certaines de ses caractéristiques, de son pouvoir colorant ou de son pouvoir opacifiant élevé en particulier dans la préparation des peintures ou enduits de protection et de décoration » Ainsi, chaque pigment fait l'objet d'une préparation longue, où matière et lumière s'interpénètrent au sein du champ pictural :

« Le broyage des grains, leur forme, la différence entre leur indice de réfraction et celui du liant, la manière de les étendre et de les mêler, leur interaction dans des couches successives, déterminent ainsi la matière première du peintre appelé ainsi à maîtriser ce qui n'est autre qu'un phénomène lumineux » De couleur irradiante certes, les pigments n'émettent pas directement de lumière, ils ne sont visibles que parce qu'ils sont éclairés par une source lumineuse extérieure. À l'origine de la peinture, le pigment cristallise la couleur matière tactile et malléable. Dès les premiers temps, l'homme a toujours été confronté au problème de la production de couleurs.

Depuis des millénaires, il s'est emparé des pigments naturels pour représenter son environnement mais aussi le monde des esprits. Pour peindre sur la paroi, il a su trouver des pigments issus du règne animal, végétal ou minéral qu'il a intégrés à de multiples expériences. L'artiste et le chimiste d'autrefois, l'alchimiste, ont toujours été à la recherche d'une substance colorante qui permettrait de reproduire de manière encore plus fidèle les couleurs de la nature. [15]

Les pigments sont considérés comme une matière en poudre très fine ayant un pouvoir colorant intrinsèque. Bien que tous les colorants ne soient pas pigmentaires, les pigments représentent la majorité des colorants.

L'utilisation d'un pigment est conditionnée par son mélange avec un liant. Le liant ne se contente pas de mouiller le pigment : il tisse autour de lui au séchage un réseau fibreux ou cristallin. C'est ce que l'on nomme la réticulation.

Lors de ce mélange du pigment avec le liant, Il est presque impossible de garder intacte la teinte originelle et l'aspect pulvérulent du pigment, parce que le seul moyen d'y parvenir serait de l'exposer nu, sans protection, ce qui poserait d'insolubles problèmes de conservation. La fixation altère également l'aspect et la couleur du pigment.

Ceci dit, lier le pigment permet de fabriquer la couleur, et par voie de conséquence découvrir de nouvelles caractéristiques picturales d'une richesse inouïe notamment sur le plan plastique.

En général, les pigments sont des particules minérales, organiques ou synthétiques de matière colorée, plus ou moins finement broyées qui absorbent ou réfléchissent sélectivement la lumière. Ces particules, sous forme de poudre, sont mêlées à un liant dans lequel elles sont insolubles, pour former la couche picturale. Une infinité de couleurs existe dans le monde animal, végétal et minéral.



Couleur ne signifie pas pigment tandis que pigment est indissociable à la couleur. Nos lointains ancêtres ont du se contenter de ce qu'ils trouvaient à l'état naturel pour décorer les grottes préhistoriques.

6.1- Les différents types de pigments

Il existe différents types de pigments dans la nature. Les pigments d'origine végétale sont les plus nombreux, mais il existe les pigments d'origine animale et minérale. Nous allons les présenter rapidement. [16]

6.1. a. Les pigments d'origine minérale

Les pigments minéraux ont été les premiers colorants utilisés en teinture (dès la préhistoire). Ce sont soit des terres naturelles soit des composés minéraux. Les terres naturelles comprennent les craies ou encore les ocres. Les ocres proviennent de gisements de sable ocreux. Les ocres offrent de nombreuses nuances dans les tons bruns jusqu'au rouge ou au jaune. Ils sont appréciés pour leur grande solidité.



Minium de plomb (2PbO.PbO₂)



Oxyde de fer rouge

6.1. b. Les pigments d'origine animale

La pourpre d'origine conchylienne est une des substances colorantes parmi les plus prestigieuses et légendaires de toutes les époques. Son emploi documenté remonte à la préhistoire. Des amas de fragments de coquilles de murex ont été découverts sur un certain nombre de sites de la mer Egée, en particulier en Crète (Palaikastro, Makrygialos, Mallia, Kommos, Kouphonisi) et à Kythira (REESE, 1987; 2000); leur attribution à une fonction autre que comestible est aussi confirmée par des sources écrites telles que les tablettes du Linéaire B. Certains passages des premiers traités antiques attestent le développement d'une activité de teinture ainsi que la réputation des tissus pourpres, mentionnée également dans les textes bibliques dans un contexte chronologique estimé autour de 1300-1250 av. J.-C. (KOREN, 1995)

Les animaux tinctoriaux sont beaucoup moins utilisés que les plantes du fait de leur rareté. En effet ceux-ci se vendaient déjà très cher sous les Empereurs romains (la pourpre en particulier). Cela est dû au fait qu'ils donnent des teintures très belles (très soutenues) et très solides, les animaux utilisés sont les mollusques avec la pourpre et le murex qui donnent une teinture violette chimiquement très proche de l'indigo. Les insectes sont aussi utilisés en teinture avec le kermès et la cochenille, ils donnent des rouges voisins des pigments de la garance (pigment végétal).

6.1. C. Les pigments d'origine végétale et les champignons

Il en existe trois types : les lichens, les champignons et les plantes qui nous intéressent plus particulièrement. Les lichens ont une place à part car ils ne sont ni des algues ni des champignons. Ils fournissent des couleurs rousses, brunes et ont une très grande capacité à teindre. Cependant leur principal inconvénient est qu'ils poussent très lentement (de 4 à 5 mm par an) et on ne peut donc pas les récolter en grande quantité.

Les champignons utilisés donnent des roux, des gris et des bruns. Il est intéressant de préciser que de nombreux bolets (ou cèpes) contiennent des pigments tinctoriaux. C'est avec les plantes que nous avons la plus grande variété de couleur, passant du rouge de la garance au bleu du pastel. Mais se sont surtout les jaunes qui sont répandus. Les différents pigments des plantes sont classés en grandes familles. Faisons le tour des pigments responsables de toutes les couleurs que nous offre la nature.

- Les anthraquinones colorent en rouge (exemple : la garance). Ce sont des dérivés du benzène.

- Les flavonoïdes donnent des teintures jaunes (du latin flavus : jaune). Presque toutes les plantes contiennent des flavonoïdes (par exemple le dahlia, la gaude, le tournesol, le trèfle pour ne citer qu'eux).
- Les anthocyanes sont une famille de structure très proche des flavonoïdes. On les classe donc dans ce groupe. Mais ils donnent des colorations rouges et bleu violacé.
- D'autres plantes peuvent teindre en jaune mais ne sont pas classées dans les flavonoïdes. C'est le cas pour les curcumines (contenues dans le curcuma) et les caroténoïdes (dérivés du carotène).
- Les plantes à indigo sont très importantes car elles donnent les tons bleus si recherchés en teinture. Elles sont majoritairement représentées par le pastel (isatis tinctorial en latin) dont on utilise les feuilles et l'indigo.
- Enfin les plantes à tanins donnent les tons beiges, gris et noirs. Les tanins sont contenus dans les feuilles des arbres (chêne, frêne). [17]

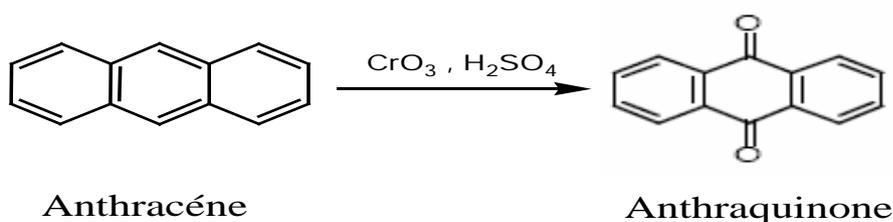
7. classification des colorants :

Les colorants sont classifiés par rapport aux structures chimiques des colorants et des méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [18]

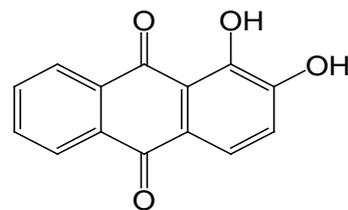
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. Les colorants azoïques faisant l'objet de cette étude, seront traités plus en détail.

❖ **Les colorants anthraquinoniques** : sont les plus importants après les colorants azoïques.

Leur formule générale dérivée de l'anthracène prouve que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. 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.

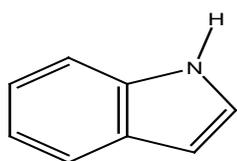


En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène H par deux groupements hydroxy OH (C.Graebe et G.Liebermann, 1869) [19]



Rouge alizarine

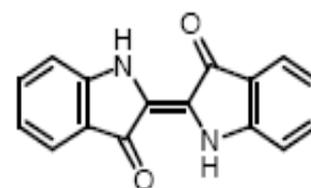
Avec les azoïques, ces types de colorants sont aussi très répandus.



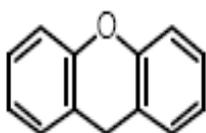
Indole

❖ **Les colorants indigoïdes** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo entraînent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

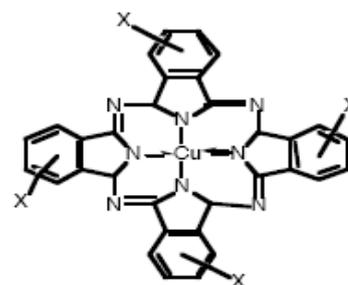
Leur principe actif est l'indole (composé bi cyclique azoté) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo la couleur indigo (bleu) était obtenue par fermentation en tonneau des plants d'indigotiers en fleurs pendant une durée de 15 heures. Le liquide obtenu s'écoulait jaune et lorsqu'on le frappait il produisait des flocons bleus indigo bruts. L'indigo artificiel a été synthétisé la première fois en 1897. [20]

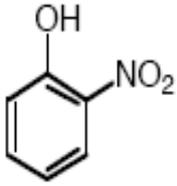


❖ **Les colorants xanthène** : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont peu utilisés, mais leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien prouvée.



❖ **Les phtalocyanines** : ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



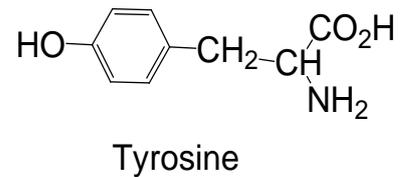


❖ **Les colorants nitrés et nitrosés** : forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

❖ **La caroténoïdes** : ils concernent les teintures jaunes et rouges et sont constitués de polyterpènes. Parmi eux le β- carotène (C₄₀H₅₆) forme avec ses isomères la provitamine A et se trouve dans les carottes, l'huile de palme, les grains de citrouille, la luzerne, les orties et les brocolis. Cette provitamine est obtenue à partir de ces plantes sèches par l'éther ou le trichloréthylène.

❖ **Les Mélanines** : Ce sont des pigments naturels bruns et noirs résistants dont la structure de base est la tyrosine :

On les trouve dans les cheveux, la peau, les yeux des mammifères et dans les plantes. Ils sont insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la teinture des cheveux et des fourrures. [21]



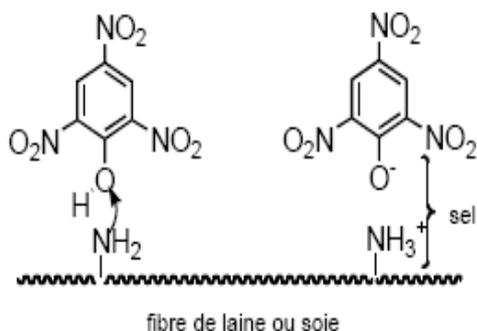
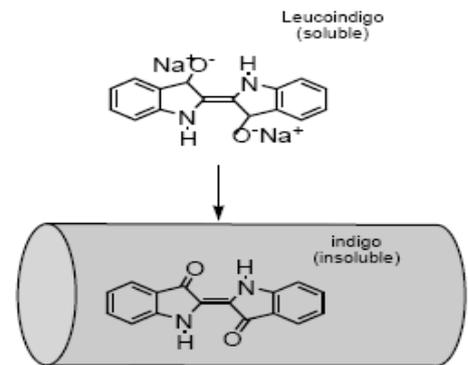
Classification tinctoriale

La classification tinctoriale intéresse le teinturier. Les éléments clés sont la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. [22]

❖ **Les colorants acides ou anioniques** solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement.

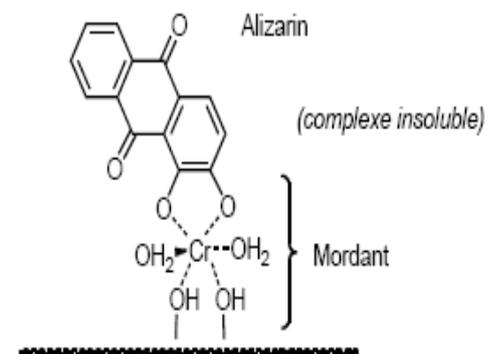
❖ **Les colorants basiques ou cationiques** sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces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

❖ **Les colorants de cuve** sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

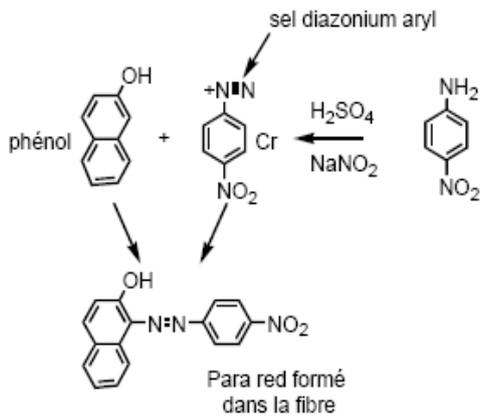


❖ **Les colorants directs** contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

❖ **Les colorants à mordants** contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



- ❖ **Les colorants réactifs** contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.



- ❖ **Les colorants développés** : ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

- ❖ **Les colorants dispersés** : sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.
- ❖ **Les colorants azoïques** : constituent le thème principal qui sera développé dans le prochain chapitre.

8. Applications des colorants :

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres :

- **Industrielles** :

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (La gamme

produite est complète, unique et identifiable. Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités).^[23]

Alors l'industrie des colorants constituent un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale.....).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques ...

les enduits

- **alimentaires** :

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 t par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires (Une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments).^[24]

I.2 azo-structures

1. Les colorants azoïques.

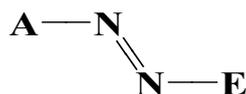
Historique

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azo-structure (azobenzène) $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques qui constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (DEPA, 2001 ; Bauer et al, 2001). [25]

Les azo-composés constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de la moitié des colorants préparés dans le monde, Ces structures caractérisées par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux radicaux alkyle ou aryle identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques). [26]

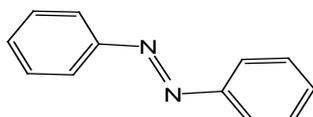
Le groupe azo peut être répété dans une même molécule : on a affaire à des diazoïques, des triazoïques et plus généralement à des polyazoïques.

La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine. [27]



2. Propriétés physico-chimiques

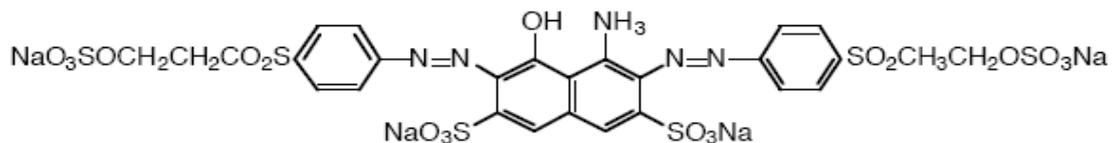
Les «azoïques» sont les composés constitués par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azo-structure (l'azobenzène) : sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$).



L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant diazoïque figure -1-), aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut intervenir sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5)

Figure -1-



Les substituants fixés sur les noyaux aromatiques influent sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électron favorisant ainsi les attaques électrophiles. [28]

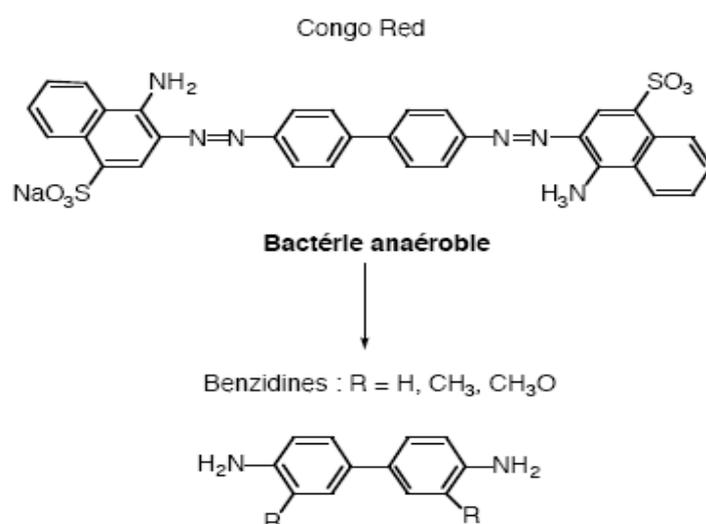
3. Toxicité

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (Zollinger, 1987). Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies (Danish EPA, 2000).

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Rehn, 1895). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (IARC, 1982 ; Combes et Haveland-Smith, 1982 ; Brown et Devito, 1993 ; Tsuda et al., 2000 ; Danish EPA, 2000). L'azobenzène utilisé dans cette étude, est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme (EPA, 1998) et ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines (IARC, 1982). La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P 450 (Zollinger, 1987)) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène (figure -2-) (IARC, 1982 ; EPA, 1998).

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µ g/L en colorant azoïque dans l'eau potable.



Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie (Brown et Devito, 1993)

Figure - [29]

4. L'obtention d'un composé azoïque

Il s'agit de colorants dans lesquels les systèmes aromatiques sont liés par l'intermédiaire d'un chromophore -N=N- appelé groupe azoïque. C'est la famille la plus importante tant sur le plan de l'application que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique suivie d'une réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. [30]

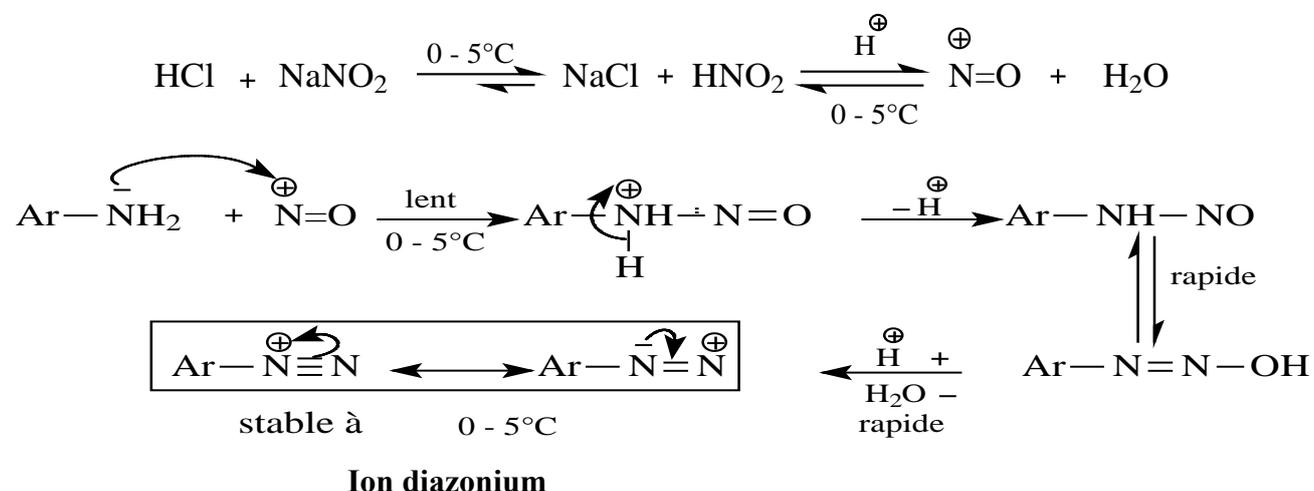
Les colorants azoïques constituent la classe de composés sur laquelle est porté notre travail. En effet le terme « azoïque » désigne la double liaison -N=N- dans la structure moléculaire d'un colorant, cette structure rentre dans la composition de plus de 50% des colorants utilisés dans le monde. [31]

Pour tous les azoïques, le groupe chromophore (-N=N-) est fixé entre des groupements alkyles ou bien aryles. 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 constituants. [32]

a) Diazotation des amines :

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. [33]

Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de NO^+ sur l'amine aromatique primaire 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. [34]



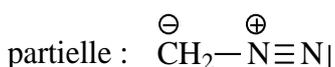
La réaction se déroule à froid dans l'intervalle de température comprise entre 0-5°C (bain de glace)

1. La fonction diazoïque

Les composés diazoïques contiennent un groupe N_2 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 :

-En série aliphatique :

Différentes entités ont été isolées, en particulier le diazométhane CH_2N_2 ; 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. [35]

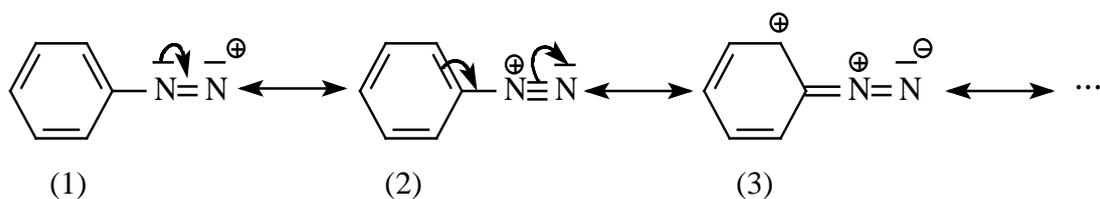
Dans la série aromatique, la stabilité des Sels de diazonium est due à la délocalisation de la charge positive par l'intermédiaire des électrons π du noyau. L'absence de cette délocalisation dans les systèmes aliphatiques explique la grande instabilité des sels de diazonium de cette famille.

2. Stabilité des sels de diazoniums :

En règle générale, les sels de diazonium ne sont pas isolés mais préparés et utilisés en solution dans l'eau. (à l'état sec, ils sont, en effet, des explosifs et peuvent déflagrer par suite d'un choc). Leurs solutions ne peuvent être conservées que pendant un temps limité, à basse température et en absence de la lumière.

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 mésomères suivants. [36]



Le poids du mésomère 3 (et suivants) est infime car on détruit l'aromaticité. Néanmoins, de par sa richesse électronique, le noyau phényle exerce un fort effet +I (inductif donneur), vis-à-vis de N⁺ entraînant sa stabilisation.

L'ion diazonium aromatique Ar-N₂⁺ (sels d'aryldiazonium) constituent des électrophiles faibles car la charge (+) est délocalisée, ils n'entrent donc en réaction S_EAr qu'avec les aromatiques plus fortement activés (couplage azo). Dans d'autres réactions, le cation diazonium perd plutôt de l'azote.

3. Réactivité d'aryldiazonium.

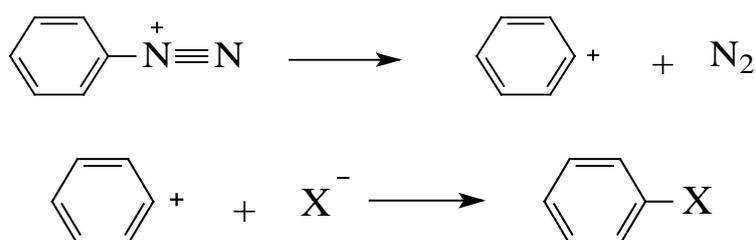
Réaction avec départ d'azote :

La grande efficacité des ions aryldiazonium en tant qu'intermédiaires de synthèse provient la qualité de N₂ comme un excellent groupe sortant. Il y a au moins 3 mécanismes pour cette substitution. L'un implique une décomposition unimoléculaire de l'ion, suivie de la capture du cation aryle formé par un nucléophile. Le cation phényle est très instable et en conséquence très peu sélectif. [37]

Les exemples types de ces trois mécanismes sont respectivement:

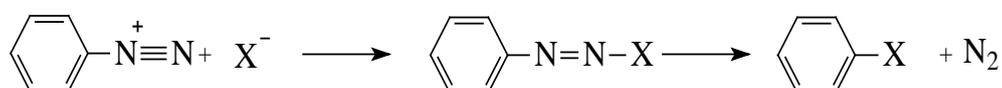
a - L'hydrolyse des sels de diazonium en phénols. [38]

Soit le solvant, soit un anion agit comme nucléophile.



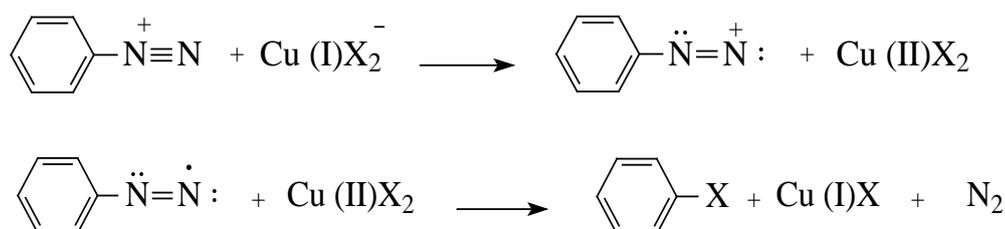
b- La réaction avec les ions azotures pour former des azotures d'aryle. [39]

- Le mécanisme possible est la formation d'un adduit, suivi de sa décomposition par perte d'azote.



c- La réaction avec les halogénures cuivreux pour donner des chlorures ou des bromures d'aryle. [40]

Est un processus de transfert d'électron. Ce mécanisme est particulièrement vraisemblable dans les réactions où les sels de cuivre sont employés comme catalyseurs. [41]

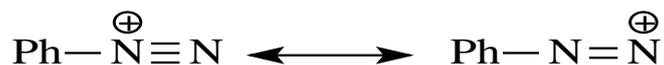


Réaction maintenant l'azote:

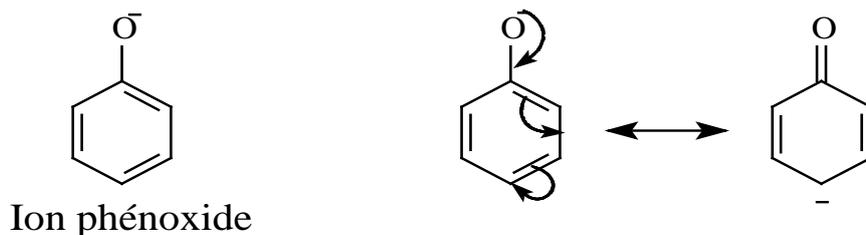
Les plus importantes parmi les réactions qui conservent les deux atomes d'azote dans la molécule sont les copulations. Elles consistent à éliminer l'anion avec un hydrogène du réactif et souder le reste sur le groupement N₂. Les principaux de ces réactifs sont les amines benzéniques primaires et secondaires, ainsi que les phénols. [42]

b) Copulation diazoïque :

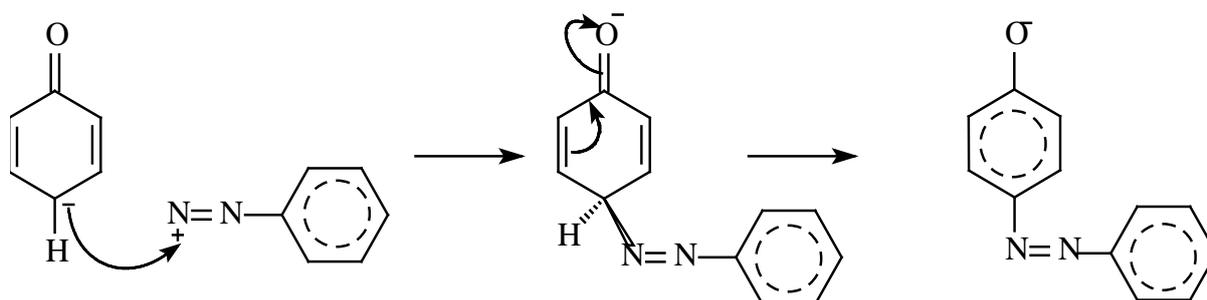
La copulation diazoïque peut être considérée comme une substitution électrophile par un cation diazonium. Il s'ensuit que les positions où le couplage se produirait sont celles où il y a une densité accrue d'électrons, généralement sur les atomes de carbone dans les systèmes aromatiques ou les systèmes hétérocycliques aromatiques, et, dans certains cas, sur des atomes de carbone actifs d'une chaîne aliphatique comme dans l'acétoacétanilide. En chlorure de benzenediazonium, le cation de diazonium peut être représenté comme hybride de résonance selon. [43]



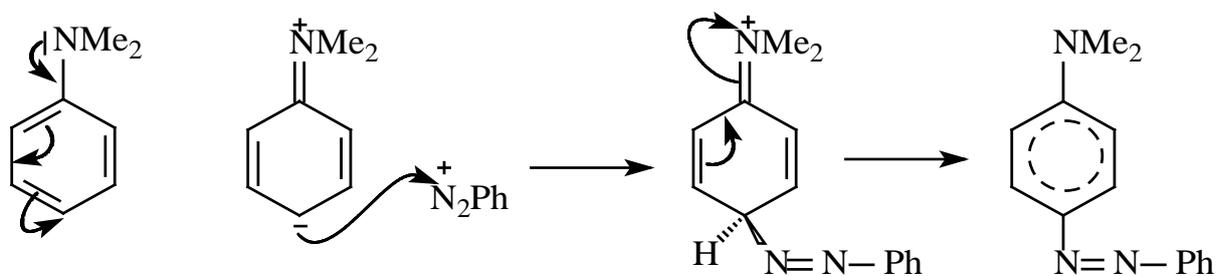
Par rapport à NO₂⁺ ou SO₃⁺ le cation de diazonium est un électrophile faible. Les groupes électrodonneurs puissants tels que -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, doivent être présents dans le système aromatique du copulant, pour que la réaction de copulation ait lieu. Ainsi quand l'aniline diazotée est ajoutée à une solution de phénol dans la soude caustique, l'anion de phenoxide est l'espèce réactive dont résulte le composé azoïque :



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

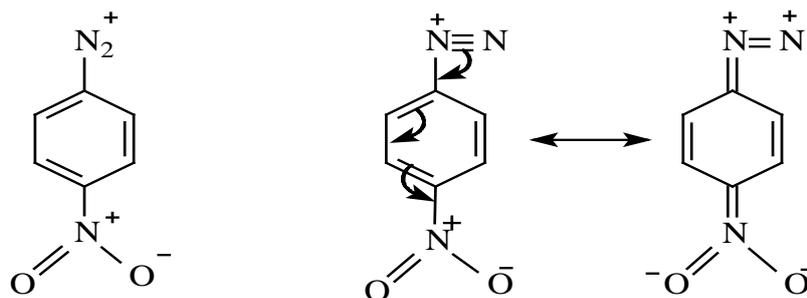


Avec des amines aromatiques tertiaires une situation semblable surgit :



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:



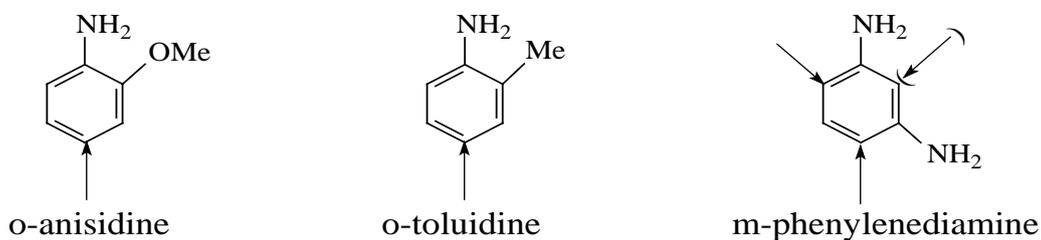
Cet effet est observable dans le cation de 2,4-dinitrobenzenediazonium ; il est encore plus significatif dans le cation 2, 4,6-trinitrobenzenediazonium ; ces cations se couplent en fait aisément à de l'anisole.

5. Composants de copulation.

5.1)-Dérivés de benzène.

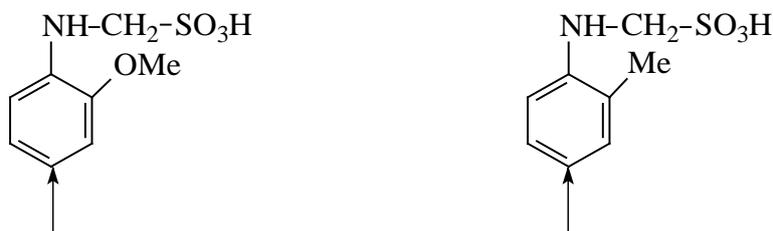
a)-Amines.

Les amines aromatiques primaires sont utiles et souvent utilisées comme copulant. Quelques exemples importants sont:



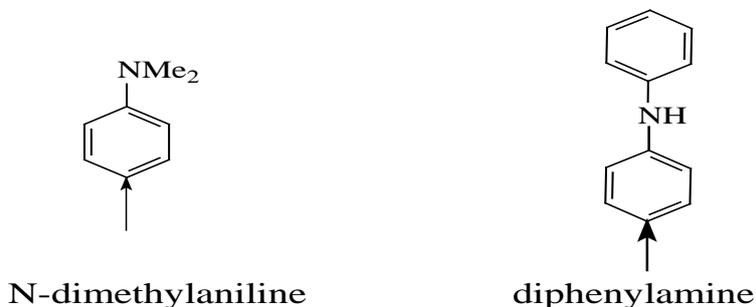
Les flèches indiquent la position habituelle de couplage. La copulation est habituellement effectuée en milieu acide.

Là où des composants diazoïques moins énergiques doivent être couplés à une amine, le groupe aminé peut être protégé en formant d'abord l'acide méthanesulphonique en permettant à l'amine de réagir avec du formaldéhyde et le bisulfate. Les composés résultants sont du type :



Le couplage peut s'effectuer dans des conditions alcalines et le groupe acide méthanesulphonique peut être ensuite enlevé par hydrolyse.

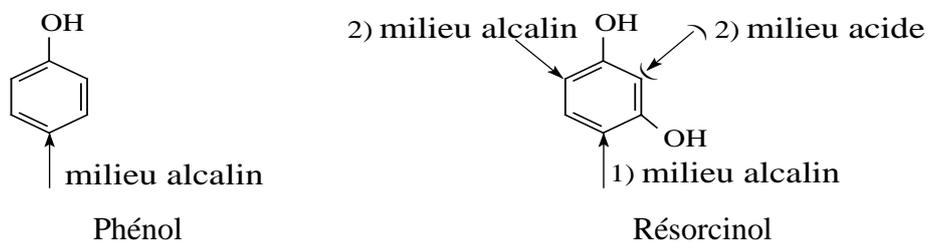
Les exemples des amines secondaires et tertiaires utilisées comme composants de copulation sont:



b)-Dérivés hydroxy.

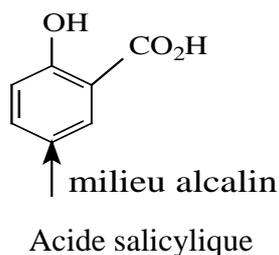
Le phénol est un composant de copulation important, le couplage se fait principalement en position-4 dans des conditions alcalines.

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.



c)-Acide salicylique.

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

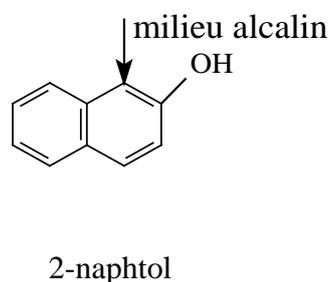
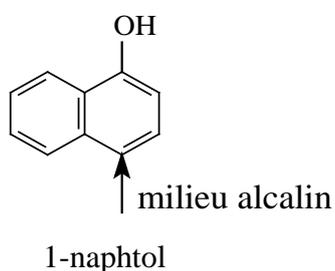


5.2)-Dérivés de naphthalène.

a)-Naphtols.

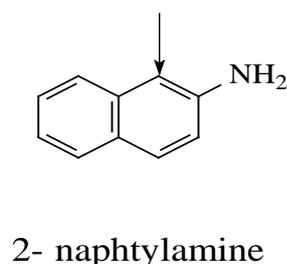
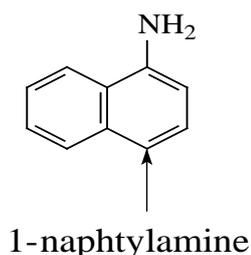
Le 2-naphtol est le plus important. Son acide du dérivé 2-hydroxy-3-napthoïque est un composant utilisé dans des couleurs de développement photographique et provoque le 2-hydroxy-3-naptharylamides largement répandu.

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



b)-Naphthylamines.

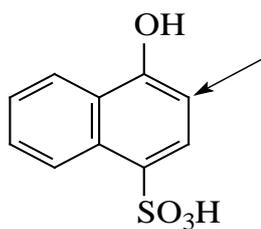
La copulation est généralement effectuée en milieu acide dans les deux cas:



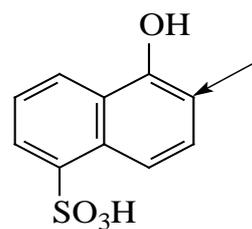
Le 2-naphthylamine, un carcinogène puissant connu, n'est plus fabriqué de nos jours alors que le 1-naphthylamine est employé comme diazoïque ou copulant, ou par fois en tant que tous les deux. Les dérivés acides sulfoniques des naphthylamines, particulièrement ceux qui contiennent plus d'un groupe -SO₃H ne sont pas cancérigènes et sont généralement appliqués dans la fabrication de colorants azoïques.

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

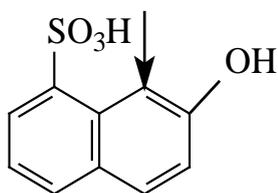
-Acides de naphtholmonosulphonique.



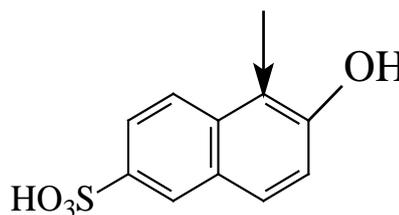
Acide Nevil et Winther



Acide 1-naphtol-5-sulphonique

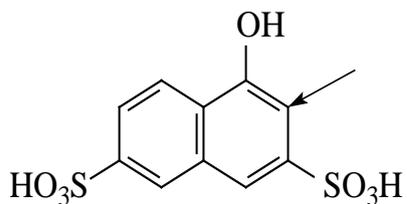


Acide Crocein

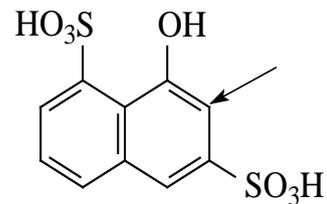


Acide Schäffer

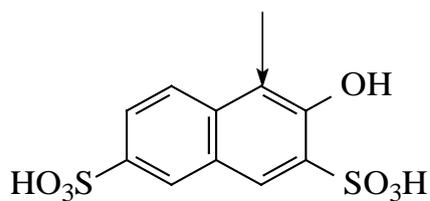
- Acides de naphtholdisulphonique .



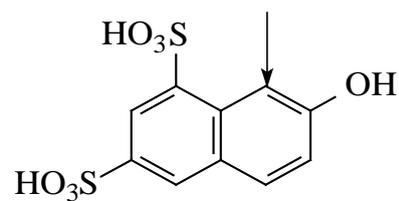
Acide 1-naphtol-3,6-disulphonique



Acide Epsilon

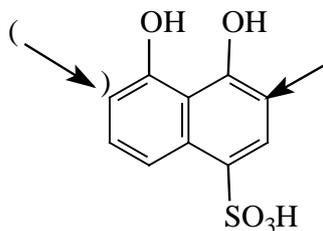


Acide R

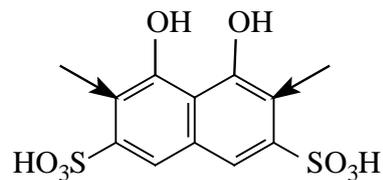


Acide G

- Acides de dihydroxynaphtalenesulphonique .



Acides 4,5-dihydroxynaphtalene-
1-sulphonique



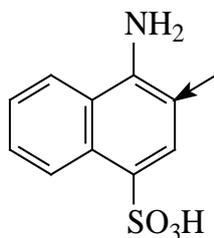
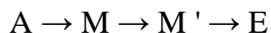
Acide chromotropique

-Acides de naphthylaminesulphonique.

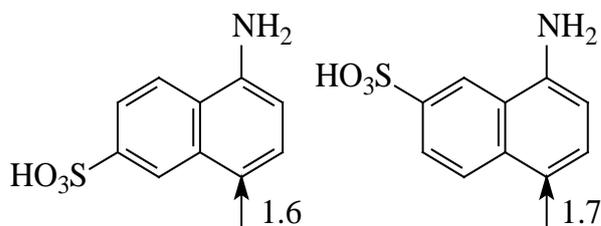
La présence de fonctions amines primaires dans les copulants permet la création d'un chromophore azo supplémentaire sur la structure de base (extension) ; ceci est généralement utilisé en stratégie de synthèse de colorants disazo et trisazo du type :



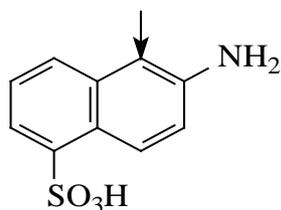
Et



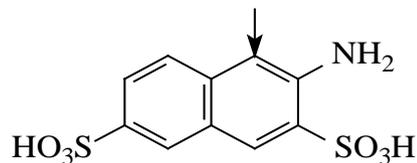
Acide naphthionique



Acide de Cleve



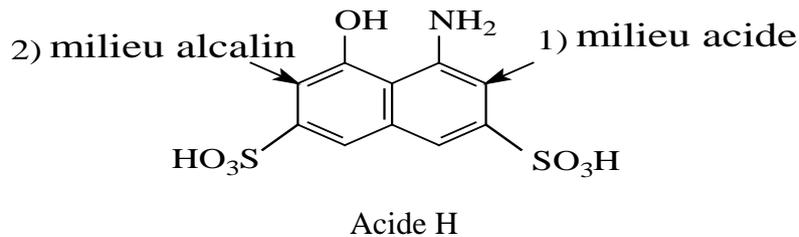
Acide 2-aminonaphtalene-
5-sulphonique



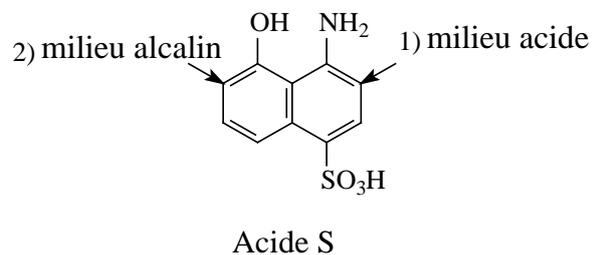
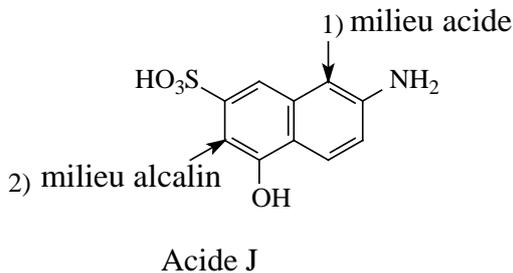
Acide 2-aminonaphtalene-
3,6-disulphonique

- Acides d'aminonaphtolsulphonique.

Une des plus importante de cette classe est l'acide H : 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulphonique, dont est issu 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.

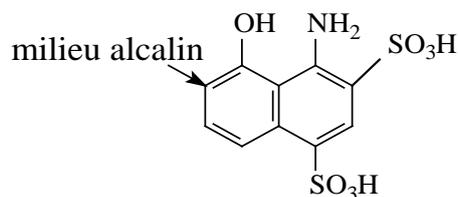


L'acide J qui est induit substantiellement dans les cotons, est un composant qui se couple deux fois, de même que l'acide S qui est également employé en quantité assez significative en industrie des textiles.

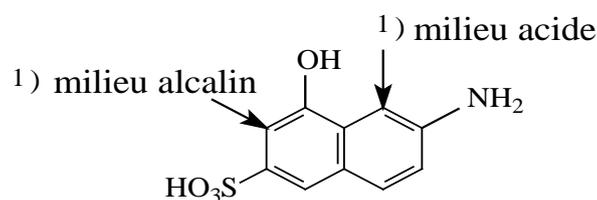


Deux autres composants, bien connus, de copulation sont :

L'acide de Chicago:

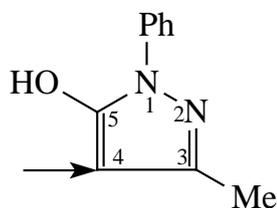


L'acide Gamma qui peut coupler, selon les conditions, dans les positions sous-indiquées:



5.3)-Méthylphénylpyrazolone.

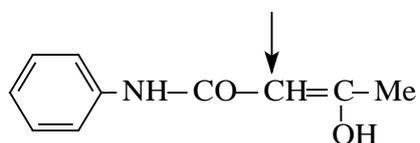
Le copulant hétérocyclique le plus versatile est le 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolone montré ici sous sa forme énoïl :



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.

D'autres pyrazolones en lesquelles le phényle est substitué par Cl, SO₃H, etc., ou est remplacées par H, et où les groupes autres que -Me sont présents en position-3, est employé dans une certaine mesure comme composants de copulation.

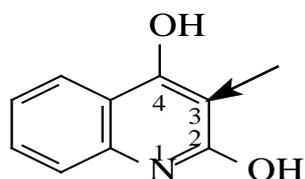
5.4)-Dérivé acetoacetanilide .



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.

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

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



Deux dérivés de dihydroxypyridines sont aussi pareillement utilisés:



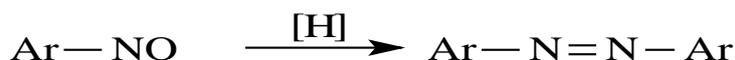
6. Autre méthodes de formation des composés azoïques.

Les principales et importantes méthodes de préparation de colorants azoïques s'articulent autour des méthodes suivantes. [44][45]

a) Réduction des dérivés nitroaromatiques en milieu alcalin :

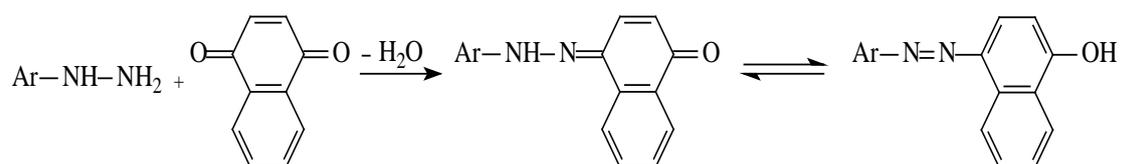


b) Réduction des composés nitrosés par AlLiH_4 :

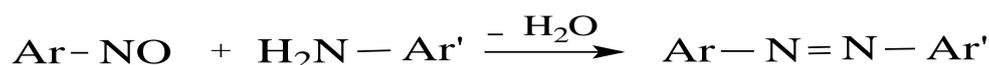


c) Oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétra-acétate de plomb, etc....

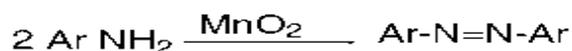
d) Condensation d'hydrazines et de quinones :



e) Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés :



f) L'oxydation des amines primaires aromatiques en composés azoïques est réalisée par le dioxyde de manganèse, mais aussi l'oxygène en milieu basique ou le tétracétate de plomb.



7. Les principales familles de colorants azoïques.

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

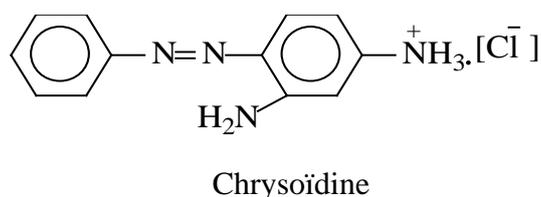
- Mono-azoïques: une seule liaison azo
- dis-azoïques: deux liaisons (à ne pas confondre avec les diazoïques)
- Poly-azoïques: trois et plus.

7-1) Colorants mono-azoïques.

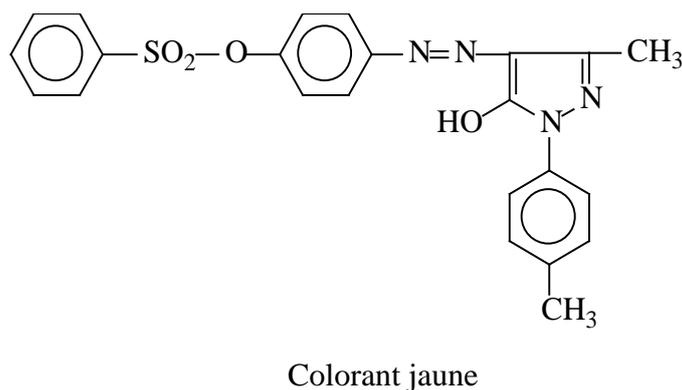
Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale : $X-N=N-Y$. [46]

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

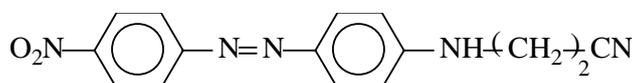
Un exemple ancien de cette famille est donné par la chrysoïdine qui teint le coton tanné en orange :



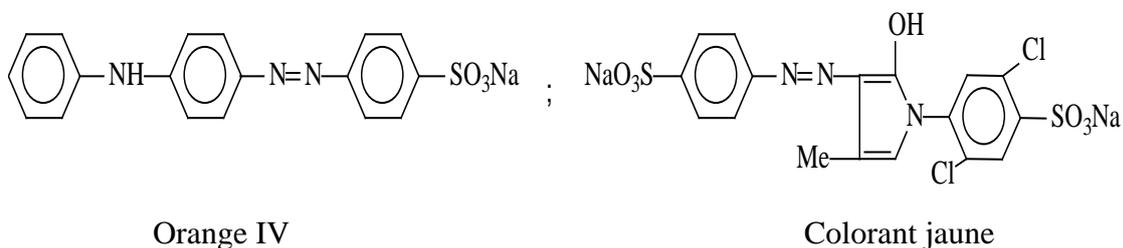
Un autre exemple récent, est le colorant basique jaune utilisé pour la coloration de l'acétate de cellulose et qui présente une bonne solidité à la lumière et au lavage :



Parmi les colorants monoazoïques dispersés utilisés pour la teinture de l'acétate de cellulose, des polyamides, des polyester et du polycrylonitrile, on peut citer le colorant orangé ci-dessous :

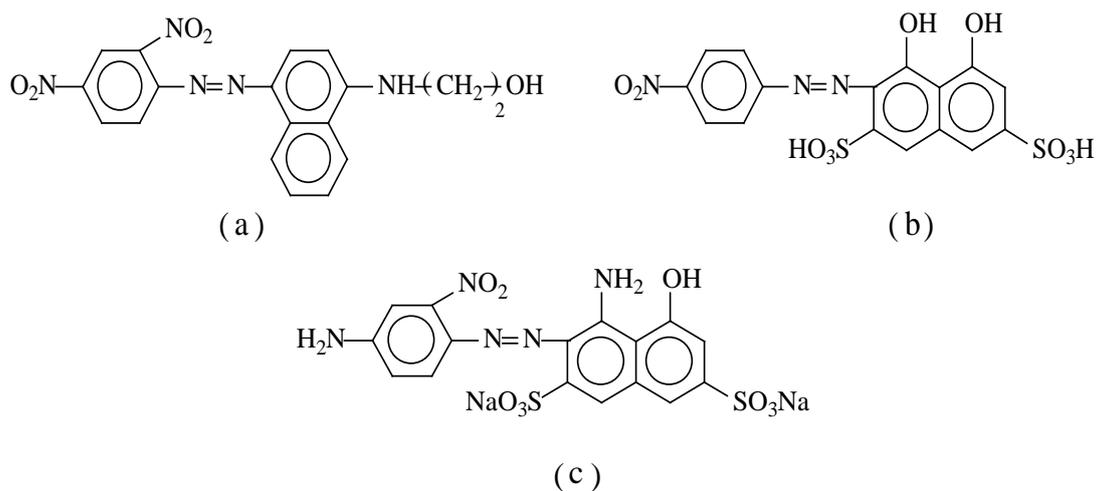


Les colorants acides de cette série sont très nombreux, parmi eux on peut retenir l'orangé IV qui n'est plus guère utilisé et le colorant jaune employé pour teindre la laine et le nylon.



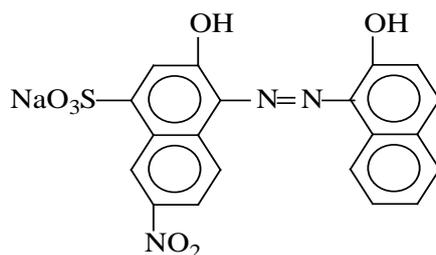
b-X est benzénique, Y est naphthalénique :

Dans ce groupe on peut retenir par exemple le colorant bleu(a), ainsi que le colorant rouge (b) à mordant et le colorant bleu (c) pour la laine dérivé de l'acide H.



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.



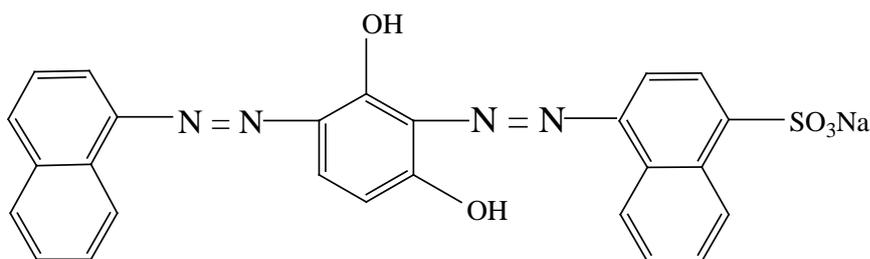
7.2) Colorants diazoïques.

Parmi les colorants diazoïques, il existe quelques classes référencées dans l'index de couleur. Chacun peut être assigné une formule générale en utilisant les symboles présentés par Winther. Les colorants diazoïques contiennent deux groupes $-N=N-$, ils sont obtenus en général par trois méthodes. [47] [48]

a) Diazoïques primaires : $A \longrightarrow Z \longleftarrow A'$

Ce sont les colorants qui résultent de la copulation de deux moles de diazoïques sur un même terme copulant ($A \rightarrow Z \leftarrow A'$). Dans cette série figurent surtout les dérivés de la résorcine et de la m.phénylénédiamine ; la plupart du temps ils sont bruns, verts, bleus mats et noirs.

Exemples : le citron le colorant brun qui est un colorant pour laine



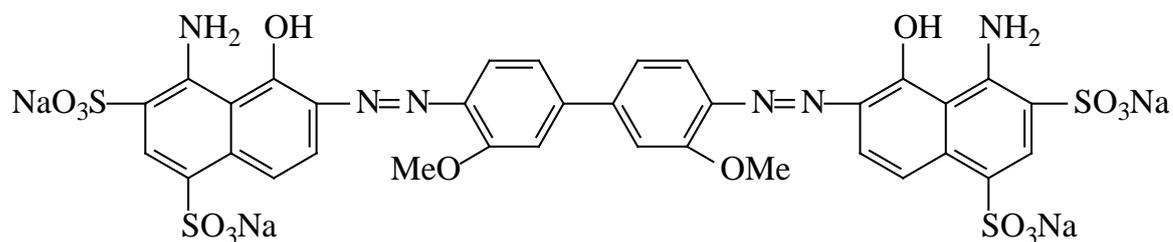
Le colorant Brun

b) Diazoïques secondaires symétriques : $E \longleftarrow D \longrightarrow E'$

Ce groupe qui constitue la plus grande division de la série de diazoïque, 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 tétraoïque 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. [49]

Ils dérivent d'une diamine qui est diazotée deux fois et copulée avec des termes identiques ou différents.

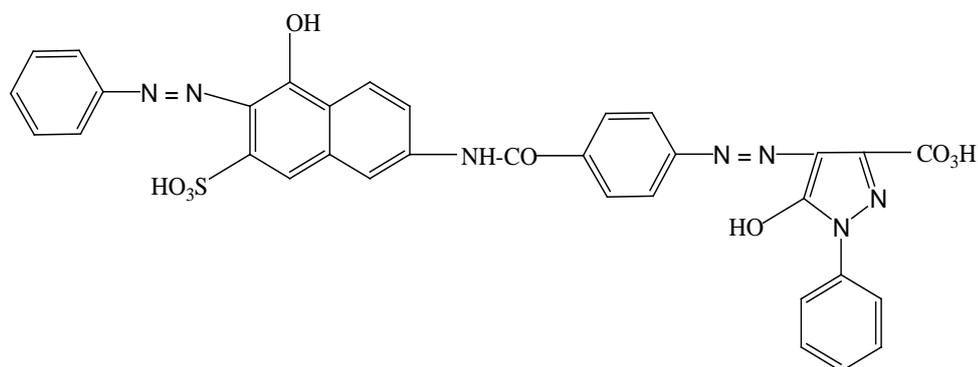
Par exemple : On obtient le colorant direct bleu :



Benzidine substituée

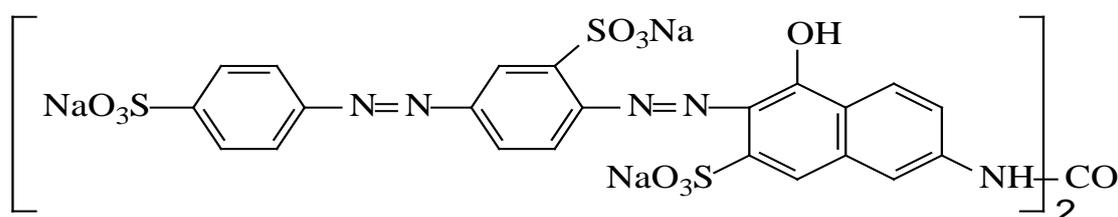
C) Diazoïques secondaires asymétriques : E \longrightarrow D \longrightarrow E'

Ils résultent de la copulation d'un aminoazoïque sur un copulant phénolique on peut citer comme exemple le colorant direct orangé. [50]



7.3) Colorants poly-azoïques.

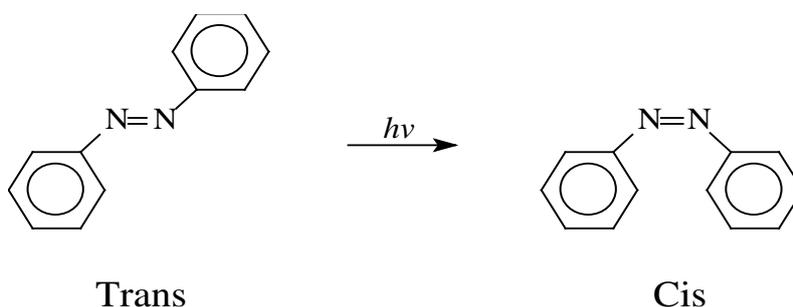
Dans ce type des colorants le groupe azo -N=N- est répété trois fois ou plus dans la molécule. Leurs formules structurales sont principalement complexes, ils sont utilisés pour teindre le cuir avec une tonalité brune noire foncée. Il y a, cependant, quelques uns qui présentent des teintes rouges, un exemple important est le colorant rouge direct. [52]



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-acetyl-J. Le groupe acétyle est hydrolysé avant l'étape de phosgénéation.

8. 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. [53][54]

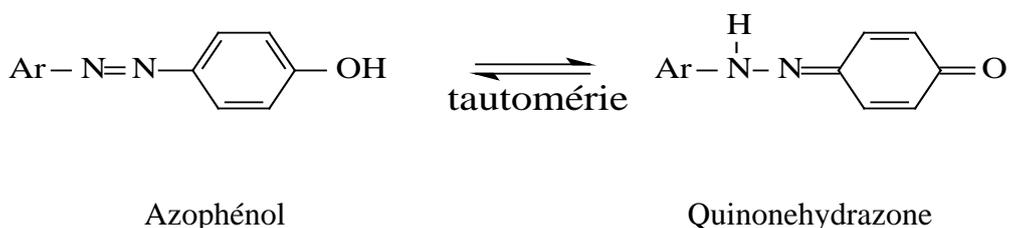


Dans l'isomère trans, la forme de la molécule est très dépliée, tandis que dans l'isomère cis elle est bien repliée sur elle-même. Il en résulte que l'intensité d'absorption électronique qui est très sensible aux dimensions du système conjugué varie considérablement quand on passe d'une forme à l'autre.

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

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

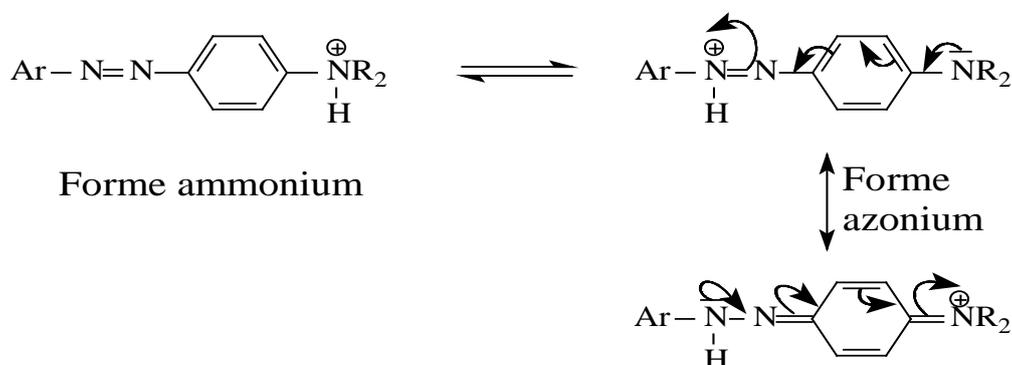
L'introduction d'un groupe hydroxy en ortho ou en para de la fonction azoïque crée la possibilité de tautomérie azophénol-quinonehydrazone, étudiée par voie spectroscopique :



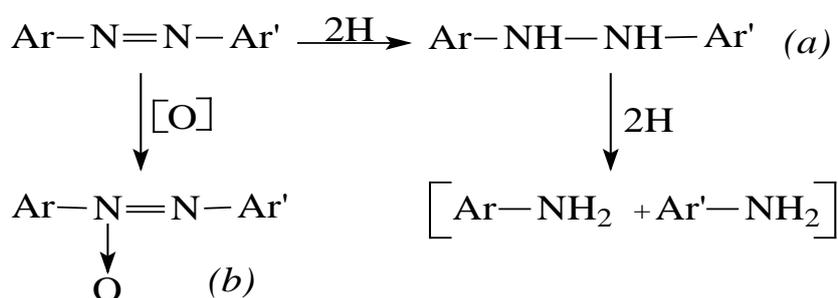
Par ailleurs, dissous dans les acides forts, les cis et trans azobenzènes sont protonés avec formation d'acides conjugués de conformations différentes :



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*) :



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 à 1630-1575cm⁻¹, mais elle est souvent absente dans d'autres cas comme ceux des dérivés azoïques symétriques.

9. Propriétés principales

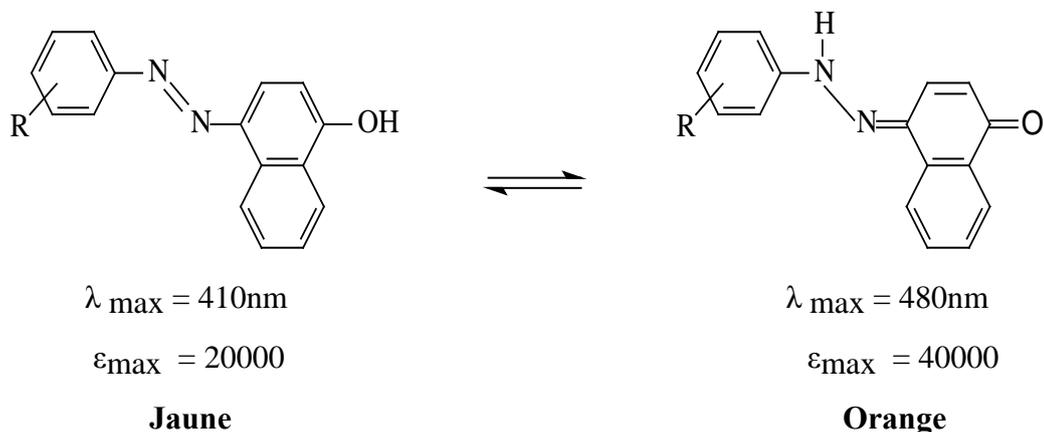
Tautomérie:

Les colorants azoïques peuvent théoriquement subir le phénomène de tautomérie de type :

- azo/hydrazone pour des structures hydroxyazo; - azo/imino pour les colorants aminoazo ;
- azonium/ammonium dans le cas de protonation de colorants azoïques. [55]

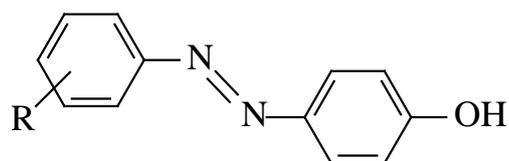
La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et Collaborateurs. [56]

L'étude a été réalisée sur un colorant orangé obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphthoquinone. 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 tautomérie :



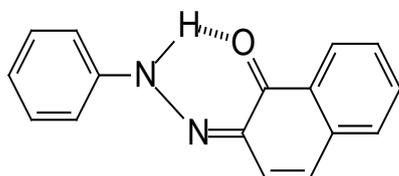
Cette découverte a incité les chercheurs à s'investir dans l'étude des phénomènes de tautomérie : azo/hydrazone ; un phénomène qui non seulement est intéressant mais aussi présentant une extrême importance pour les colorants azoïques commerciaux parce que les tautomères développent différentes couleurs,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

Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux doivent 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 d'azophénol existent presque totalement sous la forme azoïque, excepté quelques cas spéciaux. [57]

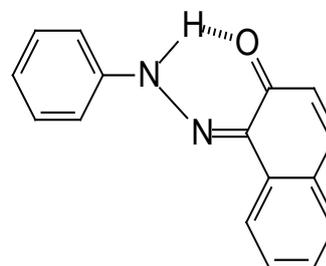


Les énergies des formes azo et hydrazone des colorants du 4-phénylazo-1-naphtol sont semblables, ainsi les deux formes sont présentes. Les proportions relatives des tautomères sont souvent influencées par le solvant et les résidus substituants.

Les isomères du 2-phénylazo-1-naphtol (a) et du 1-phénylazo-2-naphtol (b) existent préférentiellement sous la forme hydrazone comme le montre leurs spectres UV. Avec une valeur de λ_{max} de 500 nm pour chacune des formes.

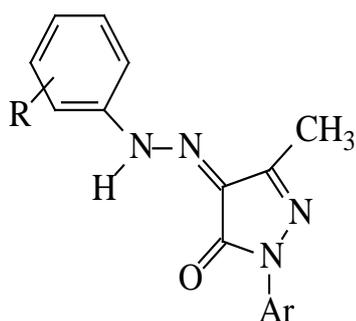


(a)

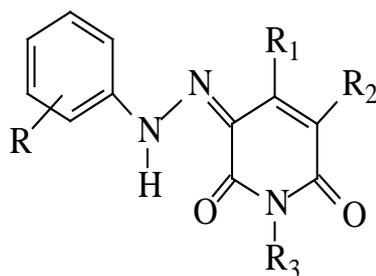


(b)

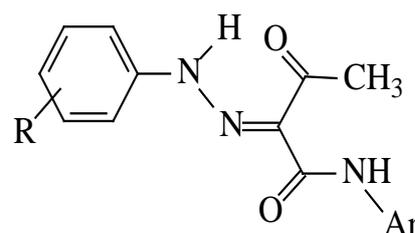
Les classes importantes des colorants qui existent totalement sous la forme hydrazone sont les azopyrazolones (c), les azopyridones (d), et les azoacetoacetanilides (e).



(c)

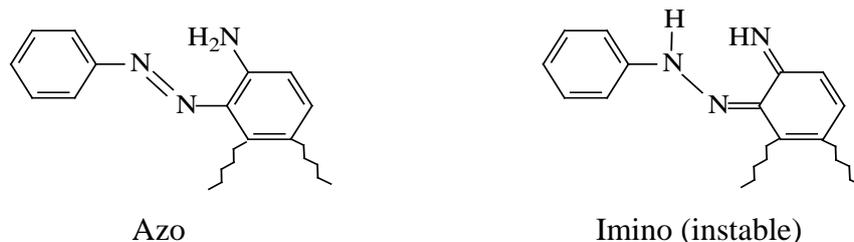


(d)

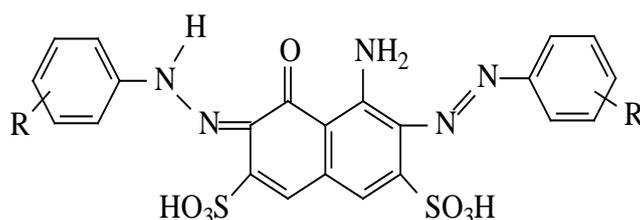


(e)

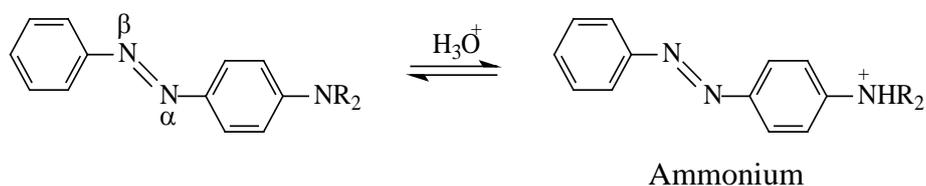
Tous les colorants d' aminoazo existent exclusivement sous forme azoïque; on n'a observé aucune forme imino; cette situation provient vraisemblablement du facteur et d'instabilité relative du groupe imino.



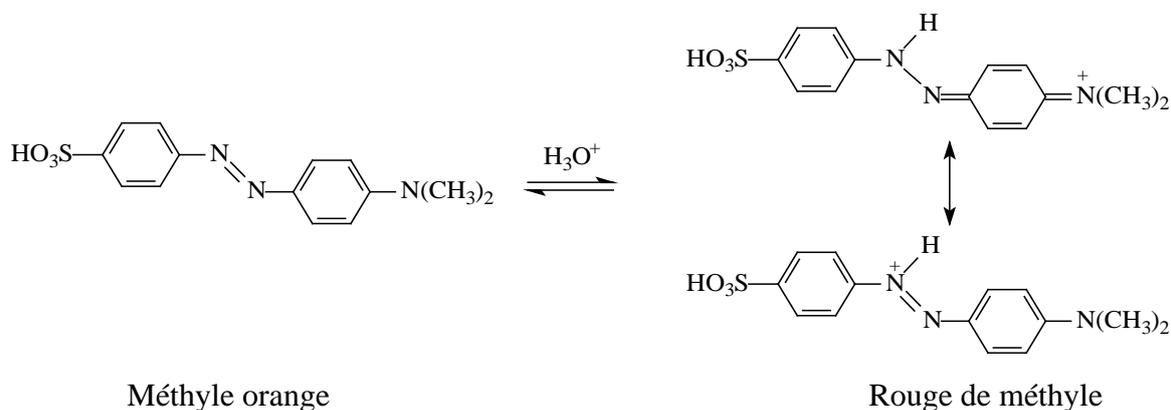
Pour les colorants de diazoïque dérivés des aminonaphtols, on observe une dualité telle que l'un des groupes se présente sous forme azo alors que l'autre prend la forme hydrazo :



Les colorants d'aminoazo peuvent subir une protonation sur l'un ou l'autre des atomes d'azote terminaux pour conduire aux tautomères protonés (ammoniums) essentiellement dépourvus de couleur ($\lambda_{\max} = 325 \text{ nm}$).



La protonation peut aussi se produire sur l'atome d'azote β du groupe azoïque pour donner un tautomère azonium stabilisé par résonance ; ainsi le méthyle orange sous forme azonium est plus lumineux, soit plus bathochromique et plus hyperchromique ($\epsilon_{\max} = 70000$) que le colorant azoïque neutre ($\epsilon_{\max} = 35000$). L'utilisation la plus familière du tautomère de protonation des colorants azoïques s'observe dans les indicateurs colorés.



10. Les colorants azoïques interdits.

Le décret concerne les articles textiles et cuir teints avec certains colorants azoïques qui peuvent libérer par réaction chimique une ou plusieurs amines aromatiques réputées dangereuses. En effet, en l'état actuel des connaissances, ces substances peuvent présenter des risques cancérigènes (cf. liste des 22 amines aromatiques interdites) si leur concentration est supérieure à 30 ppm (partie par million ou mg/kg par exemple).

Il est donc nécessaire de réaliser des tests pour déterminer la nature exacte du colorant et la présence ou non d'amines aromatiques interdites.

Quels sont les domaines d'application du décret ?

Les articles textiles ou cuir concernés sont ceux susceptibles d'entrer en contact direct et prolongé avec la peau humaine ou la cavité buccale comme :

- les vêtements, les articles de literie, les serviettes de toilettes, les postiches, perruques, chapeaux, couches et autres articles d'hygiène ou sacs de couchage,
- les chaussures, les gants, bracelets de montre, sacs à main, portemonnaie/portefeuilles, porte-documents, dessus de chaises, portemonnaie portés au cou,
- tous les jouets en tissu ou en cuir et jouets comportant des accessoires en tissu ou en cuir,
- les fils et étoffes destinés au consommateur final.

NB : Par dérogation et jusqu'au 1er janvier 2005 cette disposition ne s'applique néanmoins pas aux articles en tissu fabriqués avec des fibres recyclées si les amines en question sont dégagées par les résidus résultant de la teinture préalable des mêmes fibres et si la concentration des amines énumérées qui sont dégagées est inférieure à 70 ppm. ^[58]

Quelles sont les amines aromatiques concernées ?

Le décret limite l'utilisation de 22 amines aromatiques sur la multitude qui existe.

Liste des amines aromatiques dont la présence est limitée :

Numéro CAS	Substances	Numéro CAS	Substances
92-67-1	biphényl-4-ylamine 4-aminobiphényl xénylamine	119-93-7	3,3'-diméthylbenzidine 4,4'-bi-o-toluidine
92-87-5	Benzidine	838-88-0	4,4'-méthylènedi-o-toluidine
95-69-2	4-chloro-o-toluidine	120-71-8	6-méthoxy-m-toluidine p-crésidine
91-59-8	2-naphtylamine	101-14-4	4,4'-méthylène-bis-(2-chloro-aniline) 2,2'-dichloro-4,4'-méthylène-dianiline
97-56-3	o-aminoazotoluène 4-amino-2', 3-diméthylazobenzène 4-o-tolylazo-o-toluidine	101-80-4	4,4'-oxydianiline
99-55-8	5-nitro-o-toluidine	139-65-1	4,4'-thiodianiline
106-47-8	4-chloroaniline	95-53-4	o-toluidine 2-aminotoluène
615-05-4	4-méthoxy-m-phénylènediamine	95-80-7	4-méthyl-m-phénylènediamine
101-77-9	4,4'-méthylènedianiline 4,4'-diaminodiphénylméthane	137-17-7	2,4,5-triméthylaniline
91-94-1	3,3'-dichlorobenzidine 3,3'-dichlorobiphényl-4,4'-ylènediamine	90-04-0	o-anisidine 2-méthoxyaniline
119-90-4	3,3'-diméthoxybenzidine o-dianisidine	60-09-3	4-amino azobenzène

Conclusion

Il en découle de ce qui vient d'être présenté que les colorants sont des composés chimiques, naturels ou synthétiques, en générale organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure en générale, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores.

Les principaux modes de classification des colorants reposent, soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats qui sont les fibres textiles, le papier, le cuir...etc. parmi les principaux familles distingués, on a effectué notre recherche sur les colorants azoïques qui sont découverts vers 1860 par le chimiste anglais, né allemand Johann Griess.

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 en traitant des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation. Suivie d'une copulation diazoïque, c'est une réaction entre le composé azoïque et les composés aromatiques qui se condensent et forment une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un groupement azoïque.

La préparation des substances colorantes, demeure toujours un vaste domaine d'investigation qui ne cesse de se développer. Les colorants azoïques sont intéressants et constituent avec leur caractère multi-appliqué l'une des classes les plus importantes de la chimie de colorants organiques synthétiques. Ce qui nous a encouragés à savoir plus sur la structure de ces colorants en utilisant la diffraction des RX et de faire une étude sur leurs propriétés spectroscopiques.

L'objectif du travail qui va suivre s'articule autour des points essentiels suivants :

- synthèse et caractérisation spectrométrique de structures azoïques
- essai de résolution d'une structure cristalline par diffraction RX.



Chapitre II.

Etude expérimentale

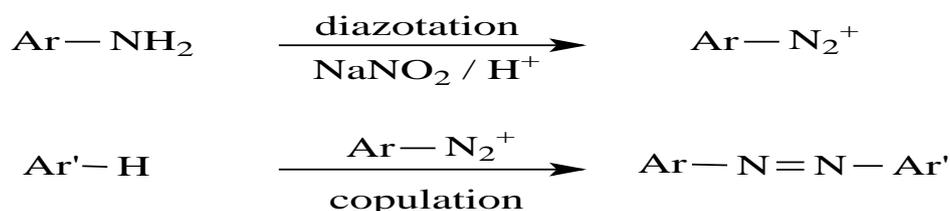
**Synthèse et
caractérisations
spectroscopiques de
quelques colorants
azoïques**

II.1. Synthèse de quelques colorants azoïques.

1. Introduction

Les colorants azoïques constituent une famille importante de colorants dont la synthèse a commencé vers **1860** en Angleterre et en Allemagne. Le composé intermédiaire générateur de base est généralement l'aniline ou l'un de ses dérivés. [59]

Les manuels de chimie organique générale montrent qu'il existe de nombreuses façons de synthétiser des composés azoïques. Cependant, presque sans exception, les colorants azoïques et les pigments sont fabriqués à l'échelle industrielle par la même séquence réactionnelle en deux étapes: diazotation et copulation azoïque. L'objet de cette partie est la présentation de la synthèse de quelques colorants azoïques selon la méthode la plus courante, qui comporte la diazotation d'une amine aromatique primaire et la copulation du sel de diazonium obtenu avec un substrat généralement aromatique présentant des sites à densité électronique appréciable.



2. Matériel

Paillasse :

Petite éprouvette graduée – grande éprouvette graduée – eau permutée – pipette de 2ml, pipette – bûcher – papier filtre – erlenmeyer – ballons – thermomètre – agitateur magnétique.....

Réactifs :

- Nitrite de sodium NaNO_2 ($M = 69\text{g/mol}$).
- Hydroxide de sodium NaOH ($M = 40\text{g/mol}$).
- Acide chlorhydrique concentré (HCl 12 M).

3. Substrats de départ utilisés et caractéristiques.

Composés	Formule	M g/mol	P _f °C	Densité
β-Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144.18	122-123	/
α- Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144.18	93-95	/
Aniline	C ₆ H ₇ N	93	-6	1.14
4-methoxyaniline	C ₇ H ₉ NO	123,18	58	1.087
4-nitroaniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138.14	146	/
3-nitroaniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138.14	113	/
4-Méthoxy-2-nitroaniline	C ₇ H ₈ O ₃ N ₂	168.15	123-126	/
2,4,6-Tribromoaniline	C ₆ H ₄ NBr ₃	329.28	/	/

4. Protocole opératoire:

Diazotation :

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 réactionnel est placé dans un Bicol, renfermant un barreau magnétique pour permettre l'agitation surmonté d'une ampoule à brome. On ajoute pendant **30 min**, **0,0214 mole** de nitrate de sodium [**NaNO₂ (M = 69 g\mole)**] préalablement dissout dans **8ml** d'eau glacée. Une agitation modérée permet la formation du sel de diazonium.

Copulation

Dans un ballon de **250ml**, On ajoute goutte à goutte la solution de sel de diazonium, à une solution de β-naphtol (α-naphtol) **0.02mole** 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 est 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. [60]

Ils sont ensuite recristallisés.

5. Recristallisation [61]

C'est la séparation de deux ou plusieurs solides dont un seul cristallise dans un solvant donné.

5.1. Le but d'une recristallisation

Les solides obtenus par synthèse ou encore qui sont extraits de la nature, sont en général contaminés par des impuretés ; pour s'en débarrasser on utilise une technique appelée recristallisation.

La recristallisation est une méthode de purification des solides basée sur une différence de solubilité, elle permet surtout de débarrasser un solide de ses impuretés.

La technique consiste à dissoudre, à chaud, le solide à purifier dans un minimum d'un solvant convenablement choisi. Lorsqu'on remarque que des impuretés sont insolubles, on filtre à chaud puis on laisse refroidir. Il faut laisser suffisamment de temps pour que la recristallisation soit maximale pour récupérer le maximum de produit, par filtration ultérieure.

5.2. Etapes d'une recristallisation

a. Choix du solvant

Le choix s'effectue par des tests de solubilités structurales.

-Un bon solvant de recristallisation a une solubilité nulle à température ambiante et maximum à la température d'ébullition.

-Les similitudes physico-chimiques du solvant et du produit à purifier constituent le critère le plus général dans le choix du solvant de recristallisation. Entre autres, leur polarité doit souvent être voisine.

- le solvant ne doit pas réagir chimiquement avec le solide à purifier.

- la solubilité du produit doit être élevée dans le solvant chaud et faible dans le solvant froid (5 fois au minimum).

- les impuretés organiques doivent être solubles dans le solvant froid.

- la température d'ébullition du solvant devrait être inférieure au point fusion du solide, sinon une phase huileuse risque de se former.

- le solvant devrait être peu toxique et peu inflammable, mais la majorité des liquides organiques possèdent rarement ces deux caractéristiques à la fois.

b. Refroidissement et Cristallisation

La qualité des cristaux obtenus dépend en grande partie de la vitesse de refroidissement de la solution ; ainsi :

- si le refroidissement est trop rapide, les cristaux seront petits et risquent d'être impurs.

- si le refroidissement est trop lent, les cristaux seront gros et emprisonneront des impuretés et du solvant dans le réseau cristallin.

- pour avoir une bonne recristallisation, il faut refroidir lentement au contact de l'air ambiant, puis immerger le cristalliseur dans un bain réfrigérant, le plus souvent de la glace.

La recristallisation s'amorce généralement dès que la température de la solution commence à baisser et elle dure normalement de 15 à 20 minutes.

5.3. Solvants de recristallisation utilisés dans ce travail ^[62]

Nom du solvant	Formule	Température d'ébullition °C	Caractéristiques
Méthanol	CH ₃ -OH	65	Inflammable, polaire
Ethanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	78	Inflammable, polaire
Acétone	CH ₃ -C(=O)-CH ₃	56	Inflammable, polaire aprotique
Tétrahydrofurane (THF)	/-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -/	66	polaire aprotique
trichlorométhane (Chloroforme)	CH-Cl ₃	61	Vapeur toxique, apolaire

- **Les solvants aprotiques.** Dans ces solvants tous les hydrogènes sont liés à des atomes de carbones.
- **Les solvants protiques.** Dont certains atomes d'hydrogènes sont liés à un hétéroatome tels que O ; N ; S ...

6. Méthodes spectroscopiques et appareillage d'analyse

6. 1. Généralités sur les méthodes spectroscopiques :

Avant de présenter les méthodes spectroscopiques de détermination de structure, il est utile de faire un rappel succinct sur les notions d'énergie, d'onde et de lumière. Rappelons qu'à une radiation correspond une fréquence ν liée à son énergie par la relation de Planck : $E = h \nu$ où h est la constante de Planck ($h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$). Par ailleurs sachant qu'une onde qui se propage à la vitesse de la lumière c ($c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) voit sa longueur d'onde λ reliée à la fréquence par la relation $\lambda = c/\nu$, on en déduit la relation : $E = h c \left(= \frac{1}{\lambda} \right)$ est appelé « **nombre d'onde** ». On voit clairement sur cette relation qu'aux **grandes longueurs d'ondes** correspondent de **faibles énergies** et réciproquement. Le spectre électromagnétique décrit le type de radiation en fonction de l'énergie (ou de la longueur d'onde).

	Rayon X	UV	Visible	Infra rouge	Micro-ondes	Ondes radio
λ (nm)	10	400	800	2500	10000	10^9
λ (μ)	0,01	0,4	0,8	2,5	10	10^6
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	10^6	25000	12500	4000	1000	0,01

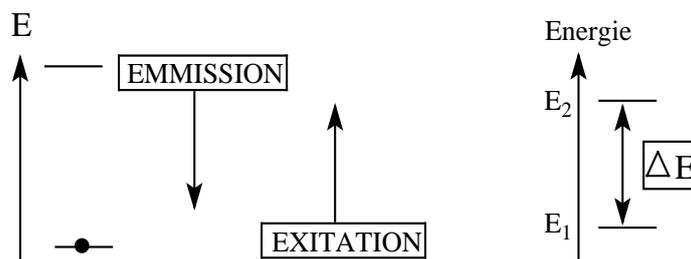
Le spectre électromagnétique.

Les méthodes spectroscopiques les plus couramment rencontrées en chimie portent les noms de spectroscopies infrarouge (IR), spectrophotométrie ultraviolet-visible, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), ou encore spectroscopie de masse (SM) et spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)...

Ce sont des techniques basées sur l'interaction entre un photon et un atome, un groupe d'atomes ou plus généralement une molécule. L'énergie du photon est absorbée par la molécule qui se retrouve alors dans un état excité. Selon l'énergie du photon, plusieurs types de processus d'excitation peuvent être engagés. La mécanique quantique nous a appris que les différentes particules du monde microscopique suivent des règles très précises ; les sauts d'énergie sont quantifiés. [63]

Les particules sont au repos dans un niveau fondamental d'énergie E_1 , et se retrouvent ensuite par apport d'une énergie ΔE dans un niveau excité E_2 , avec $\Delta E = E_2 - E_1$, ce que l'on représente à l'aide des diagrammes suivant :

Processus d'excitation (absorption d'une certaine quantité d'énergie) suivie du processus de désexcitation accompagnée de l'émission d'un photon.



Selon la valeur de l'énergie ΔE , différents processus sont engagés.

- Si l'énergie est intense (rayons X), on arrive à exciter les électrons de cœur (couches internes) d'un atome.
- Si l'énergie est moins intense (ultraviolet-visible), on excite les électrons externes (impliqués dans des liaisons de valence) (*Loi de Beer-Lambert*).
- Ensuite (domaine infrarouge), on peut exciter les modes de vibration (élongation et déformation des liaisons).
- Enfin tout en bas de l'échelle des énergies, on excite les spins électroniques (résonance paramagnétique électronique) ou de spins nucléaires (résonance magnétique nucléaire).

Tout à fait à part on distingue une autre méthode : en effet, si l'énergie est très intense, on peut fragmenter la molécule. C'est qui se produit en spectrométrie de masse.

6.2 Méthodes spectroscopiques :

La plupart des méthodes spectroscopiques reposent sur un principe commun : une source d'énergie fournit une onde électromagnétique qui est dirigée sur la substance à étudier. Suivant le domaine de longueur d'onde utilisé, cette radiation absorbée par le cristal ou la solution (I.R., R.M.N....), l'absorption variera avec la longueur d'onde utilisée : l'intensité et la position de l'absorption dans le spectre pourront donc être mises en corrélation avec des caractéristiques structurales de la molécule et permettront ainsi de localiser les atomes les uns par rapport aux autres à l'intérieur d'une molécule. Bien souvent ces méthodes fournissent aussi des indications précieuses sur les caractéristiques des liaisons interatomiques - géométrie, force, polarité - et permettent ainsi d'interpréter ou de prévoir la réactivité des molécules.

- Infrarouge : I.R

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, elle se base essentiellement sur l'absorption de photons peu énergétiques par des composés, ce qui va entraîner des mouvements de vibration et de rotation parmi les atomes de ces substances, donc à chaque groupe d'atomes pouvant subir ces vibrations et rotations, il lui correspondra une bande d'absorption ou pic à un nombre d'onde ($\bar{\nu} = 1 / \lambda$ en cm^{-1}) bien déterminé, son domaine spectrale qui est exploitée s'étend de 600 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont présentées sous forme de tableau dans la littérature. [64]

De ce fait, cette méthode spectrale qui s'occupe de la région infrarouge électromagnétique, sert à identifier des composés ou enquêter sur la composition de promotion, elle est largement utilisée tant dans la recherche que dans l'industrie comme une technique simple et fiable pour la mesure, le contrôle de qualité ou analyse qualitative et la mesure dynamique. [65][66]

- Résonance magnétique nucléaire : R.M.N

La résonance magnétique nucléaire (RMN), dont les premiers travaux, vers 1945, sont dus aux physiciens Bloch et Purcell, est très vite devenue une méthode spectroscopique polyvalente irremplaçable dans divers secteurs de la chimie. La RMN permet en particulier l'étude de l'environnement de noyaux possédant un moment magnétique non nul : ^1H , ^{13}C , etc. Placé dans un champ magnétique, un noyau d'hydrogène peut occuper deux niveaux d'énergie entre lesquels des transitions peuvent être induites par irradiation. L'absorption de cette énergie par le proton se traduit par un signal de résonance dont la position (le déplacement chimique, exprimé en ppm) est caractéristique de l'environnement du proton en question. [67][68]

6.3. Appareillage d'analyse.

- Spectromètre IR.

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés sur pastille de KBr avec un spectrophotomètre de type Shimadzu FTIR 8000 SERIES à transformée de Fourier.

-Spectromètre RMN.

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) à dilution infinie à hauts champs (250 MHz pour RMN. ^1H et ^{13}C) sur un spectrophotomètre de type Brücker Avance DPX 250. TMS comme référence interne, déplacement chimique en ppm...

Les points de fusion ont été mesurés au banc Kofler.

7. Synthèse des colorants.

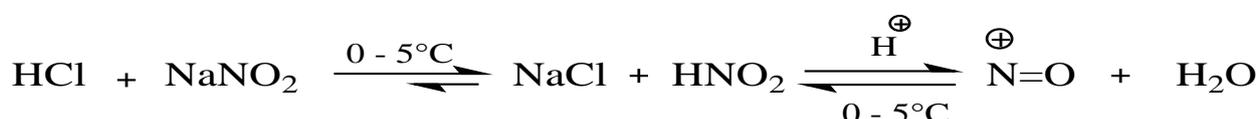
7.1. Principe de l'expérience.

Il s'agit de créer un groupement azo $-N=N-$, chromophore puissant qui relie de part et d'autre deux noyaux aromatiques et conduit à la formation d'un colorant dit azoïque suivant le schéma réactionnel préalablement mentionné.

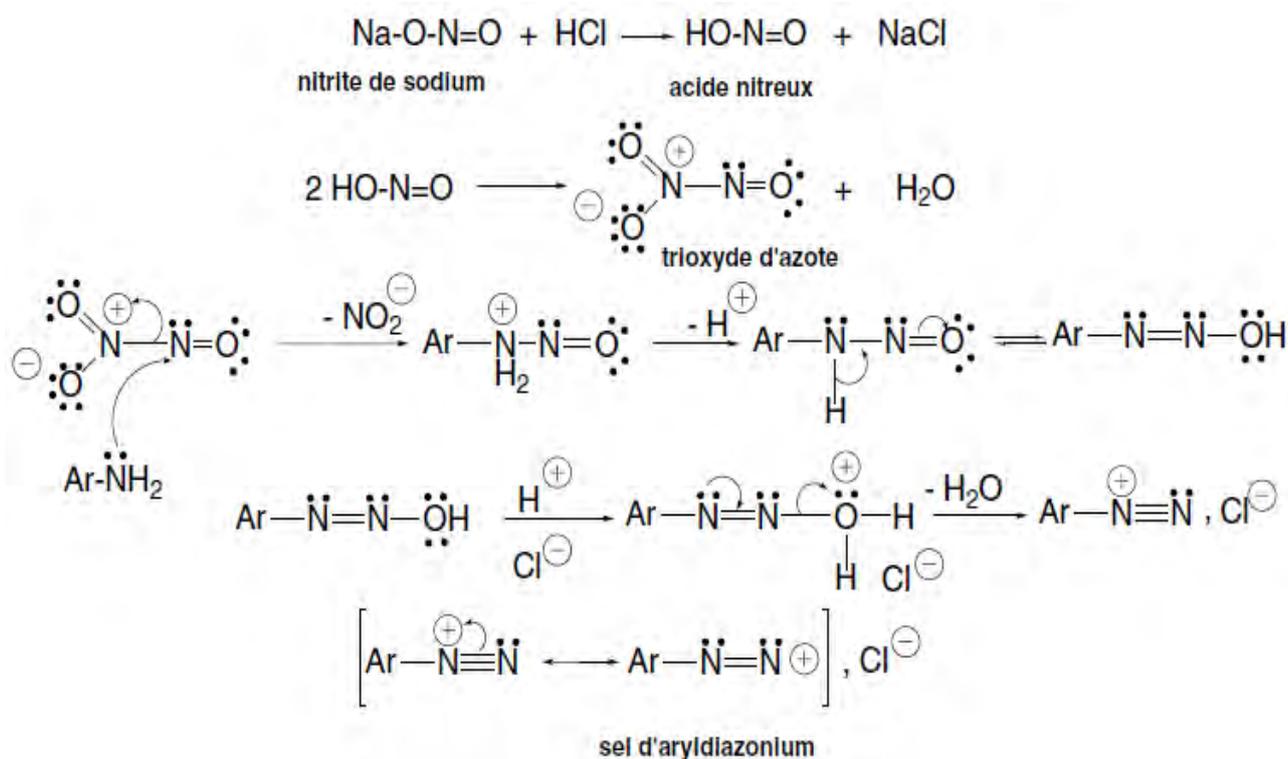
7.2. Schéma réactionnel.

a)- Diazotation

L'action de l'acide chlorhydrique concentré HCl sur le nitrite de sodium NaNO_2 , produit l'acide nitreux HNO_2 qui génère in-situ l'ion nitronium (^+NO) selon le schéma suivant. [69]



Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de NO^+ sur l'amine aromatique primaire 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 :



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

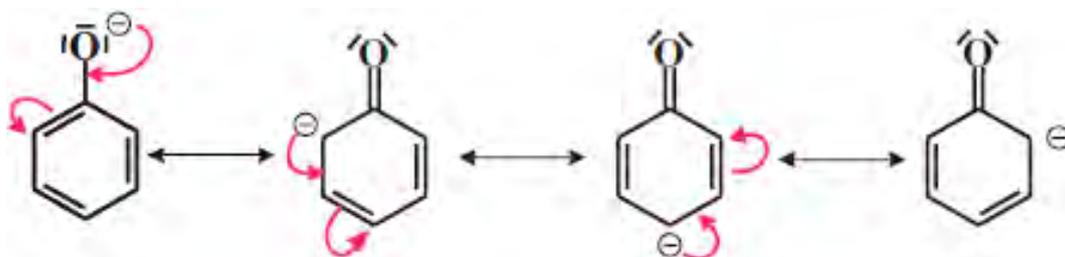
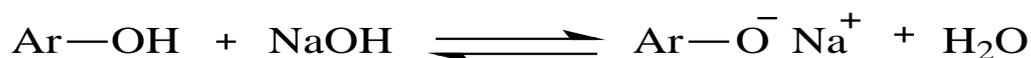
Quand les arylamines primaires sont traitées par l'acide nitreux, un sel d'aryl diazonium est produit. Le mécanisme de formation est complexe. L'acide nitreux libéré de son sel, le nitrite de sodium, par action de l'acide chlorhydrique dilué, à une température inférieure à 5 °C, se transforme en trioxyde d'azote lequel joue le rôle de transporteur de groupe NO. Son attaque par une arylamine primaire conduit à une nitrosoarylamine protonée. Par perte d'un proton, la nitrosoarylamine est formée. Elle présente une tautomérie avec un aryldiazohydroxyde. Ce dernier, en présence d'acide fort, est protoné sur l'oxygène. L'élimination d'une molécule d'eau fournit le sel d'aryldiazonium stabilisé par résonance entre deux formes limites principales.

b)- Copulation

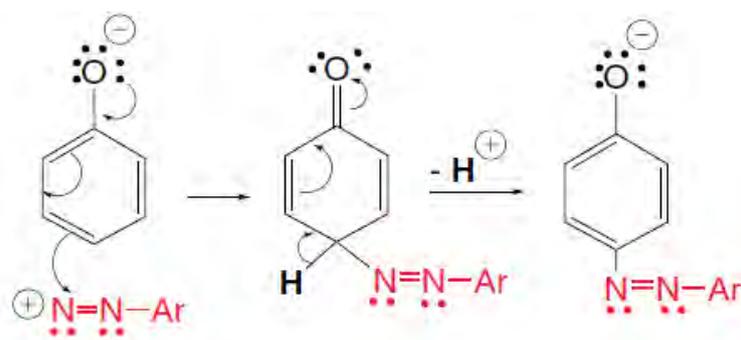
La copulation du sel de diazonium obtenu avec les dérivés de naphthol est réalisée en milieu basique.

- Activation du copulant :

L'hydroxyde de sodium NaOH permet la transformation du dérivé naphthol en naphtolate de sodium. [70]

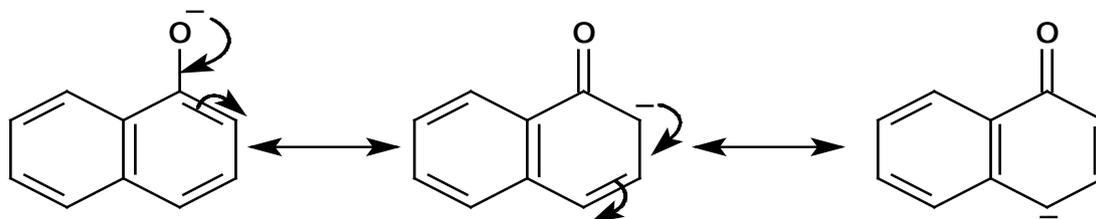


Cas de substitution sur le phénol en position para :

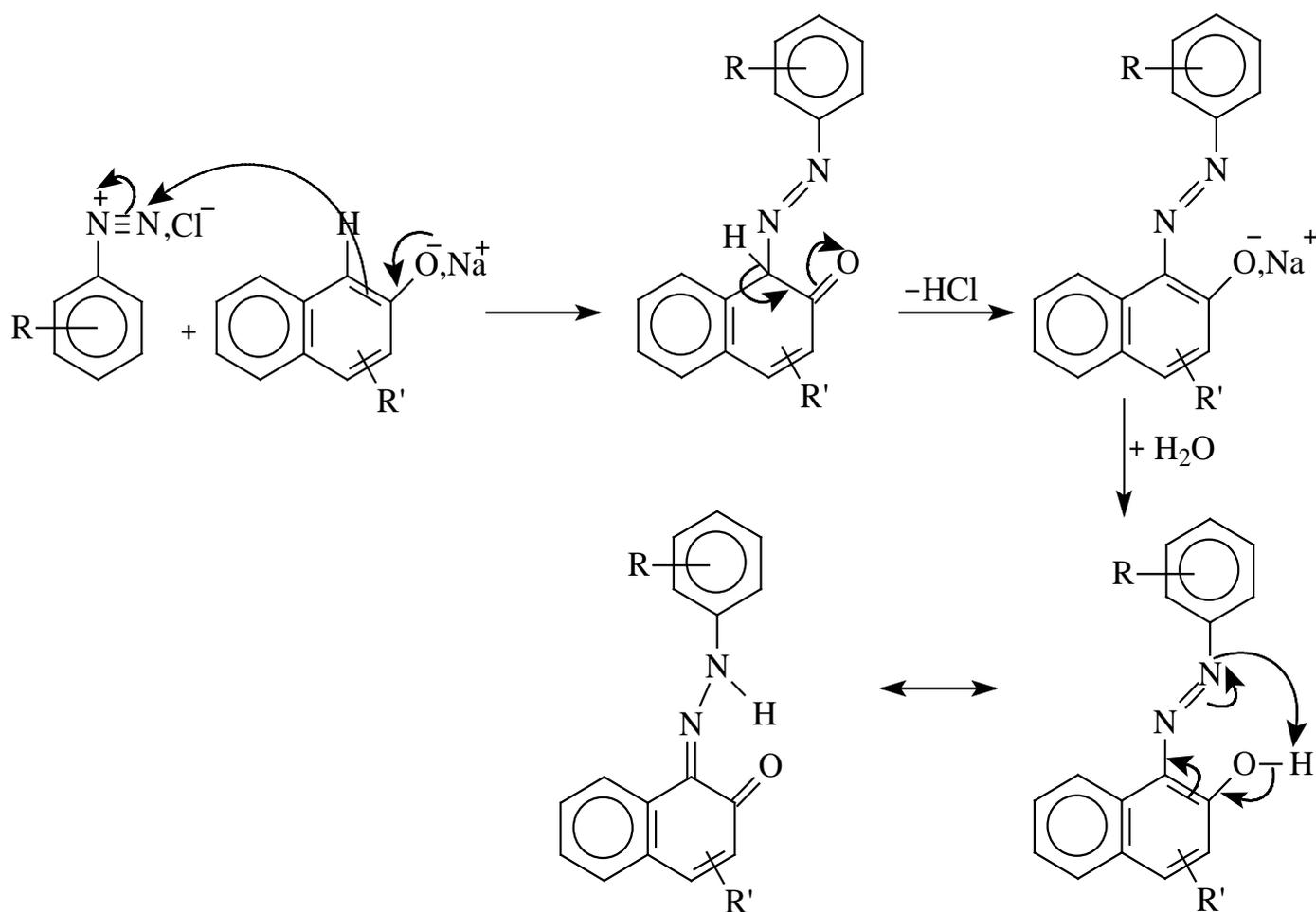


Cas de substitution sur le β -Naphthol :

En effet l'anion obtenu permet, par le phénomène de résonance, donner naissance à des hybrides réactifs en créant sur le cycle aromatique des centres nucléophiles plus actifs en position ortho et para.



La copulation a été réalisée sur le β -Naphthol et le schéma réactionnel général de synthèse est :



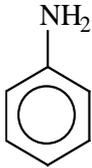
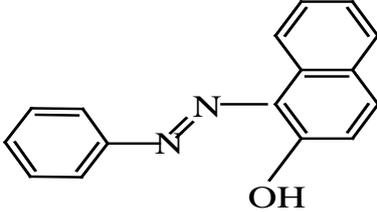
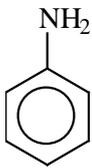
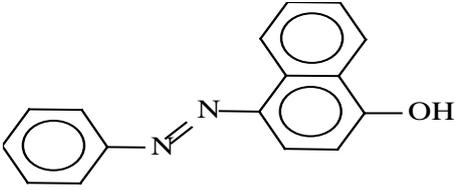
Forme hydrazoïque

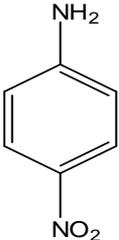
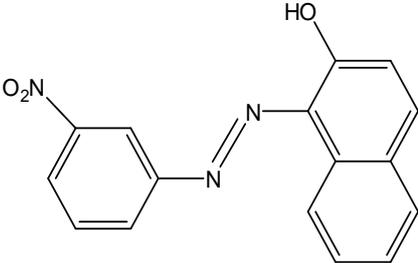
Forme azoïque

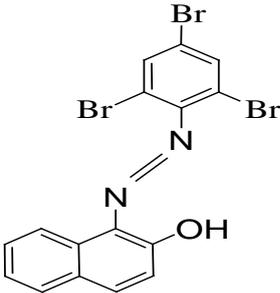
7.3. Produits préparés :

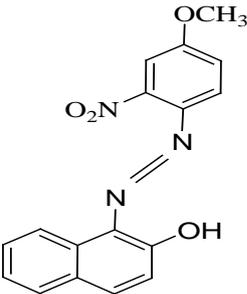
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Composés azoïques synthétisés

Produit de départ	Colorant obtenu
 <p>Aniline</p>	 <p>1-phénylazo-2-naphtol AZO -P₁- (C₁₆H₁₂N₂O) Orange rougeâtre profond</p>
<p>Point de fusion °C</p>	<p>130</p>
<p>Rendement %</p>	<p>82</p>
 <p>Aniline</p>	 <p>4-phénylazo-1-naphtol (C₁₆H₁₂N₂O) rouge profond</p>
<p>Point de fusion °C</p>	<p>200</p>
<p>Rendement %</p>	<p>89</p>

4-methoxyaniline	1-(4-methoxyphénylazo)-2-naphtol AZO -P ₂ - (C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂) Brun rougeâtre
Point de fusion °C	138.7
Rendement %	92.85
 <p>4-nitroaniline</p>	1-(4-nitrophénylazo)-2-naphtol AZO -P ₃ - (C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₃) Orange rougeâtre
Point de fusion °C	253
Rendement %	85.9
3-nitroaniline	 <p>1-(3-nitrophénylazo)-2-naphtol AZO -P₄ - (C₁₆H₁₁N₃O₃) Orange</p>
Point de fusion °C	195.8
Rendement %	89.5

2,4,6-Tribromoaniline	 <p>1-(2,4,6-tribromophénylazo)- 2-naphtol</p> <p>AZO –P₅ - (C₁₆H₉N₂O Br₃) rouge</p>
Point de fusion °C	149.5
Rendement %	78.50

4-methoxy-2-nitro aniline	 <p>1-(4-methoxy-2-nitrophénylazo)-2-naphtol</p> <p>AZO –P₆ - (C₁₇H₁₃N₃O₄) Orange rougeâtre</p>
Point de fusion °C	128
Rendement %	75.4

Les composés obtenus :

- AZO -P₁- (C₁₆H₁₂N₂O) 1-phénylazo-2-naphtol.
- AZO -P₂ - (C₁₇H₁₄N₂O₂) 1-(4-methoxyphénylazo)-2-naphtol.
- AZO -P₃ - (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(4-nitrophénylazo)-2-naphtol.
- AZO -P₄ - (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(3-nitrophénylazo)-2-naphtol.
- AZO -P₅ - (C₁₆H₉N₂O Br₃) 1-(2,4,6-tribromophénylazo)-2-naphtol.
- AZO -P₆ - (C₁₇H₁₃N₃O₄) 1-(4-methoxy-2-nitrophénylazo)-2-naphtol.

8. Analyse et interprétation de spectres des composés préparés :

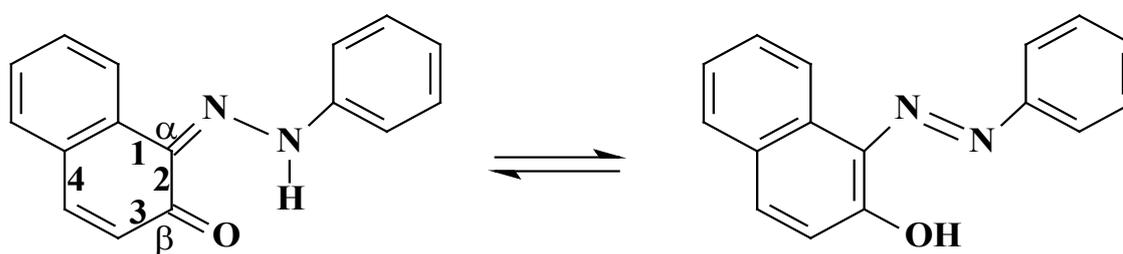
- **analyse infrarouge.**

Les spectres d'IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide sous forme de pastille dans le KBr.

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques. [71]

Les spectres IR des colorants synthétisés présentent les bandes de vibration suivantes :

Le groupement (C=O) donne une bande de vibration se situe entre 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} , (la conjugaison de la fonction (C=O) avec le cycle aromatique, réduit la bande). Une bande faible est généralement observée vers 3600 cm^{-1} caractérise la vibration de la fonction alcool (O-H). L'existence répétée de ces deux bandes dans tous les spectres des colorants synthétisés permet d'affirmer que ces colorants sont globalement formés de deux formes tautomères en équilibre : Deux composés sont tautomères s'ils sont isomères de structure et en équilibre.



(1,2,3 et 4 sont des liaisons simples conjuguées).

Forme Quinonehydrazone

Forme Azo

La bande de vibration de groupement (C=N) située autour de 1550 cm^{-1} , pour les bandes de vibration aromatique (C=C) se situent vers 1600 cm^{-1} et (C-C) entre 1475 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} , la bande de vibration des H aromatiques est observée vers 3050 cm^{-1} .

Le groupement (N=N) présente une bande de vibration apparait entre 1400 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} .

Une bande située entre 3300 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} , caractérise la vibration de groupement (N-H).

Le composé qui contient l'atome de brome présente une bande de vibration autour de 624.9 cm^{-1} .

Une bande de vibration située autour de 1150 cm^{-1} caractérise la vibration de groupement (Ar-N) est répétée dans tous les spectres des colorants synthétisés.

Les composés qui contiennent de groupement (C-NO₂) présentent une bande se situe vers 1350 et 1550 cm^{-1} correspond à cette fonction.

Tableau 2.

Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels
des colorants synthétisés ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}).

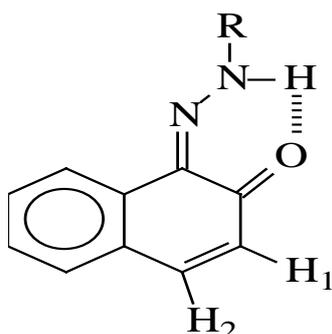
	C=O	C=C	C-C	C-H	N-H	C=N	Ar-N	C-Br	C-NO ₂
Azo P₁	1662.5	1593.1	1485.1	2927.7	3390.6	1546.8	1149.5	/	/
Azo P₂	1647.1	1612.4	1463.9	2925.8	3396.4	1533.3	1140.2	/	/
Azo P₃	1620.4	1600.9	1504.4	3035.7	3440.8	1550.3	1149.5	/	1326.9
Azo P₄	1612.4	1602.5	1496.7	3031.9	3452.3	1549.6	1164.9	/	1338.5
Azo P₅	1624.8	1618.2	1492.8	3062.7	3409.9	1550.7	1143.7	624.9	/
Azo P₆	1622.0	1600.9	1473.5	3044.8	3417.6	1547.9	1154.2	/	1550.2

- **Analyse RMN.**

RMN ¹H.

Les spectres R.M.N ¹H, des différents colorants donnent un singulet autour de **16 ppm** correspondant au proton de groupement (**Ar-OH**) liaison **H** intramoléculaire, et deux doublet l'un vers **6.8 ppm** avec un constante de couplage **J = 9.5 Hz** correspond au proton **H₂** et l'autre vers **7.8 ppm** pour le proton **H₁**.

Ainsi qu'un multiplet autour de **7 ppm** correspondant aux protons aromatiques.



Dans tous les spectres RMN ^1H on observe un signal vers 2 ppm correspond au groupement (N-H). On peut aussi identifier un singulet situé autour de 3.97 ppm correspond aux protons de groupement (O-CH₃) pour les composés Azo P₂ et Azo P₆.

Tableau 3.
Principaux signaux en RMN ^1H caractéristiques des colorants Synthétisés.

composés	δ (ppm) – J (Hz)				
	O-H	Ar	H ₁	H ₂	O-CH ₃
Azo P ₁	16.10	7.30 - 8.55	7.75 (J=9.53)	6.85 (J=9.53)	/
Azo P ₂	16.00	7.37 - 7.85	7.77 (J=9.21)	7.00 (J=9.21)	3.97
Azo P ₃	16.25	7.25 - 7.75	7.73 (J=9.47)	6.75 (J=9.47)	/
Azo P ₄	16.08	7.25 - 7.80	7.75 (J=9.56)	6.75 (J=9.56)	/
Azo P ₅	15.50	7.45 - 7.95	7.65 (J=8.48)	7.00 (J=8.48)	/
Azo P ₆	16.70	7.24 - 7.97	7.66 (J=9.7)	6.75 (J=9.7)	3.95

- RMN ¹³C.

En RMN ¹³C, les spectres des composés azoïques synthétisés donnent des pics correspondants aux groupements fonctionnels suivants :

C=O autour de **172 ppm**.

C=N autour de **112 ppm**.

C-N autour de **142 ppm**.

Ar autour de **125 ppm**.

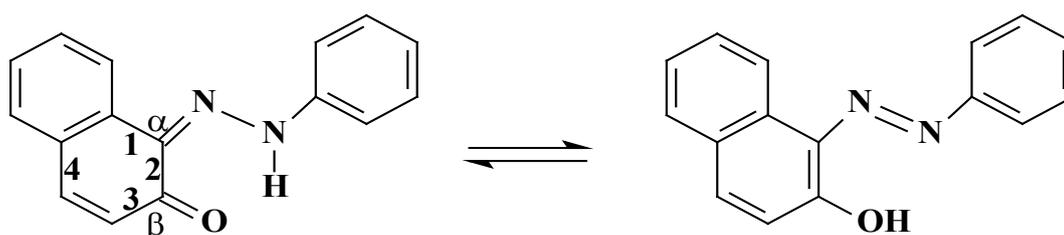
Dans les spectres des composés **AzoP₂**, **AzoP₆** on observe un pic à **56.08 ppm** appartient au groupement (**O-CH₃**) et l'autre à **156.29 ppm** caractérise le carbone aromatique (**C-O**).

Un pic se situe à **179 ppm** correspond au groupement fonctionnel (**C-NO₂**), pour le composé **AzoP₆**.

On observe un pic autour **120.06 ppm** correspond au groupement (**C-Br**), pour le composé **Azo P₅**.

Remarque :

L'absence du pic correspond à la fonction (**C=O**) dans quelques spectres **RMN ¹³C** peut affirmer l'existence de deux formes tautomères en équilibre la forme azoïque et la forme quinonehydrazone. Et dans ce cas L'équilibre se déplace vers la forme azoïque.



(1,2,3 et 4 sont des liaisons simples conjuguées).

Forme Quinonehydrazone

Forme Azo

Tableau 4.

δ en ppm des différents pics caractéristiques en RMN ^{13}C correspondants aux colorants synthétisés.

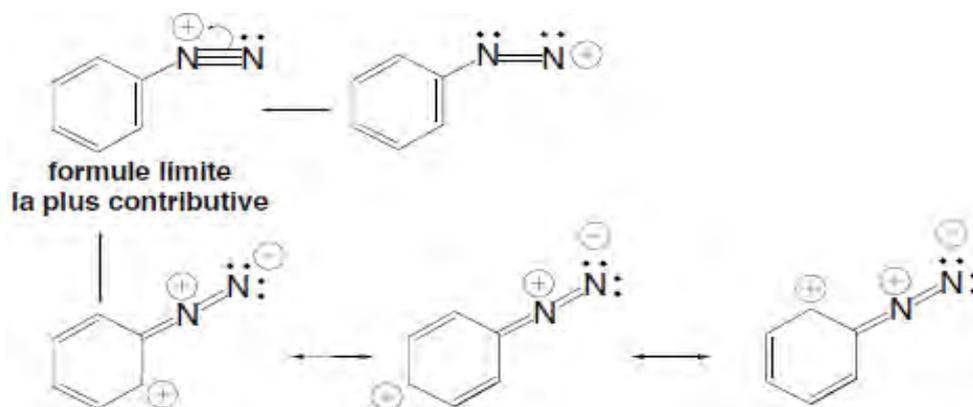
Composés	δ (ppm)				
	C=O	C=N	C-N	Ar	O-CH3
Azo P₁	175.02	112.03	145.10	121.08 - 134.06	/
Azo P₂	163.02	115.01	142.36	122.15 - 139.59	56.08
Azo P₃	/	116.89	143.72	122.50 - 130.02	/
Azo P₄	/	112.18	142.50	120.08 - 132.10	/
Azo P₅	169.8	109.80	141.20	122.04 - 136.50	/
Azo P₆	173.29	107.91	142.56	119.34 - 133.55	56.08

9. Copulation avec les amines:

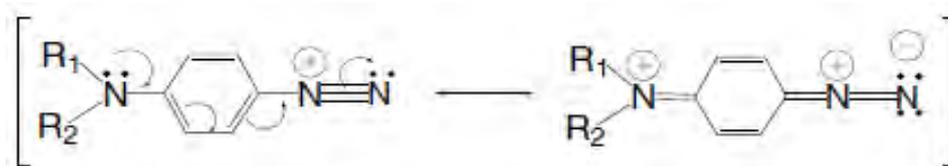
a) Définition et structure :

Les amines sont des composés qui dérivent formellement de l'ammoniac NH_3 , par remplacement d'un, deux, ou trois atomes d'hydrogène par des substituants alkyles (on a alors une amine aliphatique ou alkylamine) ou aryles (on a une amine aromatique ou arylamine).

L'analyse de ces structures montre une délocalisation du doublet libre de l'azote donc une diminution de sa densité électronique impliquant un caractère basique plus faible. Remarquons que les effets électroniques jouent un rôle primordial quant au pK_a , d'autres facteurs peuvent intervenir tels que le **solvant**, l'**encombrement stérique** ou encore l'intervention de **liaisons hydrogène**.

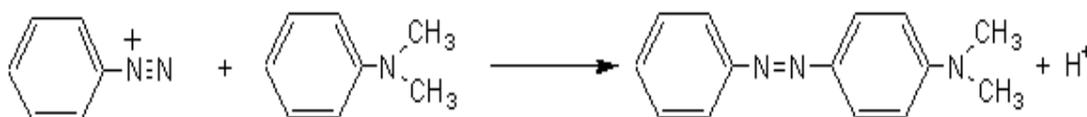


La présence de groupes divers sur le cycle aromatique n'empêche pas la réaction. Les groupes électrodonneurs $+M$ comme $-N(\text{R}_2)$ stabilisent ces sels d'aryldiazonium.



b) Copulation:

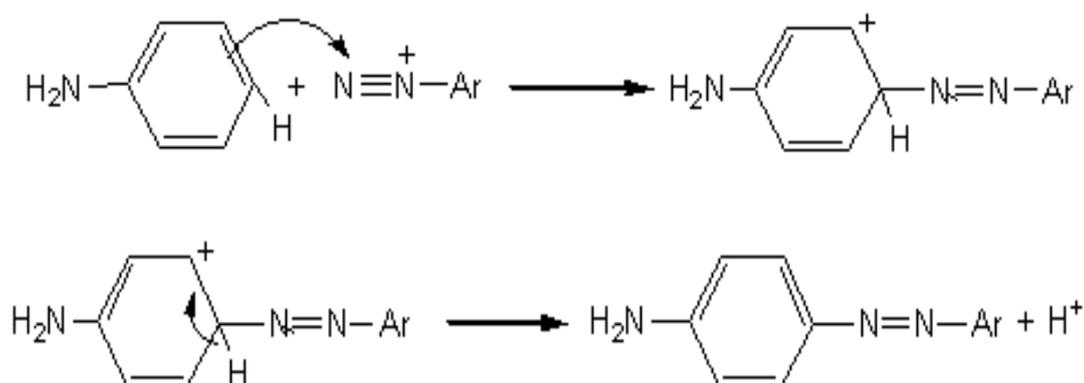
L'ion diazonium peut réagir soit avec une amine aromatique soit avec un phénol, on obtient un composé coloré: une azoïque amine ou un azoïque phénol.



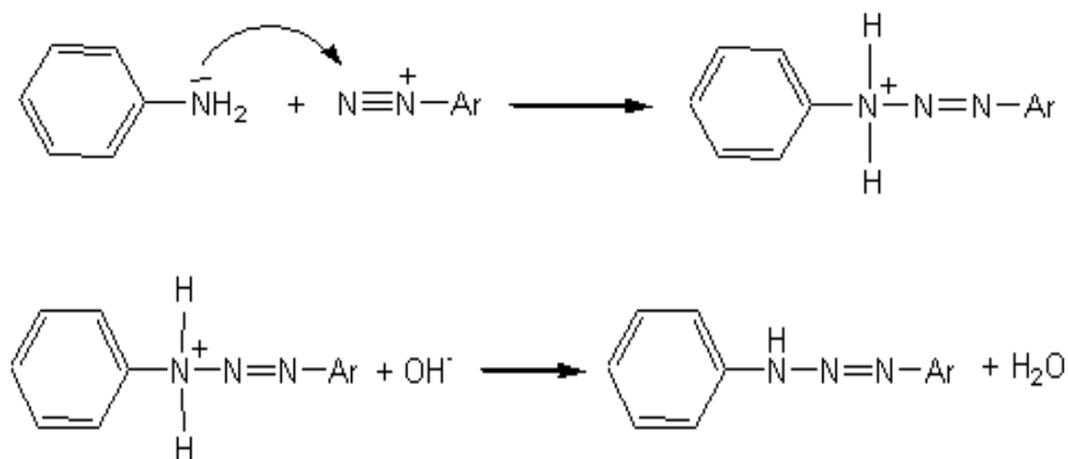
Dans l'exemple choisi le composé obtenu est le jaune de méthyle ou jaune de beurre (car il était autrefois utilisé comme colorant des matières grasses). La plupart des composés ainsi obtenus sont colorés car les nombreuses conjugaisons entre doubles liaisons qui existent dans la molécule, déplacent le spectre d'absorption vers le visible.

Les molécules obtenues sont des colorants azoïques à la condition d'être salifiables; Les azoïques phénols sont solubles dans les bases alcalines, les azoïques amines sont solubles en milieu acide. La réaction de copulation est une substitution électrophile.

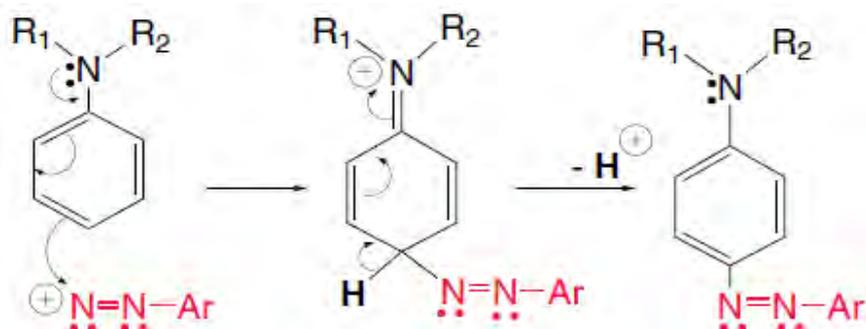
La copulation avec une amine tertiaire (exemple cité plus haut) donne des azoïques amines, solubles comme nous l'avons dit, en milieu acide. Elle peut également avoir lieu avec des amines primaires et secondaires mais il faut alors un excès d'amine et opérer en milieu acide:



En milieu neutre ou acide faible (acide éthanoïque), la réaction avec des amines primaires ou secondaires conduit à un triazène:



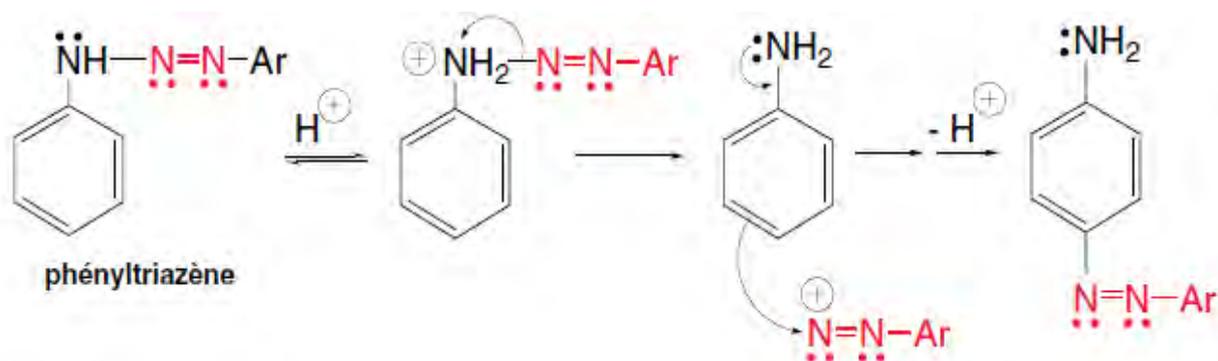
Les arylamines tertiaires ne sont attaquées que sur les carbones du cycle.



De même, l'attaque des arylamines peut s'effectuer sur l'azote ou sur les carbones du cycle (composés *N*- ou *C*-azo). Avec les arylamines primaires, l'attaque a lieu sur l'azote en formant des triazènes Ar-NH-N=N-Ar.



Le réarrangement est intermoléculaire. Le cation aryldiazonium libéré peut attaquer une autre molécule d'arylamine. Si la réaction est effectuée en présence de phénol, ou d'une amine tertiaire, il se forme un dérivé *C*-azo correspondant.



c) Protocole opératoire:

Dans un ballon de 250 ml, on dissout 0.02 mole de l'amine dans 100 ml d'eau distillé et environ 0.63 ml d'acide chlorhydrique (HCL) concentré (12M).

On ajoute ensuite goutte à goutte la solution de sel de diazonium. On laisse réagir pendant une heure sous agitation continue, en maintenant la température entre 0-5°C (bain de glace).

-Le changement de la couleur du mélange réactionnel est le premier indicateur que notre sel de diazonium s'est transformé en dérivé azoïque. La fin de la réaction est repérée par la non évolution de la nuance de couleur du produit obtenu.

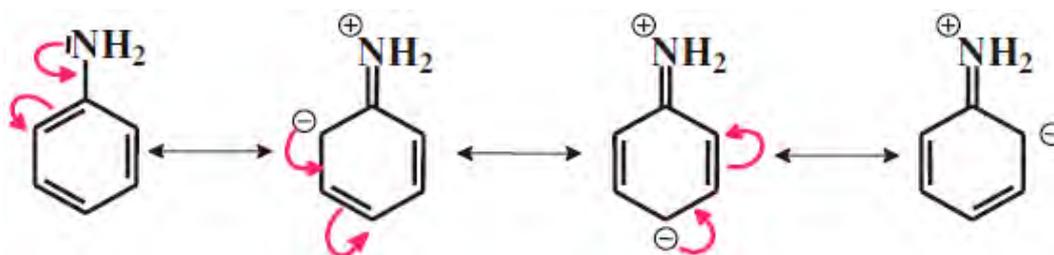
-Les produits résultants sont filtrés sous vide et lavés avec l'eau glacée puis laissés sécher à l'air libre pendant une nuit.

Schéma réactionnel :

Effets mésomères ou résonance :

Cet effet s'applique aux liaisons π , qu'elles soient localisées entre deux atomes ou délocalisées pour former des molécules conjuguées ainsi qu'aux doublets libres contigus à une double liaison. Bien que les deux termes « effet mésomère » et « résonance » soient synonymes, le premier désignera plutôt l'aspect structure électronique et le second l'aspect énergétique.

L'écriture des formes limites de l'aniline conduit à :

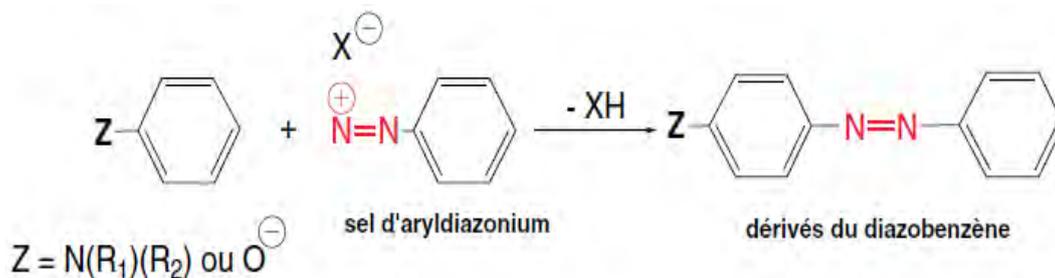


On déduit les **règles d'orientation de Holleman** :

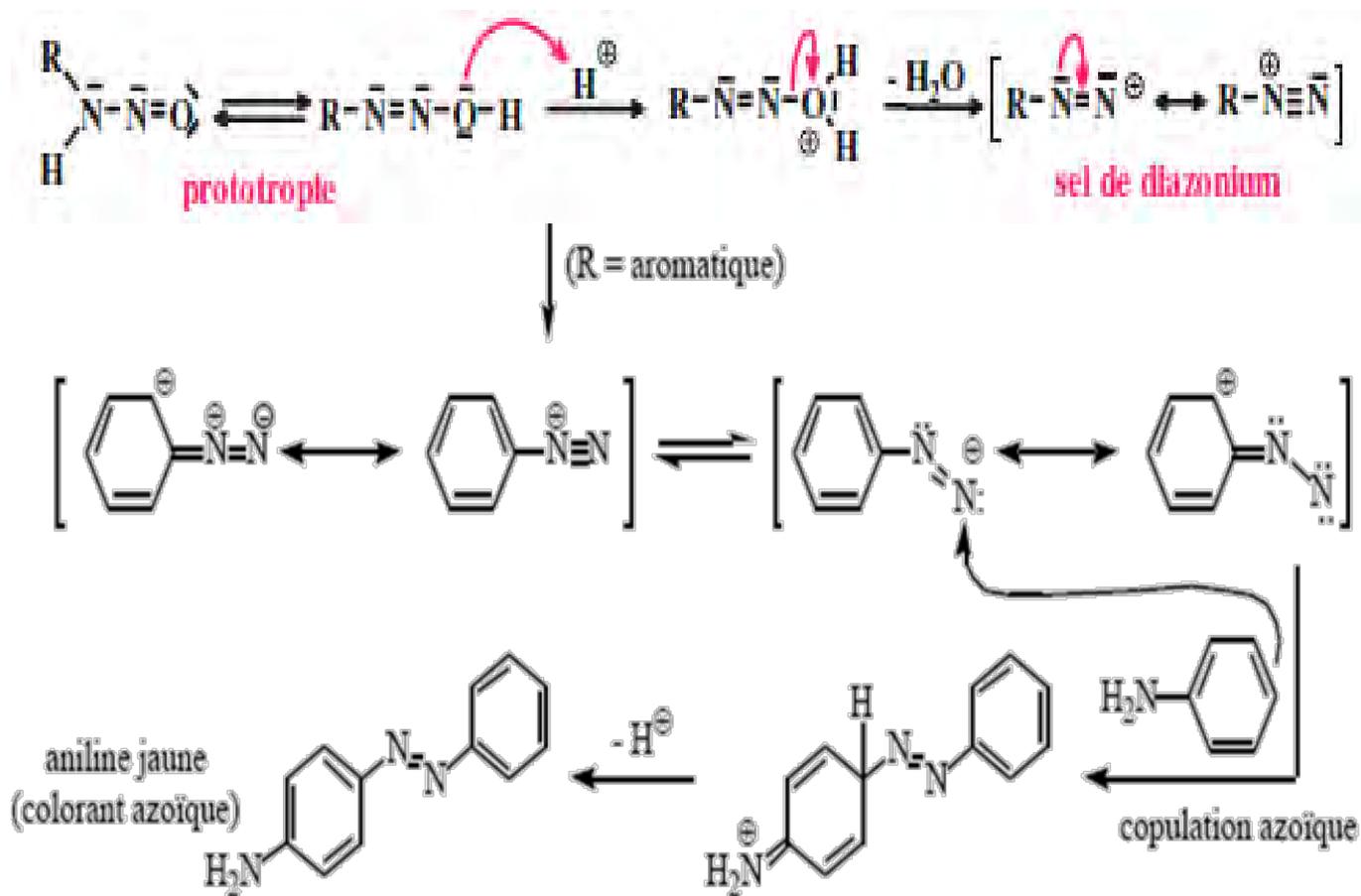
Si un cycle benzénique porte un substituant donneur, il oriente les substitutions électrophiles ultérieures en position *ortho* ou *para* ; si par contre il porte un substituant attracteur, il oriente les substitutions électrophiles ultérieures en position *méta*.

1. Les groupes *ortho* et *para* directeurs activants : Alkyle, NR_2 , OH, OR.
2. Les groupes *ortho* et *para* directeurs désactivants : F, Cl, Br, I.
3. Les groupes *méta* directeurs désactivants : NO_2 , SO_2H , COOH , CHO, COR.

Couplage avec les sels d'aryldiazonium (ou réaction de copulation) :



Le schéma réactionnel général de synthèse est :



La réaction se déroule dans un milieu légèrement acide, à froid dans l'intervalle de température compris entre 0-5°C (bain de glace).

Quelques colorants synthétisés en utilisant la copulation avec des amines primaires sont rassemblés dans le tableau suivant :

10. Résultats expérimentaux et interprétation :

Aniline C_6H_7N		4-(phenyldiazenyl) aniline $C_{12}H_{11}N_3$ Notation: AZO.1 P_f (°C) : 242 Rendement (%) :25
Aniline C_6H_7N	2,5-Dimethoxyaniline $C_8H_{11}NO_2$	3,6-dimethoxy-2-(phenyldiazenyl)aniline $C_{14}H_{15}N_3O_2$ Notation: AZO.2 P_f (°C) : 206 Rendement (%) :65
2,5-Dimethoxyaniline $C_8H_{11}NO_2$	2,4,6-Tribromoaniline $C_6H_4NBr_3$	2,4,6-tribromo-3-((2,5-dimethoxyphenyl) diazenyl)aniline $C_{14}H_{12}N_3Br_3O_2$ Notation: AZO.3 P_f (°C) : 192 Rendement (%) :68

- **analyse infrarouge.**

Pour le composé **AZO.1** on peut distinguer les bandes de vibration suivantes :

La bande de vibration du groupement (C=N) se situe autour de **1523.7 cm⁻¹**.

Les bandes de vibration (C=C) aromatique se situent vers **1596.9 cm⁻¹** et (C-C) autour **1461.9 cm⁻¹**, la bande de vibration des H aromatiques est observée vers **3020.3 cm⁻¹**. Le groupement (N=N) présente une bande de vibration autour **1411.8 cm⁻¹**.

Une bande est observée vers **1157.2 cm⁻¹** caractérise la vibration de groupement (Ar-N).

La bande de vibration de la fonction (NH₂) se trouve autour **3400 cm⁻¹** et **3200 cm⁻¹** sous forme de deux pics (amine aromatique primaire).

Les résultats des autres composés sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels
des colorants synthétisés ($\bar{\nu}$ en cm⁻¹).**

Composés	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)					
	N-H ₂	C=C	C-C	C=N	N=N	C-Br
STRUC-AZO-1- (C ₁₂ H ₁₁ N ₃)	3186.2 - 3444.6	1596.9	1461.9	1523.7	1411.8	\
STRUC-AZO-2- (C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂)	3200.2 - 3390.6	1600.8	1496.7	1550.7	1400.2	\
STRUC-AZO-3-(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ Br ₃ O ₂)	3209.3 - 3409.9	1612.4	1500.4	1550.7	1450.4	667.3

- **analyse RMN.**

RMN ¹H.

On peut identifier des signaux se situent entre **6.75 – 8.25 ppm** correspondent aux H aromatiques.

Un signal est observé autour **4.50 ppm** correspond au groupement (NH₂).

Le groupement (O-CH₃) présente un signal se situe vers **3.80 ppm**.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Principaux signaux en RMN ^1H caractéristiques des colorants Synthétisés :

composés	δ (ppm)		
	N-H ₂	H-Ar	OCH ₃
STRUC-AZO-1- (C ₁₂ H ₁₁ N ₃)	2.15	6.75 – 8.25	/
STRUC-AZO-2- (C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂)	2.01	6.75 – 8.25	3.80
STRUC-AZO-3-(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ Br ₃ O ₂)	4.50	7.30 – 7.85	/

- RMN ^{13}C .

En RMN ^{13}C , les spectres des composés azoïques synthétisés donnent des pics correspondants aux groupements fonctionnels rassemblés dans le tableau suivant :

δ en ppm des différents pics caractéristiques en RMN ^{13}C aux colorants synthétisés

Composés	δ (ppm)				
	C=N	C-N	Ar	C-Br	O-CH ₃
STRUC-AZO-1- (C ₁₂ H ₁₁ N ₃)	118.53	144.67	121.69 - 129.12	/	/
STRUC-AZO-2- (C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂)	117.96	141.52	124.95 - 133.39	/	56.08
STRUC-AZO-3-(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ Br ₃ O ₂)	/	141.3	133.78	108.8	/

Chapitre III.

Etude cristallographique Par diffraction RX

1. Introduction :

La cristallographie moderne est née avec la découverte des rayons X en **1895** par W.Röntgen et l'innovation de la loi de Bragg en **1912**, et elle est devenue par la suite une science pluridisciplinaire, qui concerne l'étude des solides cristallisés à l'aide des rayons-X. Lorsque ce rayonnement rencontre un cristal, il y a diffusion de rayons X dans toutes les directions de l'espace sans changement de longueur d'onde. Dans certaines directions privilégiées, les ondes vont être en accord de phase et donnent lieu à une diffraction, l'étude des directions de diffraction permet le calcul des paramètres du réseau (dimensions de la maille, symétrie,... etc.). Alors le phénomène de diffraction de la lumière par un réseau est bien connu. Pour que ce phénomène soit important, il faut que la longueur d'onde du rayonnement et le pas du réseau soient du même ordre de grandeur. La propriété caractéristique de la matière cristallisée est d'être la répétition d'un motif atomique par les translations d'un réseau triplement périodique. Elle doit donc pouvoir diffracter les rayonnements dont la longueur d'onde est de l'ordre des distances interatomiques dans la matière.

La résolution structurale consiste à déterminer les coordonnées fractionnaires x,y,z de chaque atome dans la maille d'où l'on déduira les distances inter-atomiques, les angles de liaison, la géométrie ...etc. La diffraction des rayons X permet d'atteindre non seulement les dimensions de la maille, mais encore la nature des liaisons chimiques et la forme des molécules. Toutes ces informations sont d'une importance fondamentale pour l'étude des propriétés des matériaux qui dépendent soit de leur structure atomique soit des défauts de cette structure.

La collection des données est réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel (CCD).

Un diffractomètre à quatre cercles est dédié à l'étude de matériaux monocristallins. Il permet de mesurer l'intensité diffractée par les différents plans réticulaires d'un cristal. Il est constitué d'un goniomètre, dont la fonction est d'amener chaque plan en position de diffraction d'une source de rayons X fixe et d'un détecteur (ponctuel ou bidimensionnel) pouvant se déplacer dans le plan horizontal autour de l'axe vertical afin de recueillir l'intensité diffractée. Deux géométries différentes de goniomètres ont été développées : la géométrie Eulerienne, par la société Philips, et la géométrie Kappa, par la société Nonius. Cette dernière réduit considérablement l'encombrement autour de l'échantillon et permet de modifier plus aisément son environnement via l'installation de fours, de cryostats ou d'enclumes-diamants. Dès lors, la géométrie Kappa a été adoptée dans la majorité des laboratoires. [72]

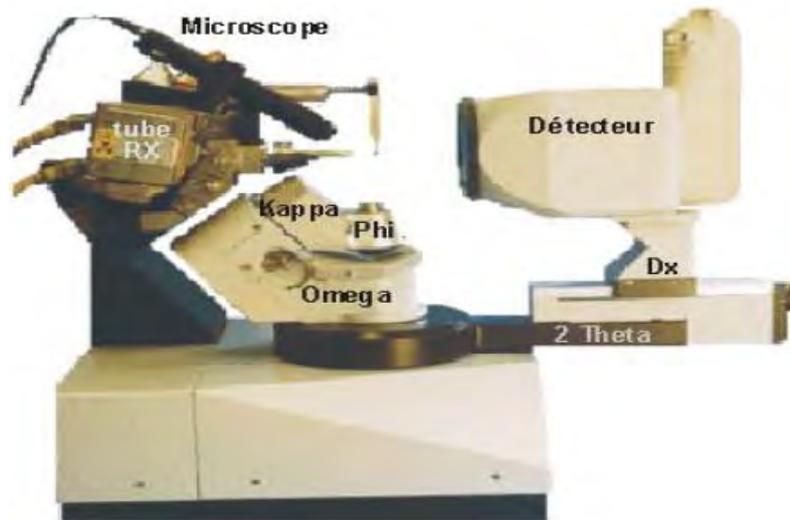


Figure 1 : Diffractomètre Kappa CCD

Principe de l'appareil :

Le goniomètre

Le cristal se trouve au centre optique de trois axes de rotation, φ , ω et χ . La position respective de ces trois axes est indiquée sur la figure 1. Grâce à la combinaison des rotations autour de ces axes, il est possible de donner n'importe quelle orientation au cristal.

La source de rayons X

Un tube de rayons X équipé d'une anticathode d'Ag, de Mo ou de Cu génère un faisceau de RX qui est monochromaté au moyen d'une lame de graphite puis collimaté. Le faisceau a une section de l'ordre du mm². Cette section est un facteur limitant la taille des échantillons étudiés ; Le cristal doit être intégralement insolé par les rayons X.

Le détecteur

Les détecteurs ponctuels ont peu à peu laissé la place aux détecteurs bidimensionnels qui permettent d'enregistrer des portions entières de l'espace réciproque. Cette nouvelle génération de détecteur dont fait partie le compteur CCD (abréviation de "Charges Coupled Device", dispositif à charges couplées) relèguent les instruments à chambre photographique, jusqu'alors indispensables à la compréhension de réseaux de diffraction complexes (macles, modulations) au rang de pièces de musée. Notons que sur le Kappa CCD, le détecteur CCD est motorisé : Il est possible de le rapprocher ou de l'éloigner du cristal en fonction notamment de la résolution souhaitée (25mm < Dx < 165mm).

L'analyse structurale peut se diviser en différentes étapes dont chaque étape est importante et conditionne la suivante :

- Sélection et montage d'un monocristal.
- Etudes préliminaires.
- Collecte et réduction des données.
- Solution de la structure.
- Affinement de la structure.
- Analyse, interprétation et présentation des résultats.

2. 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 positions. 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 Lorentz-polarisation au moyen du programme XCAD4 ont constitué la base de données nécessaire 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 les séries de colorants nous avons utilisé les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS. [73] [74]

3. Résolution de la structure.

La résolution d'une structure cristalline est de façon générale le résultat d'approximations successives basées sur le fait que la répétition du motif structural et l'image de diffraction sont liées l'une à l'autre par des sommes de Fourier. Une structure est supposée résolue lorsque la plupart des atomes ont été localisés dans la maille. Au début d'une résolution structurale, voici ce qui est connu et ce qui ne l'est pas :

Structure : le contenu de la maille est supposé connu, les positions des atomes sont inconnues.

Image de diffraction : les modules des facteurs de structure sont connus, les phases sont inconnues.

La localisation de quelques atomes permettra un premier calcul des phases et l'accès à une carte de densité électronique plus précise à partir de laquelle on pourra positionner d'autres atomes et donc calculer de meilleures phases et ainsi de suite. Il faut donc pouvoir localiser quelques atomes pour commencer le processus. Les deux plus importantes méthodes de détermination structurale, 'Patterson' et 'méthodes directes', diffèrent par le fait que la première va donner quelques informations sur les positions atomiques, alors que la seconde fournira des informations sur les phases et permettra de calculer une série de Fourier.

4. Hypothèse et affinement de la structure.

Une hypothèse de structure est obtenue soit par la méthode de Patterson qui n'est utilisée que dans le cas des composés possédant au moins un atome lourd ; soit par la méthode directe qui est largement utilisée.

Les méthodes directes sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont basées sur des calculs de statistique et de probabilité mis au point en 1950 par J.Karle et H.Hauptmann. [75]

Les méthodes dites de Patterson et directes (programme SHELXS) sont les plus utilisées et elles conduisent à une structure partielle, c'est à dire aux coordonnées x,y,z de certains atomes, et ceux qui manquent sont localisés par des Fourier différences tridimensionnelles. [76]

Ainsi ces deux méthodes peuvent être utilisées conjointement avec des séries de Fourier différence tel que l'indique la **figure 1**.

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) jusqu'à leur convergence. [77]

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. [78]

$$R = \frac{\sum || F_o | - | F_c ||}{\sum | F_o |}$$

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

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 :

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

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

- 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.

Fonction des différents programmes (figure 1).

DENZO : détermination, optimisation des paramètres de maille et de la matrice d'orientation et collection des intensités diffractées.

SCALPACK : donne directement les F_{obs}^2 et $\sigma(F_{obs}^2)$ corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

SHELXS : donne une première solution de la structure (contient PATT et TREF).

PATT, TREF : détermination d'une hypothèse de structure par la méthode de l'atome lourd PATT ou par méthodes directes TREF.

SHELXL : affinement des structures par la méthode des moindres carrés.

ORTEP3 Sous Windows : illustration graphique des structures.

CIFTAB : affichage des résultats en format CIF.

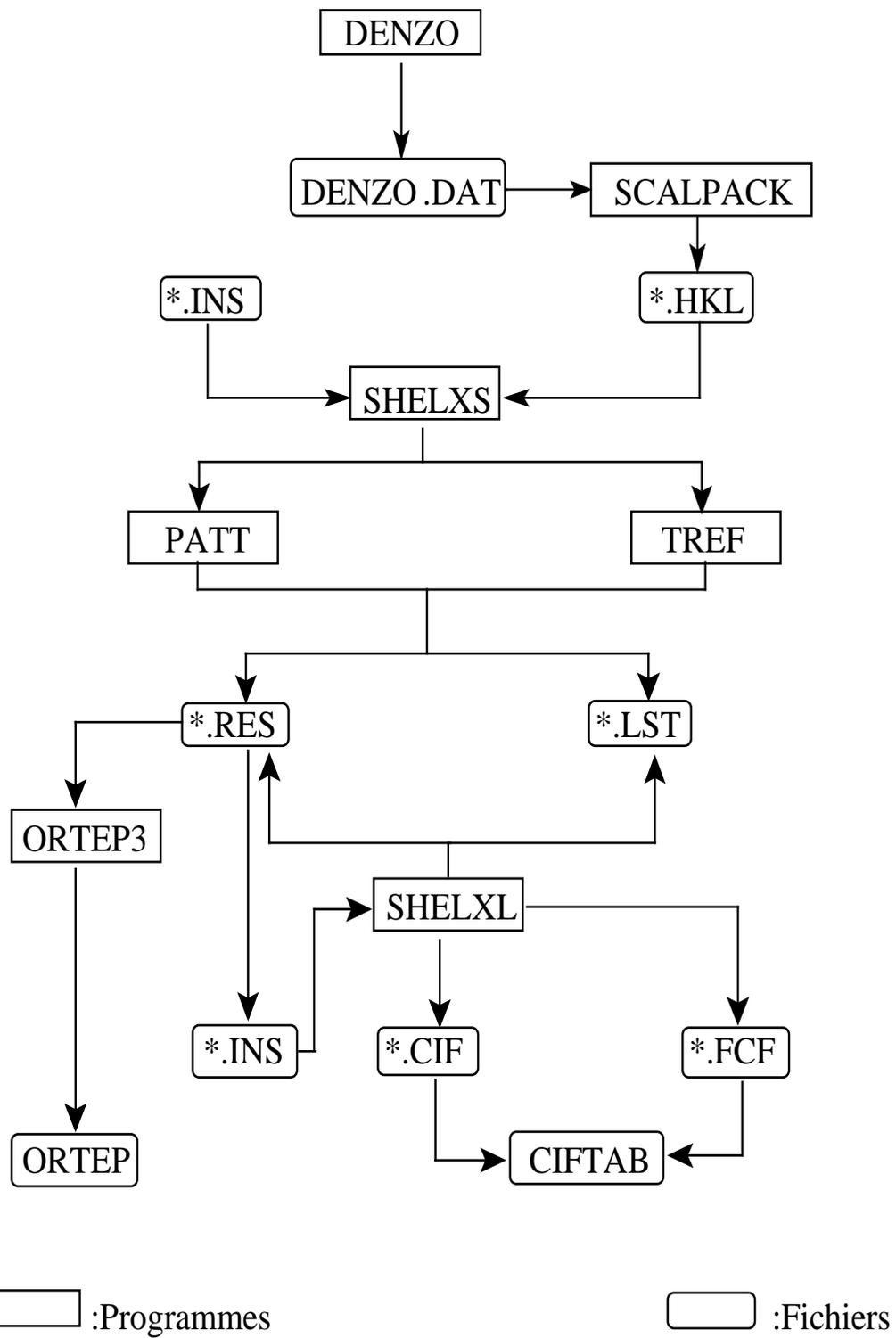


Figure -1-

5. Analyse, interprétation et présentation des résultats :

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 pour caractériser le produit 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 : [79]

- Valeurs des facteurs d'accord 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 vision de 1.
- La structure doit être chimiquement raisonnable. Il est donc important que le cristallographe est de sérieuses connaissances en chimie ou qu'il reste en contact étroit avec le chimiste.

6. Etude cristallographique du composé $C_6H_4NBr_3$.

Par recristallisation dans l'**éthanol**, des cristaux ont été obtenus et isolés sous forme d'aiguilles de couleur blanche, stables à l'air.

1. Etude cristallographique.

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel (CCD) au laboratoire L.C.S.I.M, UMR – CNRS de l'Université de Rennes grâce à la collaboration de Monsieur L. Ouahab. Directeur de recherche que nous remercions vivement pour son aide précieuse et constante.

Le **tableau -1-** rassemble les valeurs de ces paramètres ainsi que certaines caractéristiques physiques.

Tableau 1 : Données cristallographiques.

Formule	C₆H₄NBr₃
Poids moléculaire (g/mol)	329.80
Dimension de la maille	a = 4.264 α =90.00° b =13.450 β =90.00° c =14.705 γ =90.00°
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Volume (Å ³)	V = 843.34
Z : nombre de motif par maille	4
Densité calculée (g/cm ³)	2.598
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	14.273

2. Enregistrement et traitement des intensités diffractées

L'enregistrement des intensités diffractées a été mesuré selon les conditions décrites dans le tableau 2.

Tableau 2. Conditions d'enregistrement.

Température	298(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement λ-Mo	0.71073 (Å)
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω-2θ
Limite θ en (°)	0.998 à 27.485
Limite de l'enregistrement	-5 ≤ h ≤ +5 -17 ≤ k ≤ +17 -18 ≤ l ≤ +19
Réflexions collectées	1938

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.

3. Détermination et affinement de la structure.

Les 1938 réflexions collectées et corrigées du facteur Lorentz-polarisation à l'aide du programme SCALPACK, sont réduites en 1185 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé $C_6H_4NBr_3$.

La résolution de la structure $C_6H_4NBr_3$ a été menée par les méthodes directes du programme SHELXS-97. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants.

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) suivantes :

$$\omega R_2 = 0.1282 \quad R_1 = 0.0501 \quad G.O.F = 1.087$$

Afin de vérifier que tout les atomes ont été placés, un fourrier différence finale a été établie et aucun pic de densité électronique supérieur à $1e/\text{\AA}^3$ n'est apparu (**Tableau 3**).

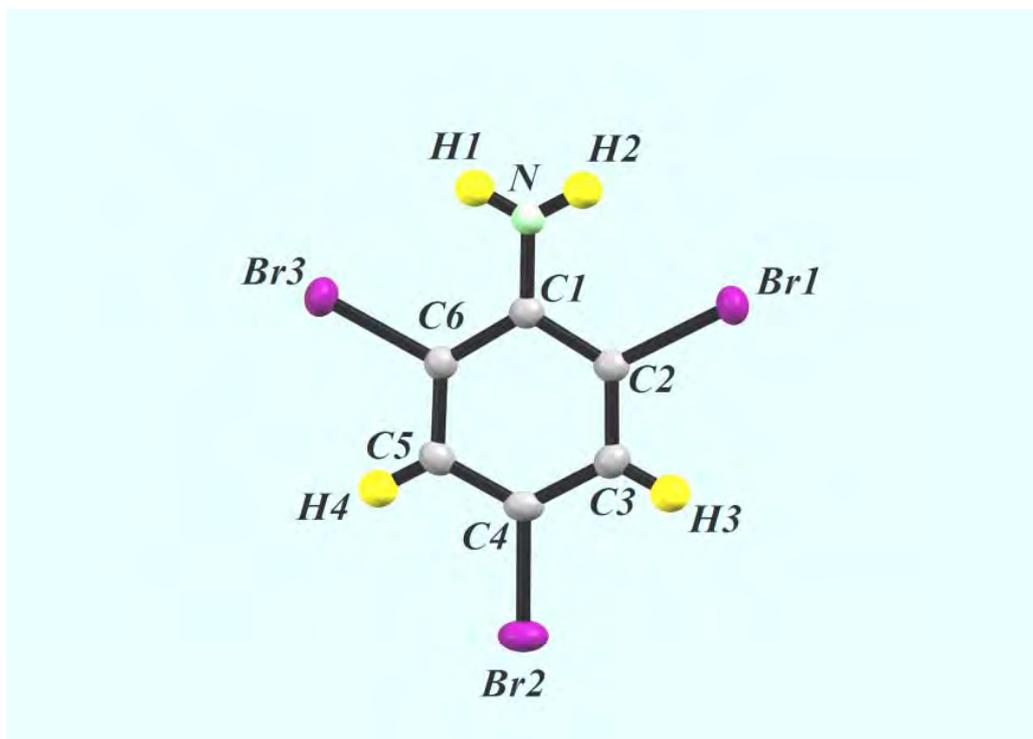


Figure -1- vue en Perspective de la Molécule 1 : $C_6H_4NBr_3$.

Tableau 3. Fourier finale.

	x	y	z	e/A³
Q1	0.0578	0.3402	0.4206	0.65
Q2	-0.1540	0.1057	0.0441	0.53
Q3	0.5112	0.3320	0.4191	0.52
Q4	0.2976	-0.0395	0.3202	0.51
Q5	-0.2089	0.0399	0.0207	0.50
Q6	-0.1733	0.4884	0.1415	0.50
Q7	-0.1644	0.3847	0.2438	0.50
Q8	0.2848	0.3184	0.4296	0.50
Q9	0.5860	0.1904	0.5566	0.49
Q10	0.5232	0.2119	0.5400	0.48
Q11	0.2238	0.1079	0.4146	0.46
Q12	0.5909	-0.0823	0.0121	0.46
Q13	0.6538	-0.0341	0.2525	0.45
Q14	0.9519	0.0547	0.4015	0.44
Q15	0.7105	0.2189	0.1995	0.44
Q16	0.0989	0.4074	0.2822	0.43
Q17	-0.0332	0.1792	0.2150	0.41
Q18	0.1484	0.1716	0.2407	0.41
Q19	0.5451	0.1983	0.2043	0.41
Q20	0.3115	-0.0291	-0.0058	0.41
Q21	-0.0229	0.2035	0.2795	0.41
Q22	0.9930	0.2167	0.4991	0.40
Q23	0.7766	0.0220	0.4179	0.40
Q24	0.2658	0.4016	0.2914	0.40
Q25	0.6951	0.2507	0.2180	0.40

4. Description de la structure et discussion.

Lors de l'utilisation des amines comme copulant (copulation avec des amines) nous avons obtenu le copulant montré dans la **figure -1-**

En effet la résolution DRX de notre structure recristallisée dans l'**éthanol** montre que notre molécule $C_6H_4NBr_3$ cristallise dans le groupe d'espace $P 2_12_12_1$ du système orthorhombique avec les paramètres : $a=4.264 \text{ \AA}$; $b=13.450 \text{ \AA}$; $c=14.705 \text{ \AA}$; $\alpha=90.00^\circ$; $\beta=9.00^\circ$; $\gamma=90.00^\circ$; Z (nombre de motif par maille) = 4

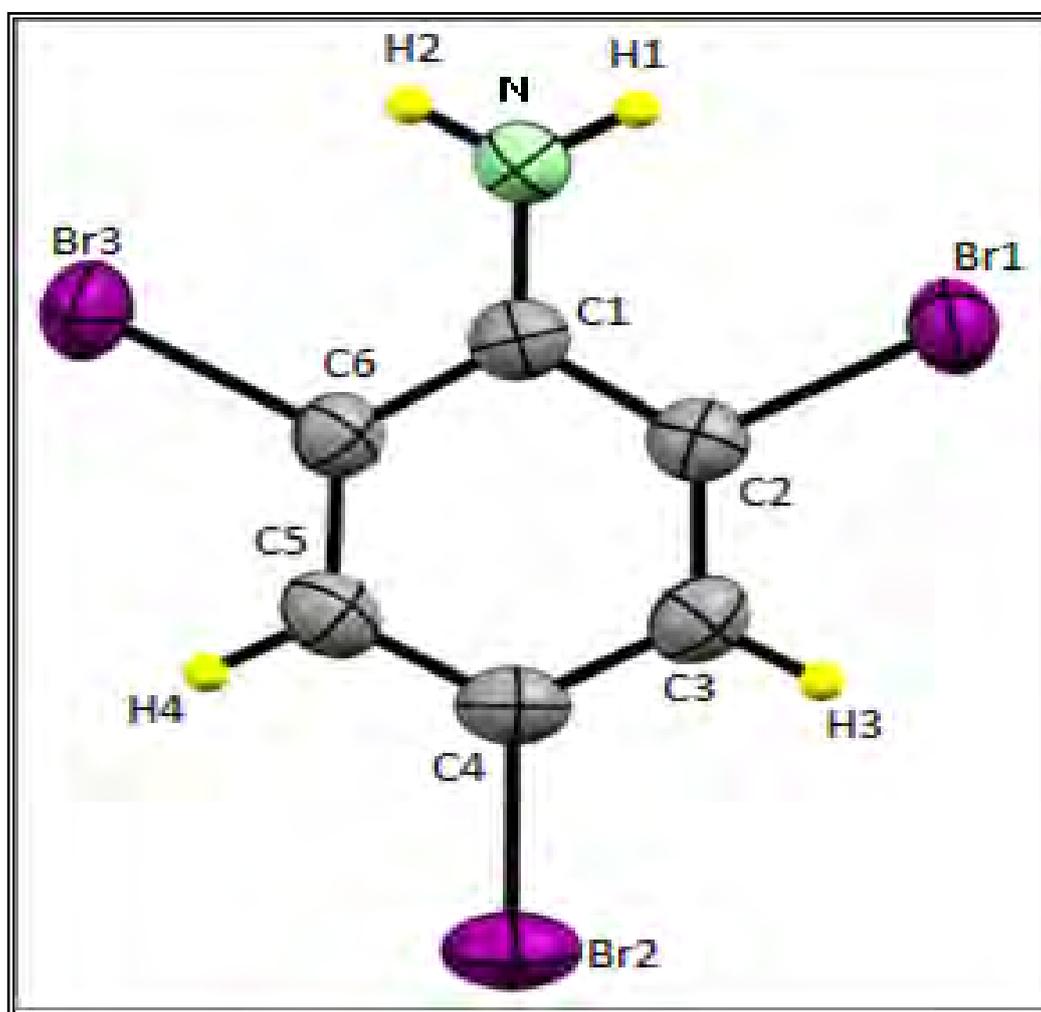


Figure -2- vue en Perspective de la Molécule 1 : $C_6H_4NBr_3$.
a l'aide du programme " OTRTEP3 "

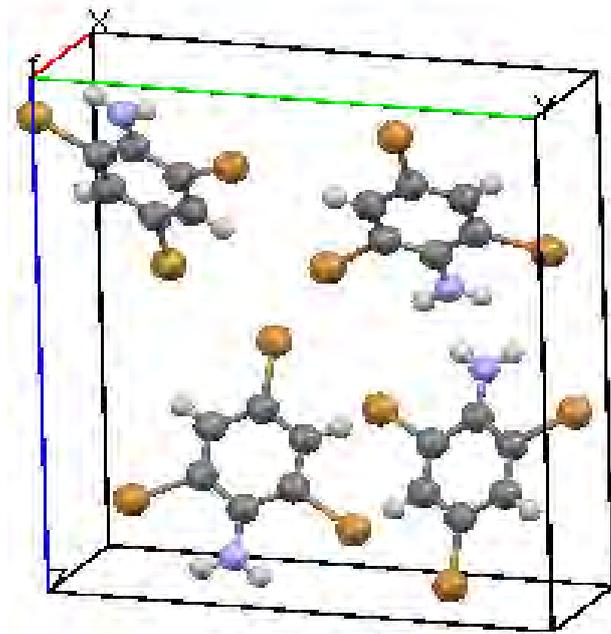


Figure -3- Vue en Perspective de la Molécule 2 : $C_6H_4NBr_3$.

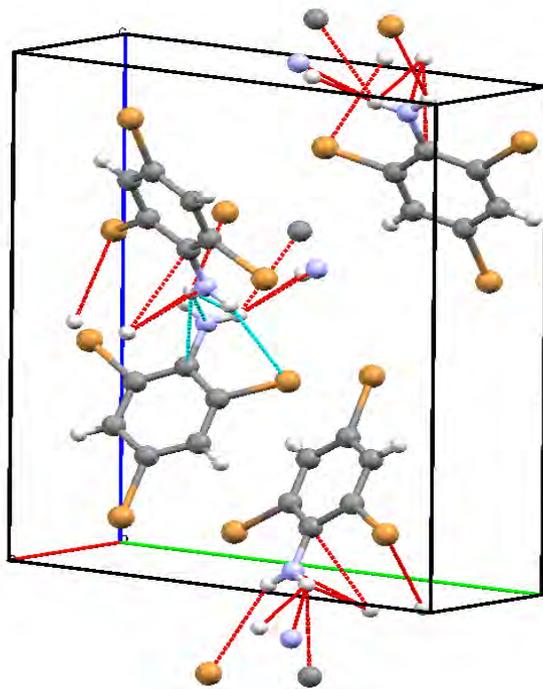


Figure - 4- Vue en Perspective de la maille avec les interactions interatomiques.

La dimérisation est assurée par des liaisons de van der Waals de nature électrostatique (Keesom, Debye, London...) et des liaisons hydrogène intramoléculaires.

L'enchaînement moléculaire est assuré par des liaisons hydrogène et des interactions de type van der Waals intermoléculaires de nature électrostatique (Keesom, Debye, London...).

Liaison hydrogène :

La liaison hydrogène est la plus intense des forces intermoléculaires : en effet, l'atome d'hydrogène étant très petit, il peut s'approcher tout près d'une autre molécule. Elle résulte d'une interaction entre : un atome d'hydrogène H lié à un atome électronégatif A et un atome électronégatif B porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons π polarisables :

Alors la liaison hydrogène existe quand 'un atome hydrogène lié à un atome électronégatif se trouve en interaction avec un atome électronégatif selon le schéma : $X...H...X$ avec $X= O, F, N$
La liaison hydrogène fait que la séquence $X.....H.....X$ est linéaire.

L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de **20-30 KJ**, cette énergie faible au regard des énergies de liaisons ordinaires, est à l'origine de phénomène de stabilisation.

Comme les liaisons de valences, la liaison hydrogène est directionnelle, elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associé. Par exemple dans l'eau les 3 atomes O, H et O de la liaison $O....H....O$ sont alignés, cette propriété permet d'avoir des architectures très bien définies.

L'énergie de formation de la liaison hydrogène est de l'ordre des énergies mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (27° Celsius).aussi de telles liaisons peuvent-elles se tordre, se rompre, en se restaurer à cette la température.

En fin La liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie, cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux^[80]

Les liaisons hydrogènes présentes dans notre molécule sont mentionnées dans la figure suivante :

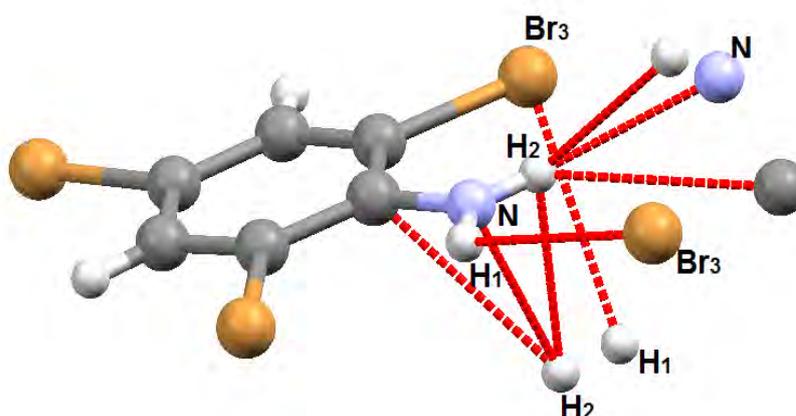


Tableau -4- : Liaisons hydrogène de la molécule

D	H	A	D - H	H...A	D...A	D - H...A symm(A)
N	H0A	Br3	0.8600	2.6500	3.0789	112.00
N	H0B	Br1	0.8600	2.6500	3.0846	112.00
N	H0B	N	0.8600	2.3800	3.1314	146.00

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur les plans (bc) , (ac) et (ab) , montre que les molécules s'enroulent autour des axes hélicoïdaux 2_1 , formant des chaînes en zigzag qui se développent périodiquement le long des axes.

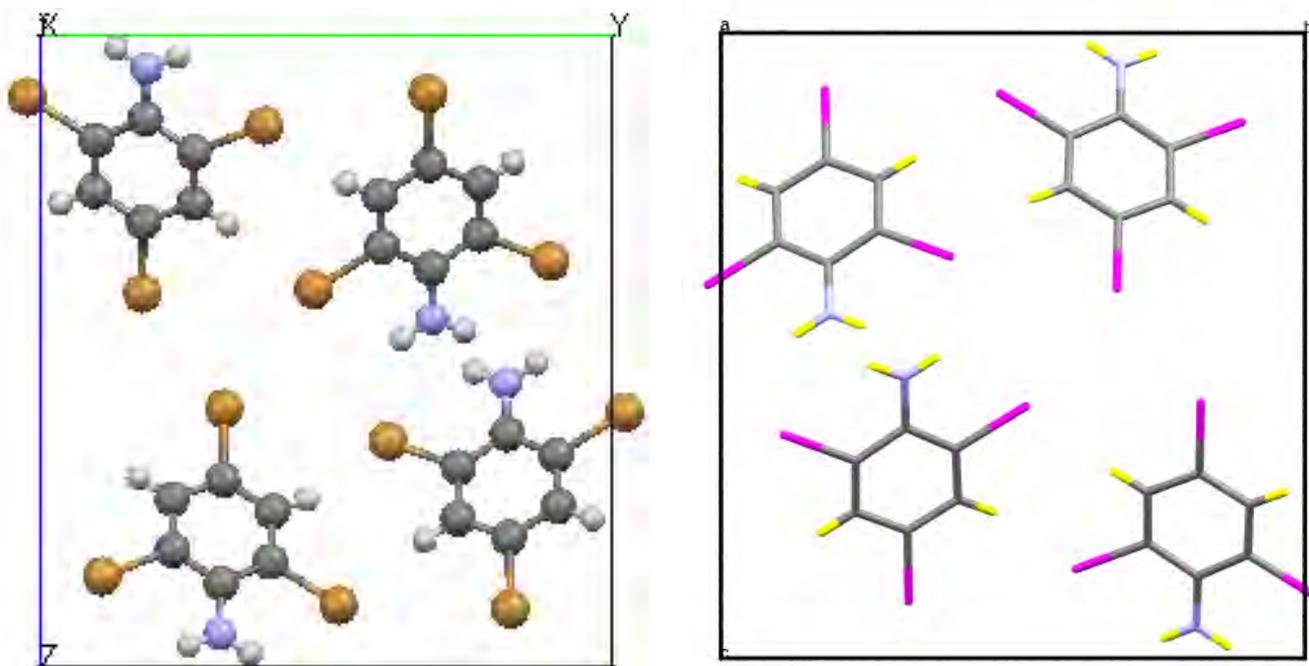


Figure 6. Projection de la structure sur le plan (bc) .

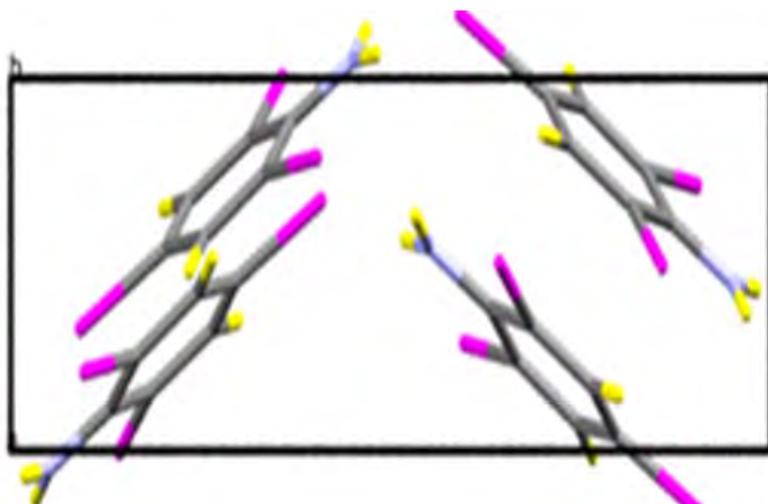


Figure 7. Projection de la structure sur le plan (ac) .

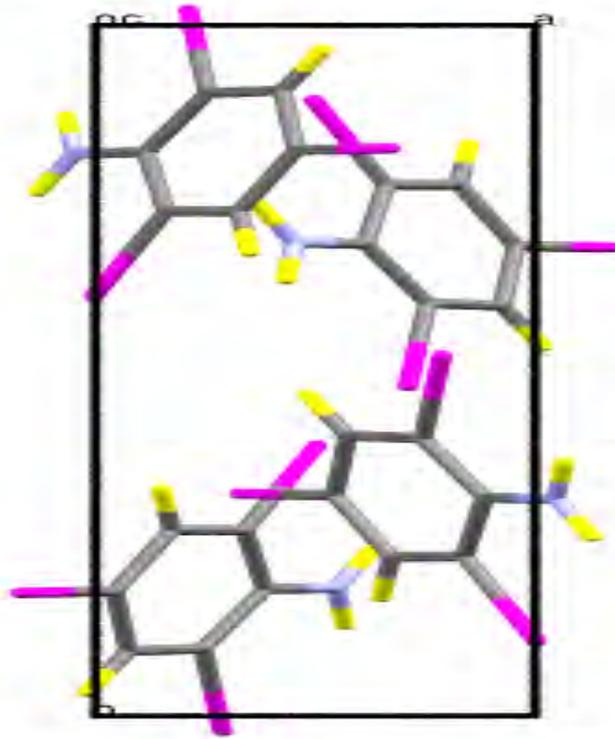


Figure 8. Projection de la structure sur le plan (a b).

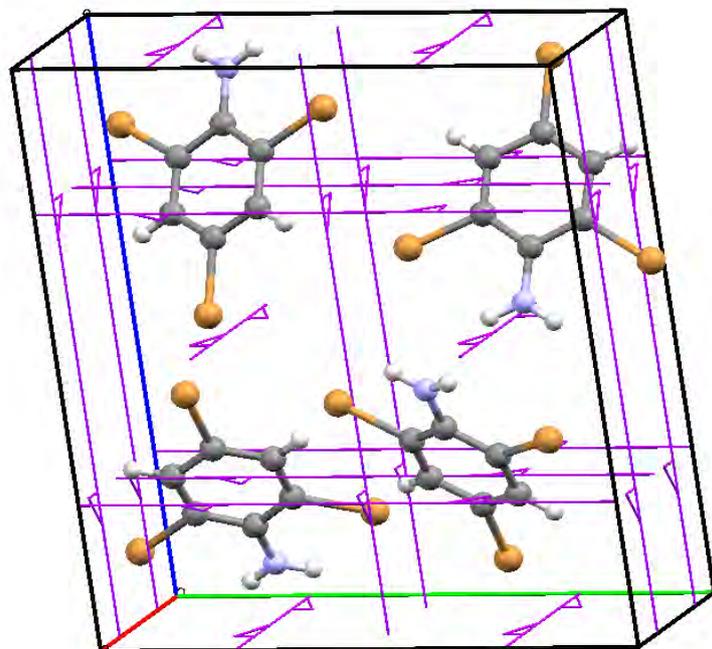


Figure 9. Vue en Perspective de la maille avec les éléments de symétrie.

5. Description de la structure et discussion.

La structure moléculaire de molécule considérée de formule brute $C_6H_4NBr_3$ montre que les distances C-C au sein du cycle benzénique varient autour d'une valeur moyenne de 1.381 Å.

La distance C-H égale à 0.9300 Å pour les deux carbones C3, C5.

La distance N-H est stable pour les deux hydrogènes H₁, H₂ et égale à 0.8600 Å.

Les distances C-Br varient autour d'une valeur moyenne de 1.9000 Å,

Les valeurs des distances entre les différents atomes de notre molécule sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 5. Distances inter atomiques. (Å)

Atomes	Distances
Br1-C6	1.8978
Br2 -C4	1.8951
Br3-C2	1.9115
N -C	1.3659
N -H0B	0.8600
N -H0A	0.8600
C1 - C6	1.4023
C1 -C2	1.3892
C2 -C3	1.3912
C3 -C4	1.3808
C4 -C5	1.3917
C5-C6	1.3857
C3-H3	0.9300
C5 -H5	0.9300

Les angles formés par les différents atomes de carbones C- C- C du cycle aromatique varient autour de la valeur moyenne de 120°. Et la valeur des angles formés entre les carbones du cycle aromatique et les différentes atomes d'hydrogènes (C6--C5-- H5), (C4 --C5--H5), (C4 --C3--H3), (C2 -- C3 -- H3) est stable et égale à 121.00°.

L'atome d'azote forme avec les atomes d'hydrogène un angle sa valeur égale à 121.00°. La valeur d'angle entre l'atome d'azote et l'atome de carbone C1 avec les deux atomes d'hydrogène H1et H2 est la même égale à de 120°.

Les valeurs des angles entre les différents atomes sont rassemblées dans le tableau suivant :

Angles de liaisons (en degrés)

C1 -- N -- H0B	120.00
H0A -- N -- H0B	120.00
C1-- N -- H0A	120.00
C2 -- C1 -- C6	114.64
N -- C1 -- C6	122.08
N -- C1 --C2	123.23
Br3 -- C2 -- C1	117.81
Br3 -- C2 -- C3	117.71
C1 -- C2 -- C3	124.48
C2 -- C3 -- C4	117.80
C3 -- C4 -- C5	121.13
Br2 -- C4 -- C3	119.73
Br2 -- C4 -- C5	119.11
C4-- C5 -- C6	118.38
Br1 -- C6 -- C1	118.83
Br1 -- C6 -- C5	117.63
C1 -- C6 -- C5	123.54
C2 -- C3 -- H3	121.00
C4 -- C3 -- H3	121.00
C4 -- C5 -- H5	121.00
C6 -- C5 -- H5	121.00

Anisotropic displacement parameters (A²) for N.

Atomes	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Br1	0.0570	0.0389	0.0576	0.0000	0.0010	0.0081
Br2	0.0597	0.0831	0.0405	0.0071	-0.0080	-0.0080
Br3	0.0735	0.0375	0.0627	-0.0056	-0.0066	-0.0007
N	0.0500	0.0404	0.0435	0.0018	-0.0026	0.0013
C1	0.0354	0.0424	0.0376	0.0003	0.0048	-0.0036
C2	0.0421	0.0381	0.0416	0.0013	0.0035	-0.0057
C3	0.0424	0.0471	0.0446	0.0089	0.0013	-0.0025
C4	0.0375	0.0547	0.0371	0.0065	-0.0014	-0.0071
C5	0.0459	0.0452	0.0453	-0.0004	0.0051	-0.0075
C6	0.0375	0.0446	0.0387	0.0033	0.0049	-0.0032

Tableau 13. Coordonnées atomiques

Atomes	x	y	z	U (eq) [Ang ²]
Br1	-0.00385	0.39184	0.14270	0.0512
Br2	0.67181	0.17822	0.40857	0.0611
Br3	0.21159	-0.02194	0.09713	0.0579
N	-0.04710	0.18584	0.05136	0.0446
C1	0.11464	0.18350	0.13151	0.0385
C2	0.25490	0.09806	0.16563	0.0406
C3	0.42609	0.09391	0.24608	0.0447
C4	0.45750	0.18050	0.29569	0.0431
C5	0.32630	0.26934	0.26557	0.0455
C6	0.16150	0.26901	0.18435	0.0403

Conclusion.

Notre molécule en l'occurrence 2,4,6-Tribromoaniline ($C_6H_4NBr_3$) est une amine aromatique se compose d'un cycle aromatique, un groupement NH_2 et trois atomes de brome en positions 2,4,6.

En effet la résolution DRX de notre structure recristallisée dans l'**éthanol** montre que cette molécule de formule brute ($C_6H_4NBr_3$) se cristallise dans le groupe d'espace : **P 2₁2₁2₁** du système orthorhombique avec les paramètres : $a=4.264 \text{ \AA}$; $b=13.450 \text{ \AA}$; $c=14.705 \text{ \AA}$; $\alpha=90.00^\circ$; $\beta=9.00^\circ$; $\gamma=90.00^\circ$; Z (nombre de motif par maille) = 4.

La résolution de la structure $C_6H_4NBr_3$ 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 a donné des valeurs finales de reliabilité ainsi que l'estimé de la variance (G.O.F) suivantes :

$$\omega R_2 = 0.1282 \quad R_1 = 0.0501 \quad G.O.F = 1.087$$

La structure moléculaire de molécule considérée de formule brute $C_6H_4NBr_3$ montre que les distances C-C au sein du cycle benzénique varient autour d'une valeur moyenne de 1.381 \AA , et les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120° .

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur les plans (*bc*), (*ac*) et (*ab*), montre que les molécules s'enroulent autour des axes hélicoïdaux 2_1 , formant des chaînes en zigzag qui se développent périodiquement le long des axes.

7. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE $C_{16}H_{12}N_2O$.

7.1. Synthèse.

Le composé $C_{16}H_{12}N_2O$ (1-phenylazo-2-naphtol) a été préparé sous forme de poudre de couleur rouge par la méthode de synthèse classique de colorants azoïques (réaction de diazotation d'aniline suivie d'une copulation sur le β -naphtol). Par recristallisation dans l'**éthanol**, des cristaux ont été obtenus et isolés sous forme d'aiguilles de couleur rougeâtre, stables à l'air.

7.2. Etude cristallographique.

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel (CCD) au laboratoire L.C.S.I.M, UMR – CNRS de l'Université de Rennes grâce à la collaboration de Monsieur L. Ouahab.

Le **tableau 1** rassemble les valeurs de ces paramètres ainsi que certaines caractéristiques physiques.

Tableau 1 : Données cristallographiques.

Formule	$C_{32}H_{24}N_4O_2$
Poids moléculaire (g/mol)	496.55
Dimension de la maille	$a = 5.8279(2)$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 17.5554(6)$ $\beta = 92.0279(10)^\circ$ $c = 24.9321(10)$ $\gamma = 90.00^\circ$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P_{2_1/c}$
Volume (\AA^3)	2549.23 (16)
Z : nombre de motif par maille	4
Densité calculée (g/cm^3)	1.294
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.083

7.3. Enregistrement et traitement des intensités diffractées

L'enregistrement des intensités diffractées a été mesuré selon les conditions décrites dans le **tableau 2**.

Tableau 2. Conditions d'enregistrement.

Température	293(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement λ -Mo	0.71073 (Å)
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω -2 θ
Limite en θ (°)	2.00 à 25.04
Limite de l'enregistrement	$-6 \leq h \leq +6$ $-20 \leq k \leq +20$ $-28 \leq l \leq +29$
Réflexions collectées	14925

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.

7.4. Détermination et affinement de la structure.

Les 14925 réflexions collectées et corrigées du facteur Lorentz-polarisation à l'aide du programme SCALPACK, sont réduites en 4489 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé $C_{16}H_{12}N_2O$ qui s'est recristallisé avec formation de dimères de formule $C_{32}H_{24}N_4O_2$.

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. A l'aide d'un programme de moindre carrés SHELXL-97, l'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope donne aux facteurs de reliabilité pondéré ωR_2 la valeur de 0.2086 et non pondéré R_1 la valeur de 0.1221.

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) suivantes :

$$\omega R_2 = 0.1661 \quad R_1 = 0.0620 \quad G.O.F = 0.992 .$$

Afin de vérifier que tout les atomes ont été placés, une fourrier différence finale a été établie et aucun pic de densité électronique supérieur à $1e/\text{Å}^3$ n'est apparu (**Tableau 3**).

Tableau 3. Fourier finale.

	x	y	z	e/Å ³
Q1	-0.1584	0.3409	0.2527	0.54
Q2	1.2742	0.1382	-0.1581	0.16
Q3	0.4202	0.2590	0.0353	0.16
Q4	0.3799	0.2449	0.0224	0.15
Q5	-0.1765	0.5516	0.1288	0.15
Q6	-0.7984	0.3402	0.1175	0.14
Q7	0.4776	0.4354	0.3398	0.14
Q8	-0.1662	0.1964	0.1087	0.14
Q9	-0.6265	0.3981	0.1364	0.14
Q10	-0.1740	0.1645	0.1285	0.13
Q11	0.1335	0.3552	0.3279	0.13
Q12	-0.2378	0.1994	0.1441	0.13
Q13	-0.1444	0.2603	0.1138	0.13
Q14	0.3888	0.4159	0.3330	0.13
Q15	0.2666	0.2200	0.0195	0.12
Q16	0.2539	0.0237	0.0107	0.12
Q17	-0.7021	0.4664	0.1035	0.12
Q18	0.5000	0.0000	0.0000	0.12
Q19	1.1989	0.0817	-0.1331	0.12
Q20	0.0435	0.5566	0.1789	0.12

Le **tableau 4** présente les coordonnées fractionnaires de tous les atomes de la molécule ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique avec les écarts-types entre parenthèses, les distances intra-atomiques et les angles de liaisons sont présentés dans les **tableaux 5 et 6** respectivement.

La numérotation des atomes correspond à celle de la **figure 2**, vue en perspective de la molécule dessinées à l'aide du programme ORTEP3 SOUS WINDOWS.

Tableau 4. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
N(1)	4714(3)	1985(1)	100(1)	63(1)
N(2)	3455(4)	1385(2)	178(1)	64(1)
O(1)	5822(3)	641(1)	-492(1)	83(1)
C(1)	6453(4)	1931(2)	-238(1)	60(1)
C(2)	7003(5)	1254(2)	-532(1)	68(1)
C(3)	8948(5)	1274(2)	-876(1)	73(1)
C(4)	10251(5)	1904(2)	-906(1)	72(1)
C(5)	9787(5)	2585(2)	-612(1)	67(1)
C(6)	7860(4)	2612(2)	-285(1)	63(1)
C(7)	7424(6)	3279(2)	3(1)	75(1)
C(8)	8854(6)	3888(2)	-29(2)	89(1)
C(9)	10780(7)	3863(2)	-340(2)	95(1)
C(10)	11223(6)	3228(2)	-631(2)	84(1)
C(11)	1631(4)	1444(2)	530(1)	62(1)
C(12)	250(5)	810(2)	594(1)	70(1)
C(13)	-1604(5)	850(2)	923(2)	80(1)
C(14)	-2069(5)	1510(2)	1185(2)	80(1)
C(15)	-673(6)	2145(2)	1127(2)	83(1)
C(16)	1160(5)	2116(2)	798(1)	73(1)

Coordonnées atomiques d'hydrogène ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(2N)	3860(5)	910(18)	-18(13)	77(9)
H(3)	9310(5)	776(18)	-1103(14)	87(9)
H(4)	11630(5)	1902(17)	-1145(14)	86(9)
H(7)	6100(5)	3314(16)	191(14)	78(9)
H(8)	8600(5)	4350(2)	173(16)	105(12)

H(9)	11760(5)	4271(19)	-349(15)	89(10)
H(10)	12690(5)	3189(16)	-882(14)	84(9)
H(12)	670(4)	325(15)	410(12)	58(7)

Tableau 5. Distances inter atomiques (Å) dans le composé C₁₆H₁₂N₂O.

N(1)-N(2)	1.301(3)
N(1)-C(1)	1.344(3)
N(2)-C(11)	1.406(4)
O(1)-C(2)	1.283(3)
C(1)-C(2)	1.439(4)
C(1)-C(6)	1.457(4)
C(2)-C(3)	1.446(4)
C(3)-C(4)	1.344(4)
C(4)-C(5)	1.434(4)
C(5)-C(10)	1.406(4)
C(5)-C(6)	1.412(4)
C(6)-C(7)	1.401(4)
C(7)-C(8)	1.360(5)
C(8)-C(9)	1.388(5)
C(9)-C(10)	1.359(5)
C(11)-C(12)	1.385(4)
C(11)-C(16)	1.386(4)
C(12)-C(13)	1.382(5)
C(13)-C(14)	1.362(5)
C(14)-C(15)	1.390(5)
C(15)-C(16)	1.371(4)

Tableau 6. Angles de liaisons (en degrés) dans le composé C₁₆H₁₂N₂O.

N(2)-N(1)-C(1)	118.7(2)
N(1)-N(2)-C(11)	118.5(2)
N(1)-C(1)-C(2)	124.3(3)
N(1)-C(1)-C(6)	115.6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	120.1(3)
O(1)-C(2)-C(1)	121.5(3)
O(1)-C(2)-C(3)	120.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.3(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)	122.7(3)
C(10)-C(5)-C(6)	118.5(3)
C(10)-C(5)-C(4)	122.0(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.5(3)
C(7)-C(6)-C(5)	119.1(3)
C(7)-C(6)-C(1)	122.1(3)
C(5)-C(6)-C(1)	118.7(3)
C(8)-C(7)-C(6)	120.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)	121.1(4)
C(10)-C(9)-C(8)	119.8(4)
C(9)-C(10)-C(5)	121.1(3)
C(12)-C(11)-C(16)	120.2(3)
C(12)-C(11)-N(2)	117.9(3)
C(16)-C(11)-N(2)	121.9(3)
C(13)-C(12)-C(11)	119.8(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.1(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.3(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.2(4)
C(15)-C(16)-C(11)	119.4(3)

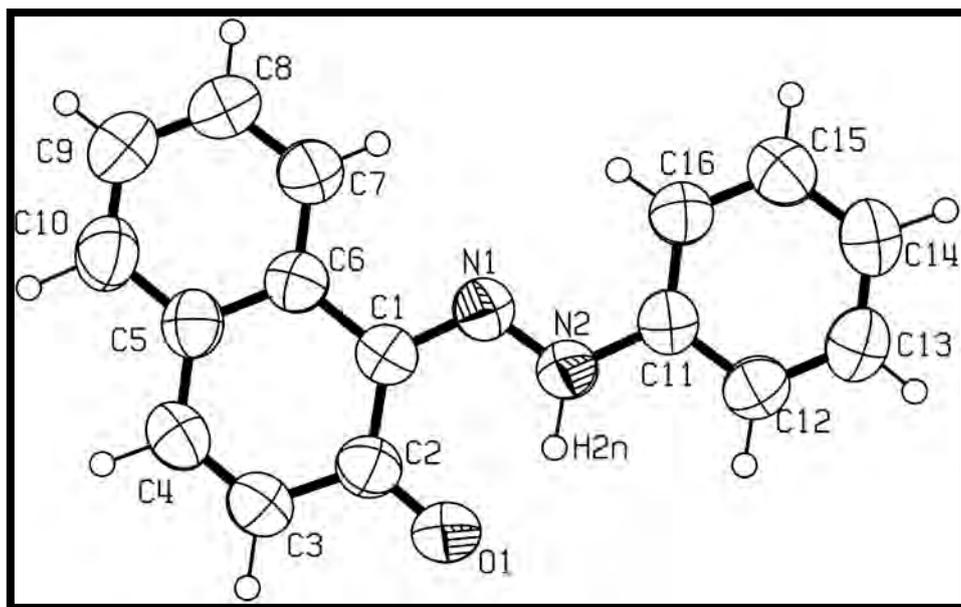


Figure -2- *Vue en Perspective de la Molécule 1 : C₁₆H₁₂N₂O.*

Le dimère C₃₂H₂₄N₄O₂ est une unité asymétrique formée par deux molécules (molécule 1 et molécule 2) de formule : C₁₆H₁₂N₂O, reliées par des interactions interatomiques selon la symétrie $(-x, 1/2 + y, 1/2 - z)$ (Figure 3).

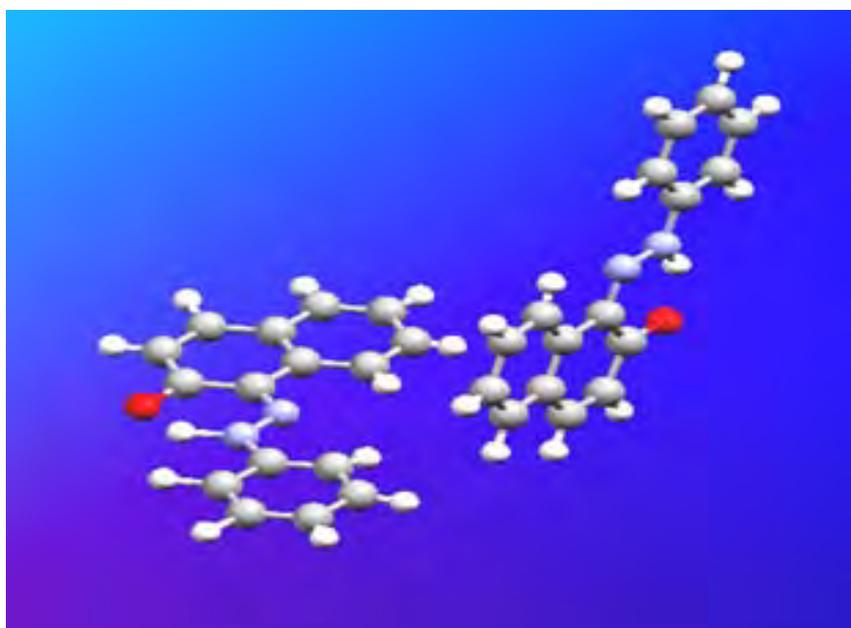


Figure 3. *Vue en Perspective de la structure dimère C₃₂H₂₄N₄O₂.*

La dimérisation est assurée par des liaisons de van der Waals de nature électrostatique (Keesom, Debye, London...) et des liaisons hydrogène intramoléculaires.

La représentation en perspective du contenu de la maille (**figure 4**), montre la disposition dans l'espace des molécules.

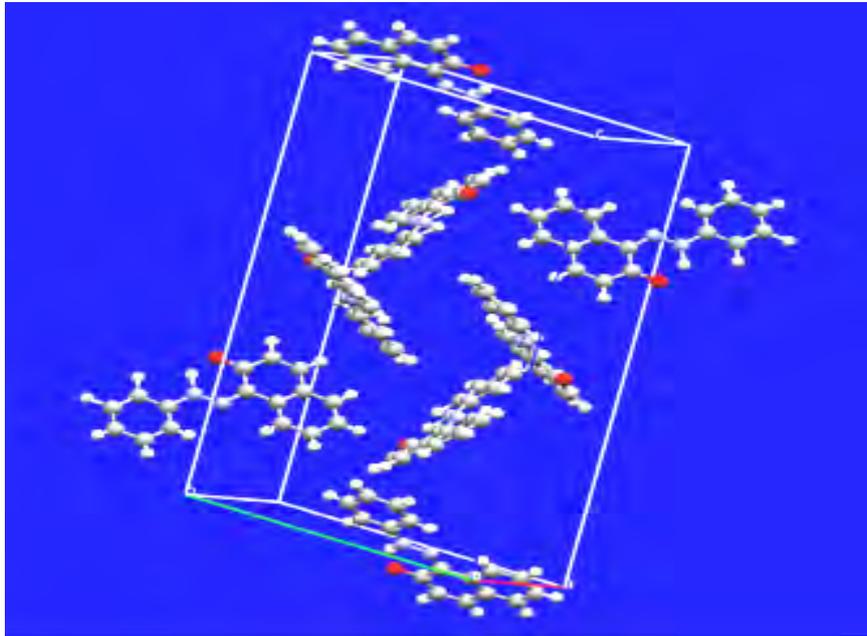


Figure 4. Vue en Perspective de la maille.

L'enchaînement moléculaire est assuré par des liaisons hydrogène et des interactions de type van der Waals intermoléculaires de nature électrostatique (Keesom, Debye, London...).

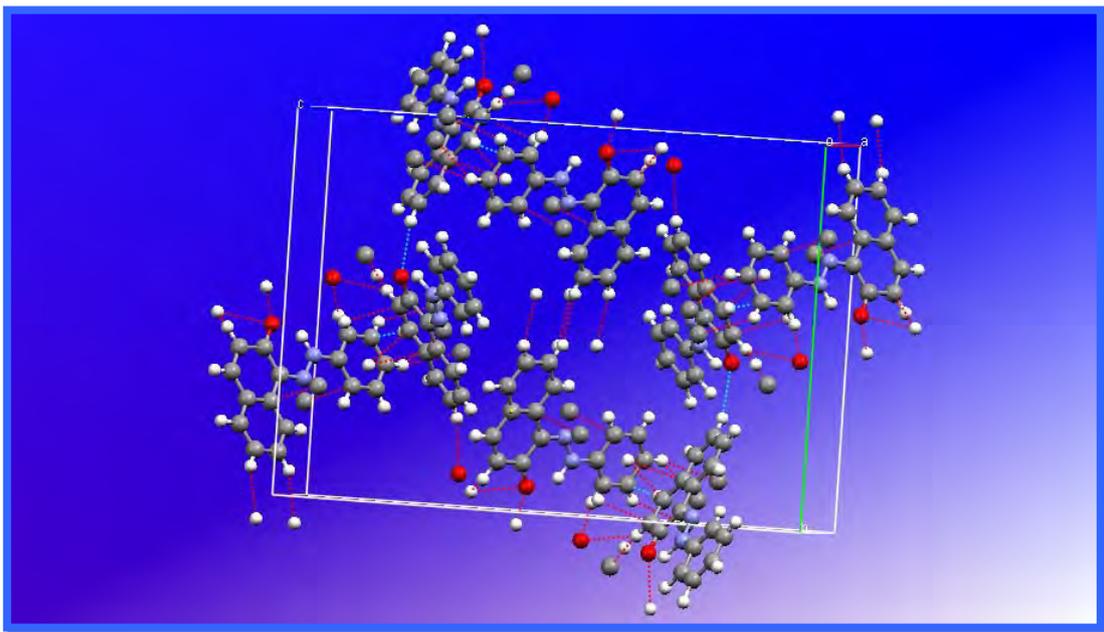


Figure 5. Vue en Perspective de la maille avec les interactions interatomiques.

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur les plans (bc) , (ac) et (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 des axes.

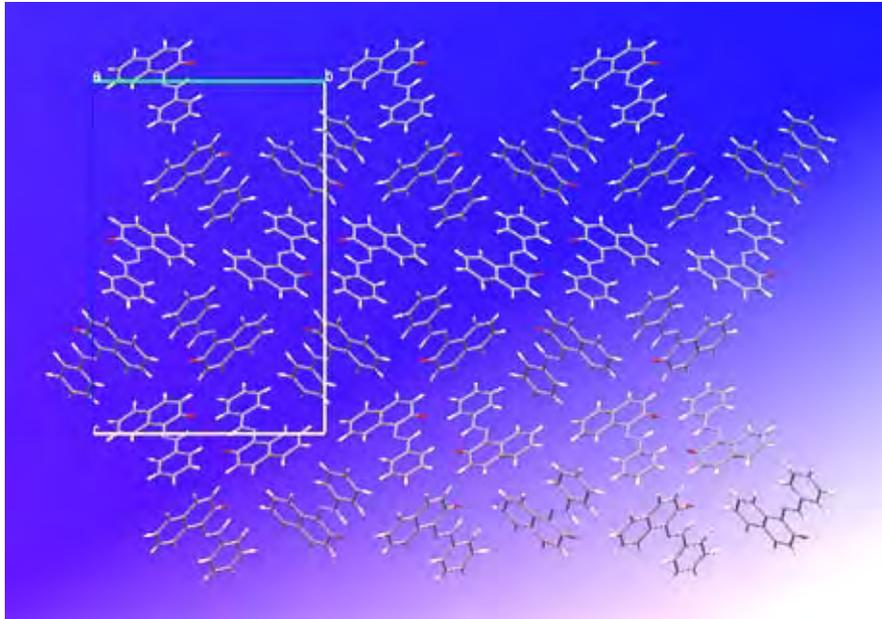


Figure 6. Projection de la structure sur le plan (bc) .

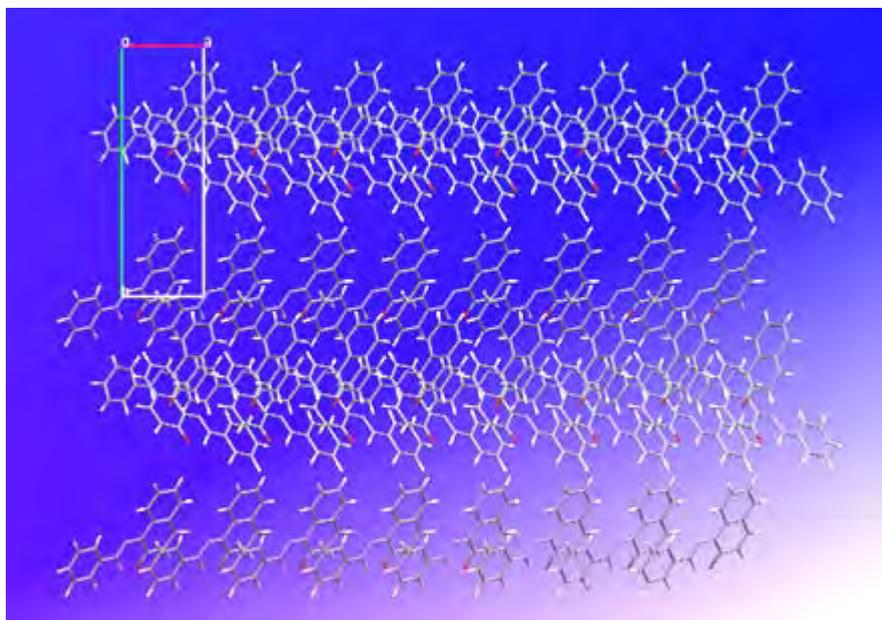


Figure 7. Projection de la structure sur le plan (ab) .

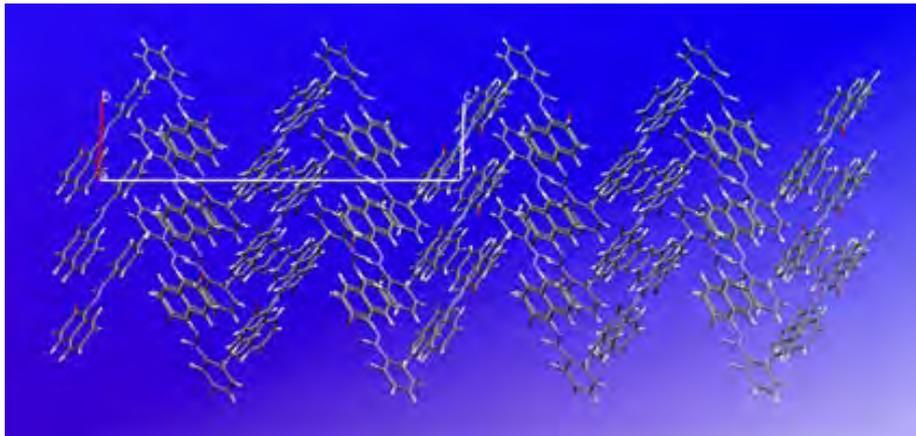


Figure 8. Projection de la structure sur le plan (ac).

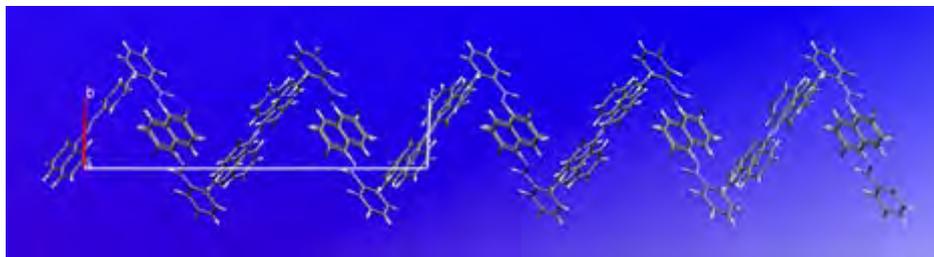


Figure 9. Projection de la structure sur le plan (ac) montrant le développement périodique le long de l'axe c.

7.5. Description de la structure et discussion.

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.

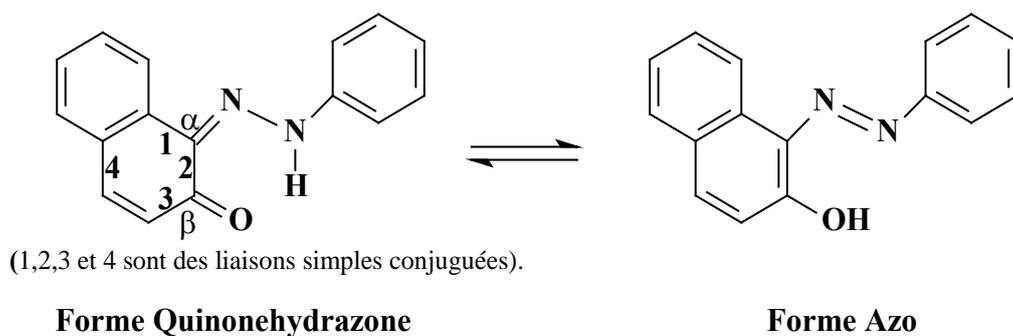
L'autre atome d'azote du chromophore N=N se fixe en position α au noyau naphthalénique.

Les distances C- C au sein du cycle benzénique varient autour d'une valeur moyenne de 1.379 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 précédentes ne sont pas très loin de celles trouvées dans le deuxième cycle du β -naphtol qui sont respectivement de 1.387 Å et 119.983° puis de 1.387 Å et 120°.

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.

Ces distances caractérisent la forme quinonehydrazone qui laisse en effet apparaître des liaisons « σ » C-C intervenant conjuguées avec le cycle de β -naphtol en créant une résonance qui permet l'équilibre avec la forme azo comme le montre le schéma suivant :



Conclusion.

L'étude cristallographique montre et confirme que la forme la plus stable est sous une configuration trans et que l'équilibre potentiel existant entre la forme azo et hydrazo est plutôt déplacé vers la forme hydrazo sous laquelle notre composé est cristallisé.

En effet la résolution DRX de notre structure recristallisée dans l'**éthanol** cristallise dans le groupe d'espace $P_{2_1/c}$ du système monoclinique avec les paramètres :

$a=5.8279(2)$ Å ; $b=17.5554(6)$ Å ; $c=24.9321(10)$ Å ; $\alpha=90.00^\circ$; $\beta=92.0279(10)^\circ$; $\gamma=90.00^\circ$;
 Z (nombre de motif par maille) = 4.

Conclusion générale.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'articule autour de la synthèse de quelques colorants azoïques et l'étude de leurs caractérisations spectrométriques suivi d'une détermination structurale par diffraction RX.

En premier lieu nous avons développé un aperçu bibliographique sur les colorants : historique, généralités, classification et application ensuite nous avons présenté les propriétés physico-chimiques des colorants azoïques en particulier et leur mode d'obtention en utilisant la réaction de diazotation- copulation.

Ensuite, nous nous sommes intéressés sur le plan expérimental aux stratégies de synthèse de quelques structures azoïques axées sur la méthode de diazotation, suivie d'une copulation diazoïque, six dérivés ont été obtenus en utilisant la copulation avec le β -Naphthol et trois autres en utilisant la copulation avec les arylamines primaires. Ensuite une analyse caractéristique des structures obtenues était effectuée par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN¹³C, RMN¹H,.....

Deux structures ont été choisies dans l'état monocristallin pour réaliser une détermination structurale commentée par diffraction RX, en utilisant le SHELX.

La résolution DRX de structure (**C₆H₄NBr₃**) recristallisée dans l'**éthanol** montre que notre molécule cristallise dans le groupe d'espace **P 2₁2₁2₁** du système orthorhombique avec les paramètres : a=4.264 Å ; b=13.450 Å; c=14.705 Å; $\alpha=90.00^\circ$; $\beta=9.00^\circ$; $\gamma=90.00^\circ$; Z (nombre de motif par maille) = 4.

La résolution DRX de la structure (**C₁₆H₁₂N₂**) recristallisée dans l'**éthanol** montre que notre molécule cristallise dans le groupe d'espace **P₂/c** du système monoclinique avec les paramètres : a=5.8279(2)Å ; b=17.5554(6)Å; c=24.9321(10)Å; $\alpha=90.00^\circ$; $\beta=92.0279(10)^\circ$; $\gamma=90.00^\circ$; Z (nombre de motif par maille) = 4.

On a aussi démontré qu'il existe deux formes tautomères en équilibre azo et hydrazo. et que la molécule n'est pas plane à cause de l'interaction entre l'atome d'hydrogène, lié à l'atome d'azote et l'atome d'oxygène.

Bibliographie.

- [1] : Historique des colorants, consulté le 16/12/2003. Disponible sur :
<http://membres.lycos.fr/pmdcolorants/historique%20des%20colorants.htm>
- [2] : <http://www.dotapea.com/> "site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations".
- [3] : ESPCI, 25 juin 2008 /De la molécule au médicament un panorama de la chimie contemporaine
- [4] : Historique des colorants, consulté le 16/12/2003. Disponible sur :
<http://membres.lycos.fr/pmdcolorants/historique%20des%20colorants.htm>
- [5] : Yahoo ! Encyclopédie, *Les colorants*, consulté le 09/01/2004. Disponible sur :
fr.encyclopedia.yahoo.com/articles/do/do_4228_p0.html
- [6] : <http://www.dotapea.com/>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations.
- [7] : J. AUMONT, **Introduction à la couleur** : des discours aux images, Paris, Armand Colin, 1994. M. BRUSATIN, *Histoire des couleurs*, Paris, Flammarion, 1986.
- [8] : C.-A. BEERLI, **Poétique et Société des couleurs**. Essai sur la vie des couleurs entre elles et dans l'histoire, Genève, Georg, 1993.
- [9] : M. Capon, C. Valette et V. Courilleau, « **Chimie des couleurs et des odeurs** », Ed. Cultures et Techniques,
- [10] : Disponible en version électronique à l'Embarcadère du Savoir, à l'exposition «**La science fait parler l'art**» Université de Liège-Institut Zoologique E-mail : eds@ulg.ac.be Site web : www.embarcaderedusavoir.be
- [11] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine :
<http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL :
<http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.
- [12] : K. Venkataraman, « **The Chemistry of Synthetic Dyes** », 1952 et 1971, Academic Press, New York, vol.1.
- [13] : K. Venkataraman, «**The Chemistry of Synthetic Dyes** », 1952 et 1971, Academic Press, New York, vol.2 et 4.
- [14] : R. Perrin et J.P. Scharff, « **chimie industrielle** », 1997, Masson, Paris.
- [15] : C.N.R.S., **Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Age**. Teinture, peinture, enluminure, études historiques et physico-chimiques, colloque international du C.N.R.S. Département des Sciences de l'Homme et de la Société, Paris, C.N.R.S., 1990.

- [16] : <http://forum.camille.guerin.free.fr/groupe%20tpe%20ts/I.pdf>
(Généralités sur les colorants)
- [17] : <http://forum.camille.guerin.free.fr/groupe%20tpe%20ts/I.pdf>
(Généralités sur les colorants)
- [18] : H. Breuer, « **atlas de la chimie** », 2000, Librairie Générale Française.
- [19] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine :
<http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL :
<http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.
- [20] : M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas and T. M. Gregory, J. Chem. Phys., 1952, 21, .331.
- [21] : M.L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas and T. M. Gregory, J. Chem. Phys., 1952, 21, p.331
- [22] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine :
<http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL :
<http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.
- [23] : J.-A. Ghautier, J.-G. Kiger et F. Pellerin, « **Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire** ». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, **1964**
- [24] : Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., **1948**, p. 1441.
- [25] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine :
<http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL :
<http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.
- [26] : K. Maclaren, « **The Colour Science of Dyes and Pigments** », Adam Hilger Ltd., Boston, **1985**..
- [27] : M. Hedayatullah, « **Les Colorants Synthétiques** », 1976, P.U.F, p. 97.
- [28] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine :
<http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL :
<http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.
- [29] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine
<http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL :
<http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.
- [30] : K. Maclaren, « **The Colour Science of Dyes and Pigments** », Adam Hilger Ltd., Boston, **1985**..
- [31] : **Colour Index**, Vol. 4, 3rd Ed., The Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK, 1971.
- [32] : A. Kirmann, J. Cantacuzene et P. Duhamel, « **Chimie Organique : fonction simples** » **1975**, p.149, pp.165-168.

- [33]: H. Zollinger, « **Azo and Diazo Chemistry** », 1961, Wiley Interscience, New York;
- [34] : P. Grecias, « **Chimie Organique : cours et exercices d'application** », Technique et documentaire,
- [35] : A. Kirrmann, J. Cantacuzene et P. Duhamel, « **Chimie Organique : t.2 fonction simple**» 1975, p.149, pp.165-168.
- [36] : P. Grecias, « **Chimie Organique : cours et exercices d'application** », Technique et Documentaire, Lavoisier, p.358, pp.456-457.
- [37]: C.G. Swain, J.E. Sheats and K.G. Herbison, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 783.
- [38]: E.S. Lewis, L.D. Hartung and B.M. McKay, J. Am., Chem. Soc., 1969, 91,419.
- [39]:C.D. Ritchie and D.J. WRIGHT, J. Am., Chem. Soc., 1971, 93, 2429 ; C.D. Ritchie and P.O.I. Virtanen, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 2966.
- [40]: J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 2942 ; S.C. Dickerman, K. Weiss and A.K. Ingberman, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1904.
- [41]: T. Cohen, R.J. Lewarchik and J.Z. Tarino, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 783.
- [42]:A. Kirrmann, J. Cantacuzene et P. Duhamel, «**Chimie Organique: t.2 fonction simple**», 1975, p.149, pp.165-168.
- [43]:E.N. Abrahart, « **Dyes and their Intermediates** », 1976, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87 et, pp. 99-107.
- [44] :M. Hedayatullah, « **Les Colorants Synthétiques** », 1976, P.U.F, pp.64-66.
- [45]: Ullmann's, « **Encyclopedia of Industrial Chemistry** », Vol.A3, completely rev Ed., 1996, pp. 256-261.
- [46] : M. Hedayatullah, « **Les Colorants Synthétiques** », 1976, P.U.F, pp.95-97.
- [47]:E.N. Abrahart, « **Dyes and their Intermediates** », 1976, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87 et, pp. 99-107.
- [48] :M. Hedayatullah, « **Les Colorants Synthétiques** », P.U.F., 1976, p. 74.
- [49]: M. Hedayatullah, « **Les Colorants Synthétiques** », 1976, P.U.F, P.74.
- [50]: M. Hedayatullah, « **Les Colorants Synthétiques** », P.U.F., 1976, p. 71, 73, 74.
- [51]: E.N. Abrahart, « **Dyes and their Intermediates** », 1976, Ed., Edward Arnold, pp. 79- 87 et , pp. 99-107.
- [52] :M. Hedayatullah, « **Les Colorants Synthétiques** », 1976, P.U.F, pp.75.
- [53] : M. Hedayatullah, **Oxydation des amines aromatiques primaires**, Bull. Soc.Chem. fr. 1972, p. 2957-2974.
- [54]: H. Zollinger, « **Azo and diazo chemistry, Aliphatic and aromatic compounds**», 1961, Interscience, New York.

- [55]: P.F. Gordon and P. Gregory, « **Organic Chemistry in Colour** », **1983**, Springer-Verlag Berlin, pp.96-115.
- [56]: T. Zincke and H. Lindner, *Ann. Chem. Phys.*, **1884**, 17, 3026.
- [57]: P.F. Gordon and P. Gregory, « **Organic Chemistry in Colour** », **1983**, Springer Verlag, Berlin, pp.104-108.
- [58]: Siège social Avenue Guy de Collongue – 69134 ÉCULLY CEDEX COFRAC :
COMité FRançais d'Accréditation
- [59] : M. Ravaille, « **Chimie Générale** », **1968**, Ed., Baillière, Paris,
- [60] : M. Hedayatullah, « **Les Colorants Synthétiques** », 1976, P.U.F.
- [61] : M^f et M^{me} BOUMOUD : **travaux pratiques** de chimie 3 (deuxième année LMD, Opération Unitaires en synthèse organique) Département de Chimie. 2008-2009.
- [62] : Solvant - Wikipédia.mht
- [63] : L. Duberthet, « **Le Soleil et la Peau, Pour la Science** », **1996**, pp. 44-50.
- [64] : G. Socrates, « **Infrared characteristic group frequency** », **1980**, Ed., Wiley Interscience, P. 17, 73.
- [65]: Luypaert, J.; Zhang, M.H. & Massart, D.L. (2003), vol. 478 (2), Elsevier, le pp 303-312
Luypaert, J; Zhang, M.H. & Massart, D.L. (2003), vol. 478(2), Elsevier, pp. 303-312
- [66] : Lau, W.S.(1999).Caractérisation infrarouge pour la microélectronique. Monde Scientifique. Lau, W.S.(1999).Infrared characterization for microelectronics.
- [67]: D.L.Pavia, G.M.Lampan, G.S.kriz, « **Introduction to spectroscopy** », Third ed.
- [68] : M.L. Martin and G.J. Martin, « **Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire**», 1971, Ed., A. Zoulay, 40.
- [69] : P. Grecias, « **Chimie Organique : cours et exercices d'application** », Technique et documentaire , Lavoisier , p.358 , pp.456-457.
- [70] : C. Ouahes, « **Chimie Organique** », **1988**, O.P.U, p. 296.
- [71]: G. Socrates, « **Infrared characteristic group frequency** », **1980**, Ed., Wiley Interscience, Pub, 17, 73.
- [72] : <http://www-crismat.ensicaen.fr/cristallo/4cmonocristal.html> (1 sur 4)
- [73]: XCAD4 _ CAD4 Data Reduction. K Harms and S. Wocadlo, University of Marburg, Marburg, Germany, **1995**.
- [74]: Phase Annealing in SHELXS - G.M. Sheldrick. Acta Crystallogr., Sect A **1990**, 46, pp. 467-473.
- [75] : J.Karle, H.Hauptman, Acta Cryst., **1950**, 3, p.181.

- [76]: G. M. Sheldrick, Phase Annealing in SHELXS , Acta Cryst., **1990**, Sect A 46, pp. 467-473.
- [77]: G. M. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Refinement (SHELXL93),**1993**, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany.
- [78]: Manuel de SHELX **1997**.
- [79]: Analyse structurale: du montage de Cristal à la publication. **Jean-claude daran**.
- [80]: L. Bendjeddou, « **mémoire de doctorats** », **2004**. Université Mentouri Constantine.



Annexe 1

Donnés

cristallographiques

ANNEXE 1.

Table 1. Crystal data and structure refinement for N.

Crystal Data

Formula	C6 H4 Br3 N		
Formula Weight	329.80		
Crystal System	Orthorhombic		
Space group	P212121 (No. 19)		
a, b, c [Angstrom]	4.264(1)	13.450(1)	14.705(1)
V [Ang**3]	843.3(2)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	2.598		
Mu(MoKa) [/mm]	14.273		
F(000)	608		
Crystal Size [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00		

Data Collection

Temperature (K)	*****		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	0.0, 0.0		
Dataset	999:-99 ; 999:-99 ; 999:-99		
Tot., Uniq. Data, R(int)	0,	0,	0.000
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	0		

Refinement

Nref, Npar	0, 0		
R, wR2, S	0.0000, 0.0000, 0.00		
w =			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	0.00, 0.00		

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement

Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: 1-import in P 21 21 21

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Br1	-0.00385	0.39184	0.14270	0.0512
Br2	0.67181	0.17822	0.40857	0.0611
Br3	0.21159	-0.02194	0.09713	0.0579
N	-0.04710	0.18584	0.05136	0.0446
C1	0.11464	0.18350	0.13151	0.0385
C2	0.25490	0.09806	0.16563	0.0406
C3	0.42609	0.09391	0.24608	0.0447
C4	0.45750	0.18050	0.29569	0.0431
C5	0.32630	0.26934	0.26557	0.0455
C6	0.16150	0.26901	0.18435	0.0403

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement

Parameters
for: 1-import in P 21 21 21

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
H0A	-0.06590	0.13264	0.01936	0.0800
H0B	-0.13014	0.24050	0.03289	0.0800
H3	0.51638	0.03478	0.26579	0.0800
H5	0.34869	0.32751	0.29913	0.0800

=====

The Temperature Factor has the Form of $\exp(-T)$ Where

$T = 8 * (\pi^2) * U * (\sin(\theta) / \lambda)^2$ for Isotropic Atoms

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters

for: 1-import in P 21 21 21

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Br1	0.0570	0.0389	0.0576	0	0.0010	0.0081
Br2	0.0597	0.0831	0.0405	0.0071	-0.0080	-0.0080
Br3	0.0735	0.0375	0.0627	-0.0056	-0.0066	-0.0007
N	0.0500	0.0404	0.0435	0.0018	-0.0026	0.0013
C1	0.0354	0.0424	0.0376	0.0003	0.0048	-0.0036
C2	0.0421	0.0381	0.0416	0.0013	0.0035	-0.0057
C3	0.0424	0.0471	0.0446	0.0089	0.0013	-0.0025
C4	0.0375	0.0547	0.0371	0.0065	-0.0014	-0.0071
C5	0.0459	0.0452	0.0453	-0.0004	0.0051	-0.0075
C6	0.0375	0.0446	0.0387	0.0033	0.0049	-0.0032

The Temperature Factor has the Form of $\exp(-T)$ Where

$T = 8 \cdot (\pi^2) \cdot U \cdot (\sin(\theta) / \lambda)^2$ for Isotropic Atoms

$T = 2 \cdot (\pi^2) \cdot \sum_{ij} (h(i) \cdot h(j) \cdot U(i,j) \cdot A^*(i) \cdot A^*(j))$, for

Anisotropic Atoms. $A^*(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and

$h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S5 - Bond Distances (Angstrom)

for: 1-import in P 21 21 21

Br1	-C6	1.8978	C1	-C2	1.3892
Br2	-C4	1.8951	C2	-C3	1.3912
Br3	-C2	1.9115	C3	-C4	1.3808
N	-C1	1.3659	C4	-C5	1.3917
N	-H0B	0.8600	C5	-C6	1.3857
N	-H0A	0.8600	C3	-H3	0.9300
C1	-C6	1.4023	C5	-H5	0.9300

Table S6 - Bond Angles (Degrees)

for: 1-import in P 21 21 21

C1	-N	-H0B	120.00	Br2	-C4	-C3	119.73
H0A	-N	-H0B	120.00	Br2	-C4	-C5	119.11
C1	-N	-H0A	120.00	C4	-C5	-C6	118.38
C2	-C1	-C6	114.64	Br1	-C6	-C1	118.83
N	-C1	-C6	122.08	Br1	-C6	-C5	117.63
N	-C1	-C2	123.23	C1	-C6	-C5	123.54
Br3	-C2	-C1	117.81	C2	-C3	-H3	121.00
Br3	-C2	-C3	117.71	C4	-C3	-H3	121.00
C1	-C2	-C3	124.48	C4	-C5	-H5	121.00
C2	-C3	-C4	117.80	C6	-C5	-H5	121.00
C3	-C4	-C5	121.13				

Table S7 - Torsion Angles (Degrees)

for: 1-import in P 21 21 21

N	-C1	-C2	-Br3	-1.00
N	-C1	-C2	-C3	178.68
C6	-C1	-C2	-Br3	-178.77
C6	-C1	-C2	-C3	0.92
N	-C1	-C6	-Br1	-0.27
N	-C1	-C6	-C5	-179.50
C2	-C1	-C6	-Br1	177.52
C2	-C1	-C6	-C5	-1.71
Br3	-C2	-C3	-C4	-179.96
C1	-C2	-C3	-C4	0.35
C2	-C3	-C4	-Br2	177.16
C2	-C3	-C4	-C5	-0.94
Br2	-C4	-C5	-C6	-177.90
C3	-C4	-C5	-C6	0.21
C4	-C5	-C6	-Br1	-178.03
C4	-C5	-C6	-C1	1.20

Table S8 - Contact Distances(Angstrom)

for: 1-import in P 21 21 21

Br1	.N	3.0846	N	.H0B_a	2.3800
Br1	.C3_b	3.6473	C1	.C3_i	3.5931
Br2	.Br3_e	3.8444	C3	.C1_d	3.5931
Br2	.C5_d	3.7030	C3	.Br1_j	3.6473
Br2	.C4_d	3.7390	C4	.Br2_i	3.7390
Br3	.N	3.0789	C5	.Br2_i	3.7030
Br3	.Br2_f	3.8444	C1	.H0B_a	2.8400
Br1	.H3_c	3.1300	H0A	.Br3	2.6500
Br1	.H0B	2.6500	H0A	.Br1_h	3.0500
Br1	.H0A_a	3.0500	H0B	.Br1	2.6500
Br1	.H3_b	3.2100	H0B	.N_h	2.3800
Br3	.H0A	2.6500	H0B	.N_a	2.9500
Br3	.H5_g	3.1500	H0B	.C1_h	2.8400
N	.Br1	3.0846	H0B	.H0B_h	2.3600
N	.Br3	3.0789	H0B	.H0B_a	2.3600
N	.N_h	3.1314	H3	.Br1_j	3.2100
N	.N_a	3.1314	H3	.Br1_g	3.1300
N	.H0B_h	2.9500	H5	.Br3_c	3.1500

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)

for: 1-import in P 21 21 21

N	-- H0A .. Br3	0.8600	2.6500	3.0789	112.00	.
N	-- H0B .. Br1	0.8600	2.6500	3.0846	112.00	.
N	-- H0B .. N	0.8600	2.3800	3.1314	146.00	3_455

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

$$a = [3555.00] = 1/2+x, 1/2-y, -z$$

$$b = [4555.00] = -x, 1/2+y, 1/2-z$$

$$c = [4655.00] = 1-x, 1/2+y, 1/2-z$$

$$d = [1655.00] = 1+x, y, z$$

$$e = [2555.00] = 1/2-x, -y, 1/2+z$$

$$f = [2554.00] = 1/2-x, -y, -1/2+z$$

$$g = [4645.00] = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$$

$$h = [3455.00] = -1/2+x, 1/2-y, -z$$

$$i = [1455.00] = -1+x, y, z$$

$$j = [4545.00] = -x, -1/2+y, 1/2-z$$

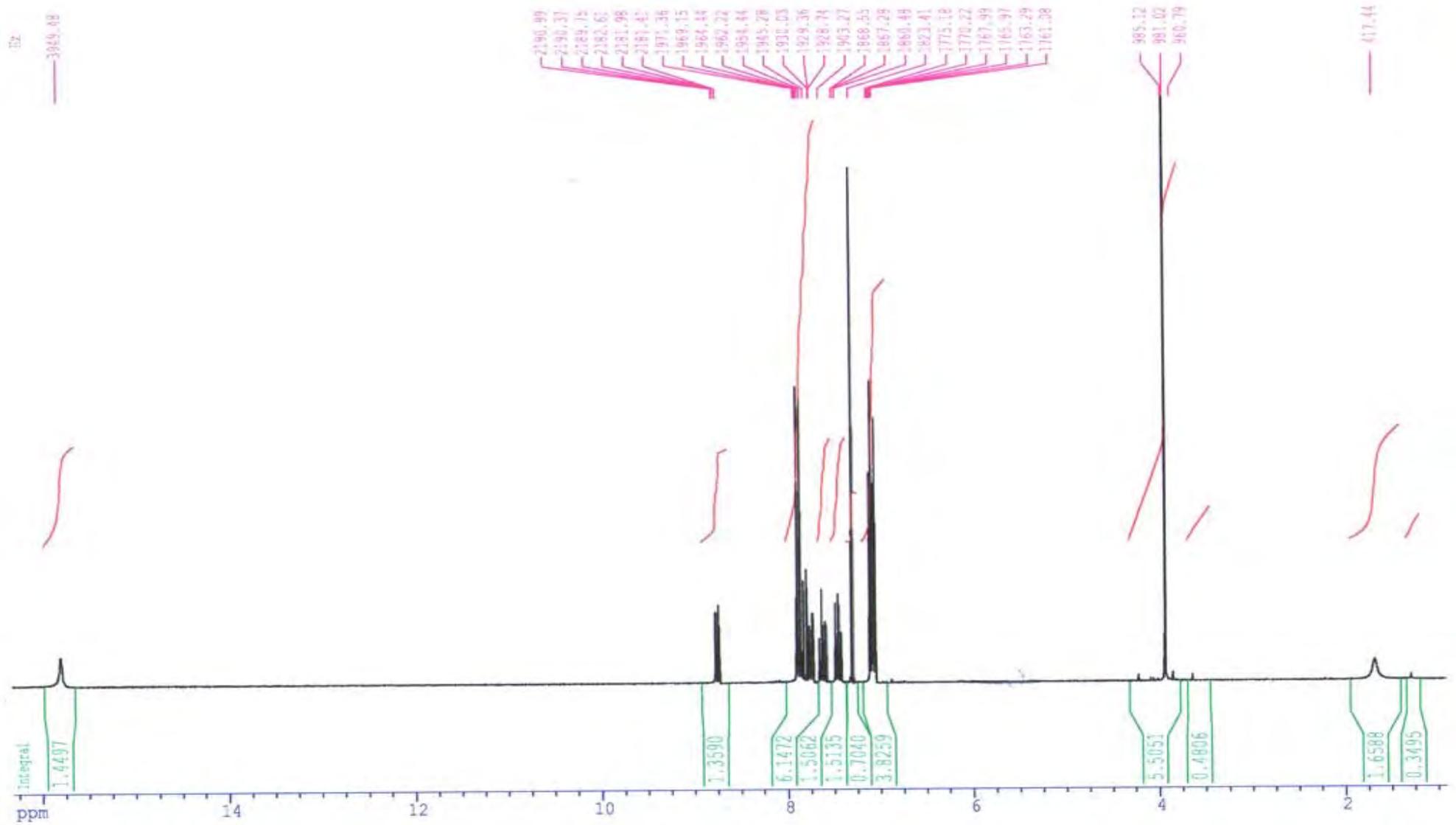
Table 1. Crystal data and structure refinement for N.

Identification code	noabs
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ O ₂
Formula weight	496.55
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	P ₂ ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 5.8279(2) Å alpha = 90 deg. b = 17.5554(6) Å beta = 92.0279(10) deg. c = 24.9321(10) Å gamma = 90 deg.
Volume	2549.23(16) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.294 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.083 mm ⁻¹
F(000)	1040
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	2.00 to 25.04 deg.
Limiting indices	-6 ≤ h ≤ 6, -20 ≤ k ≤ 20, -28 ≤ l ≤ 29
Reflections collected / unique	14925 / 4489 [R(int) = 0.0582]
Completeness to theta =	25.04 96.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4489 / 0 / 440
Goodness-of-fit on F ²	0.992
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0620, wR2 = 0.1661
R indices (all data)	R1 = 0.1221, wR2 = 0.2086
Extinction coefficient	0.017(3)
Largest diff. peak and hole	0.543 and -0.193 e.Å ⁻³

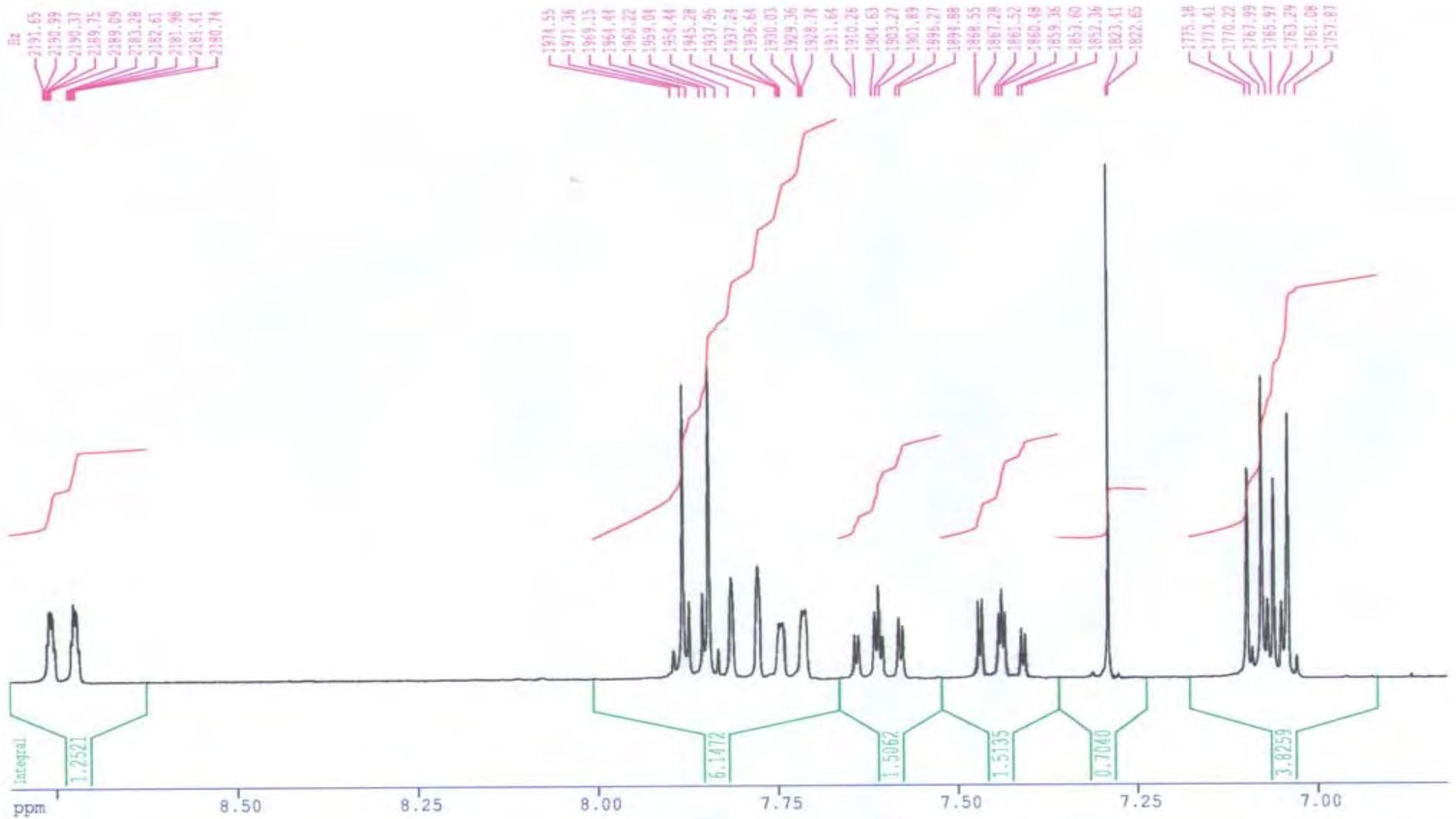
Annexe 2

Principaux spectres

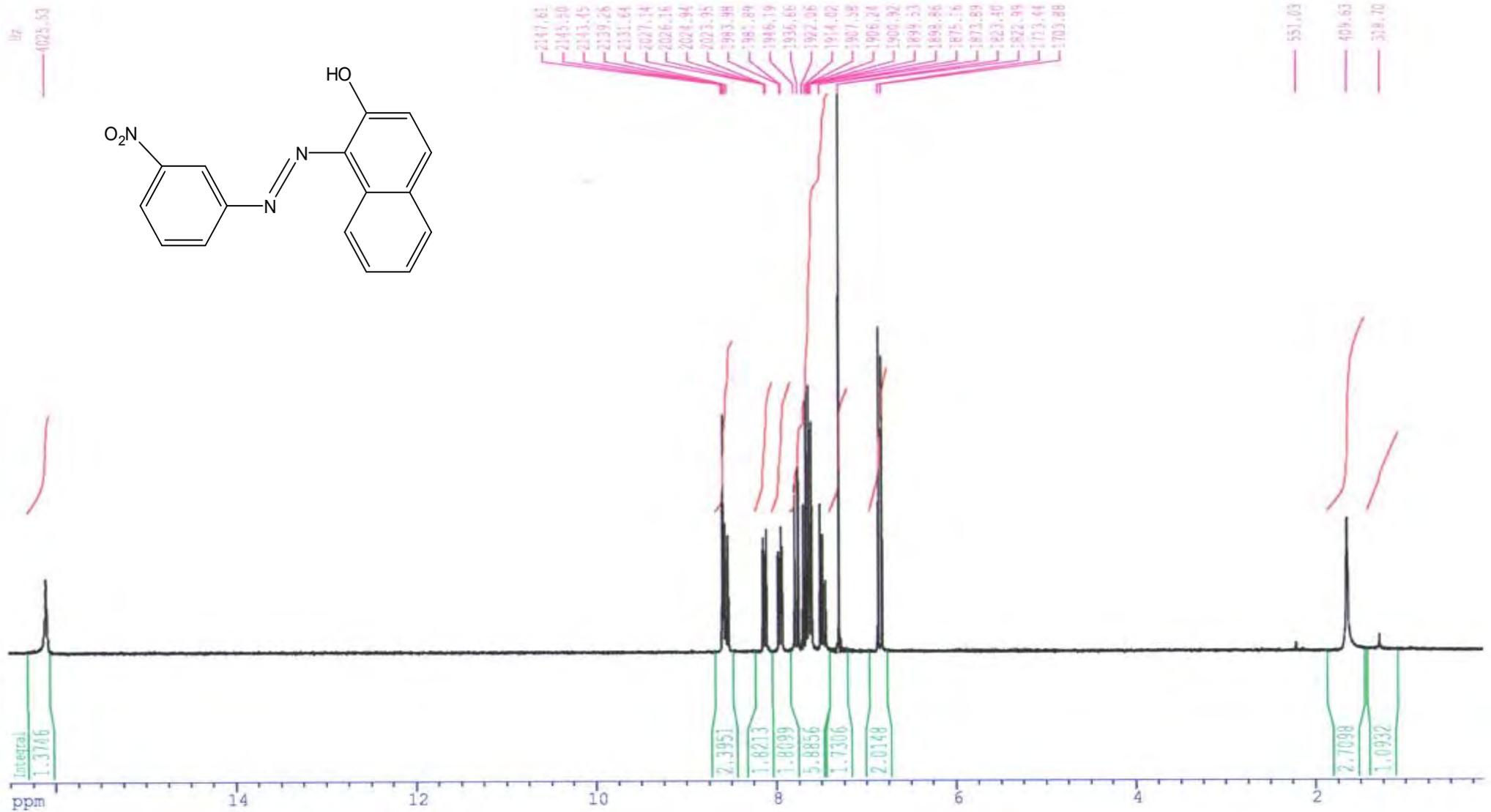
AZO - P₂- (C₁₇H₁₄N₂O₂) 1-(4-methoxyphénylazo)-2-naphtol.



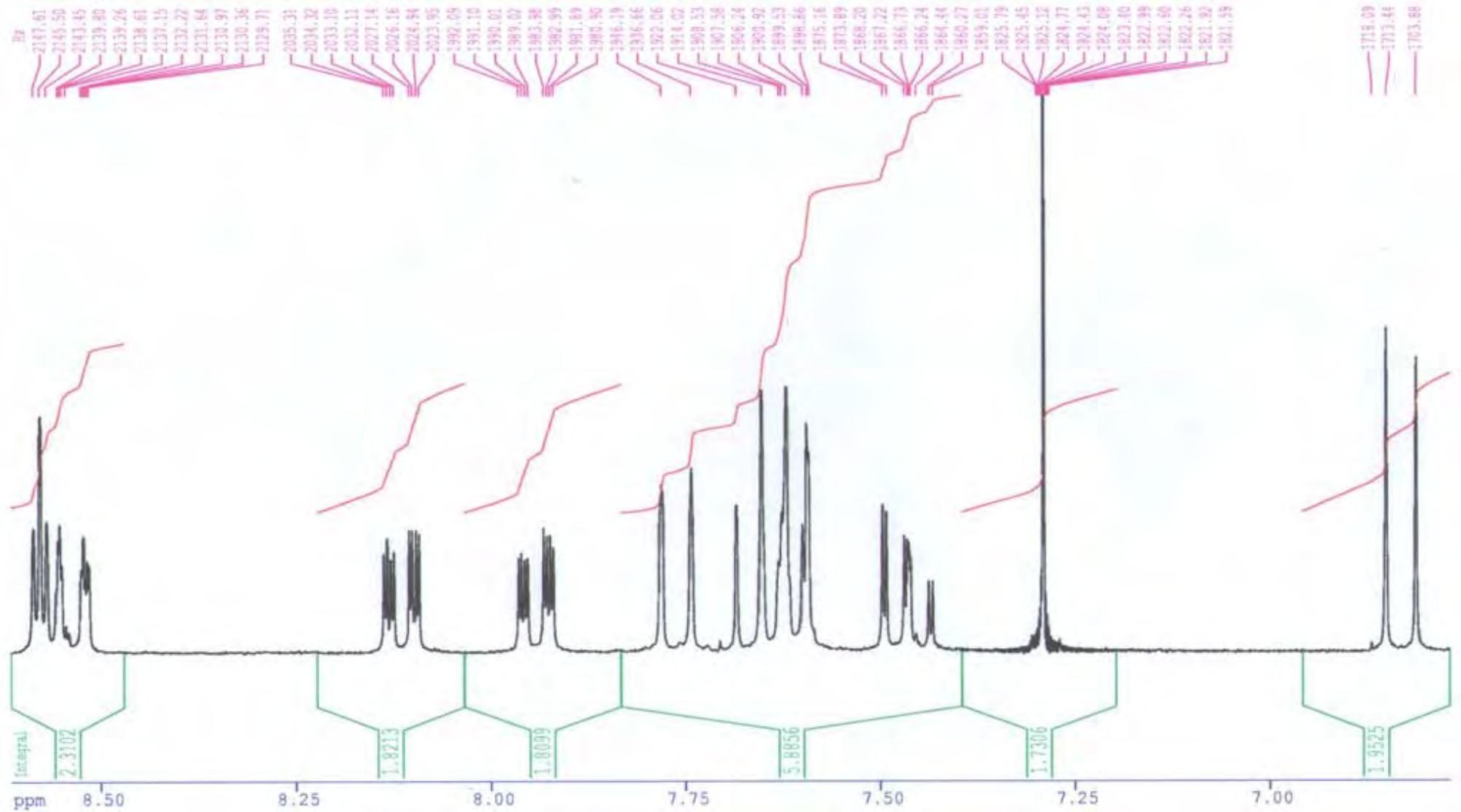
AZO - P₂- (C₁₇H₁₄N₂O₂) 1-(4-methoxyphénylazo)-2-naphtol.



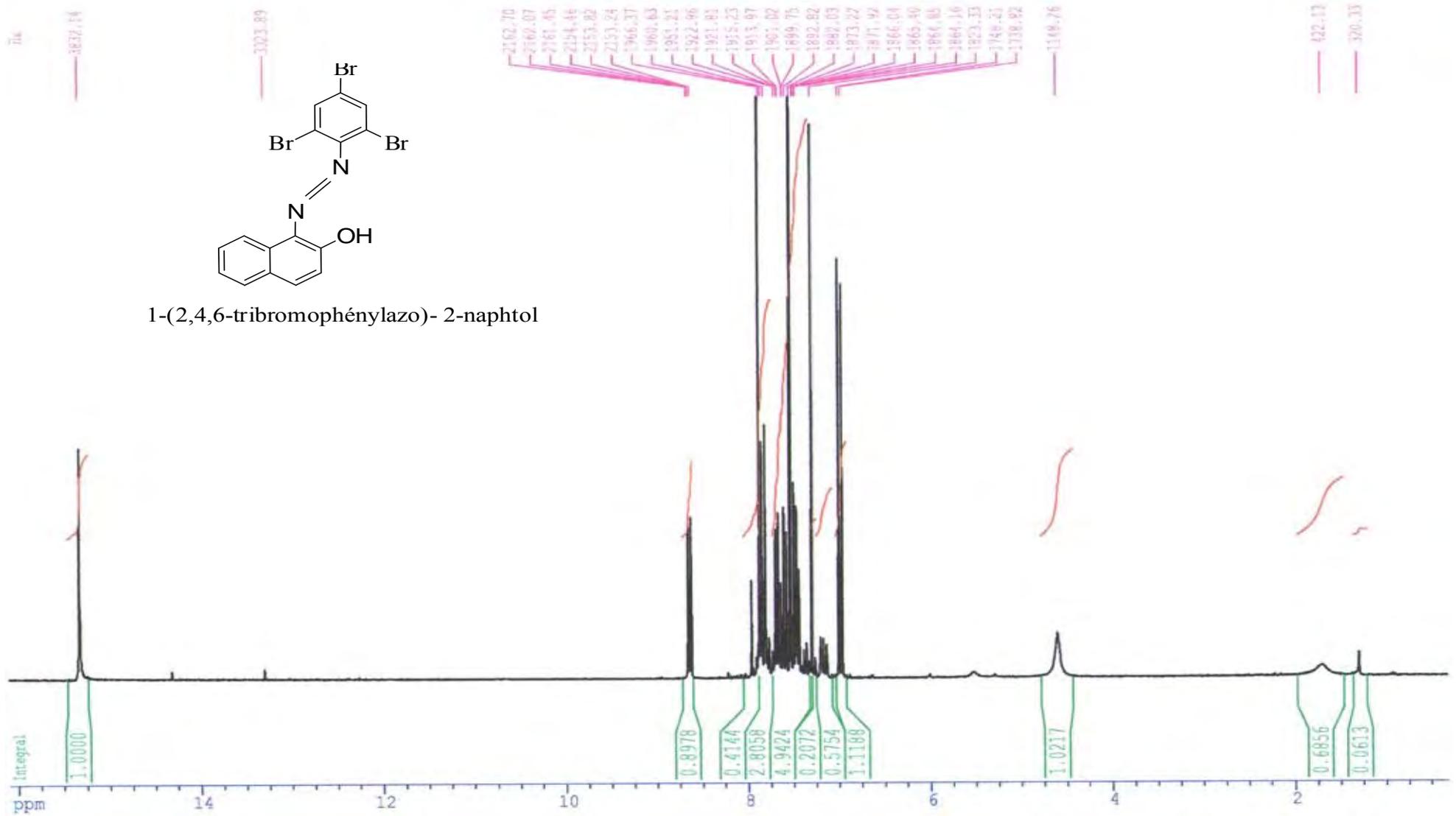
AZO - P₄ - (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(3-nitrophénylazo)-2-naphtol.



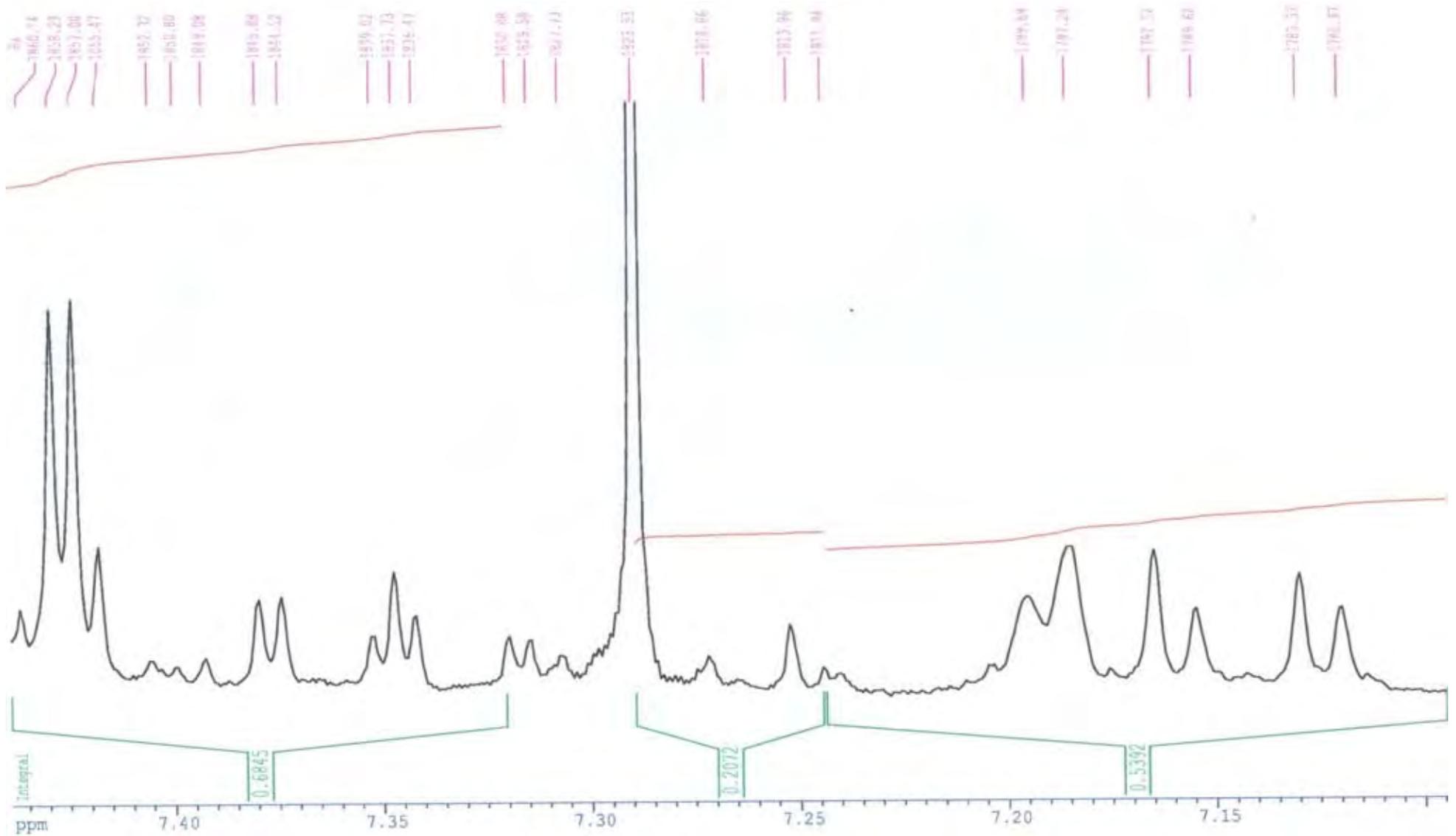
AZO - P₄ - (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(3-nitrophénylazo)-2-naphtol.



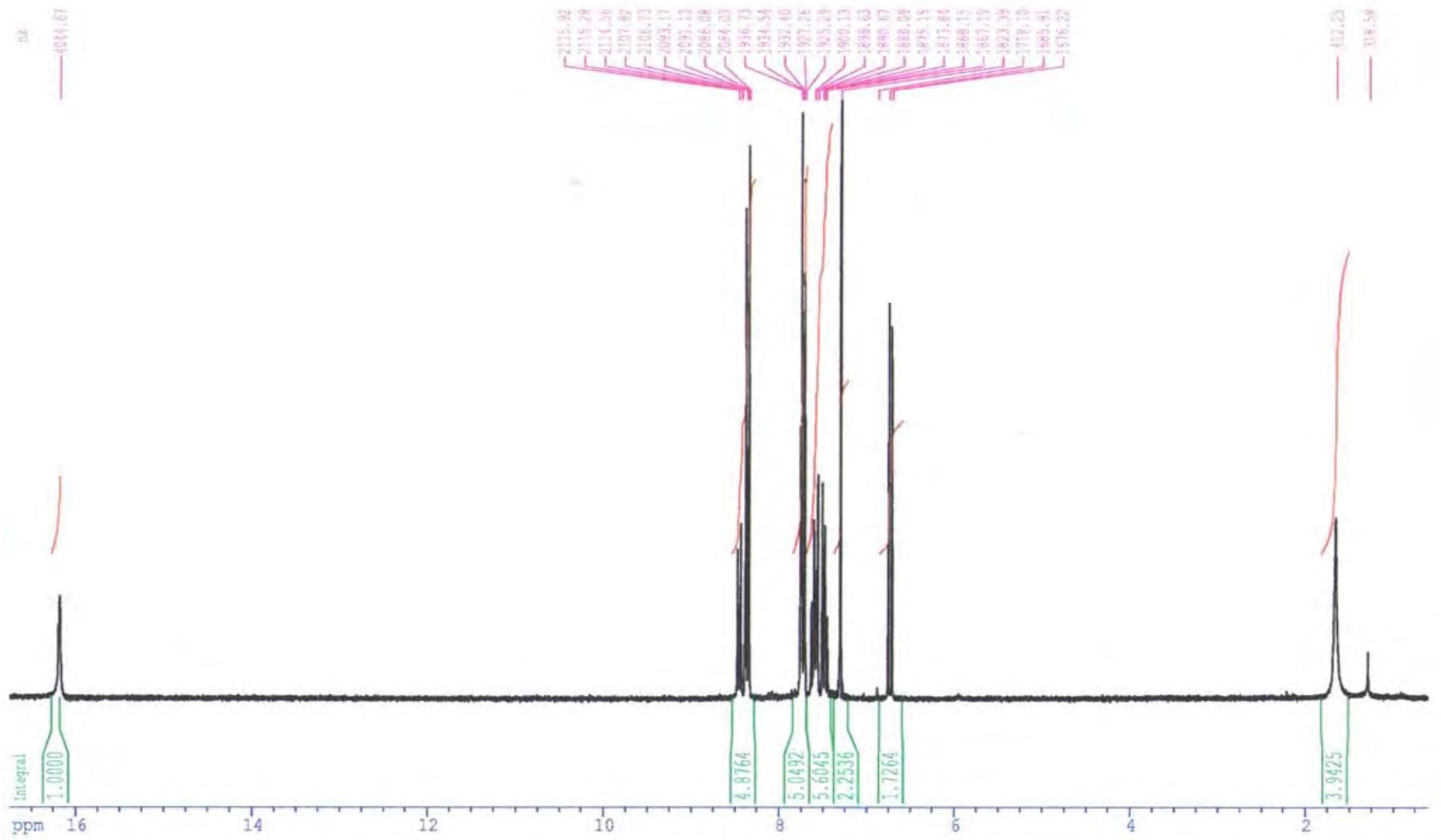
AZO - P₅ - (C₁₆H₉N₂O Br₃) 1-(2,4,6-tribromophénylazo)-2-naphtol.



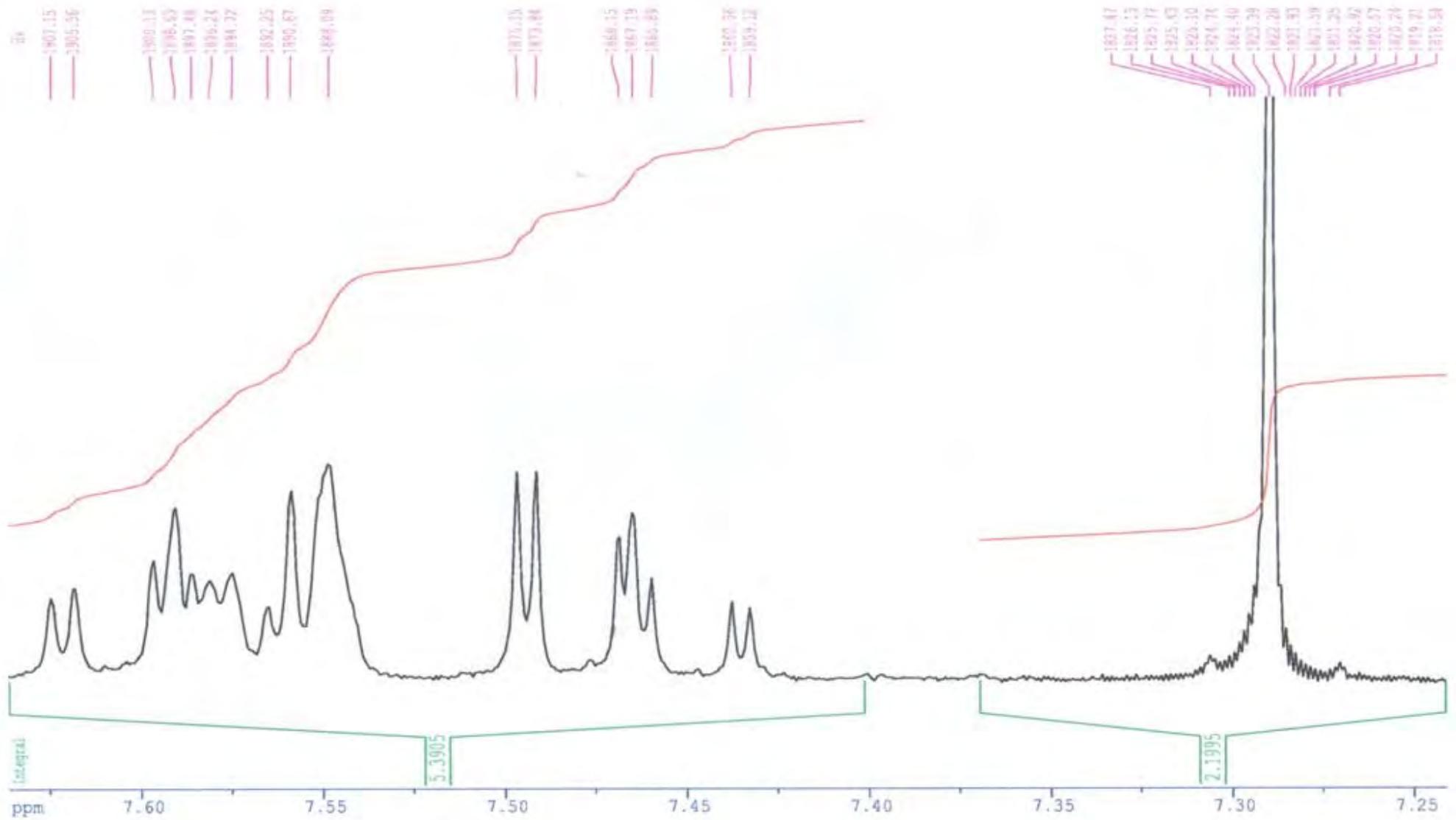
AZO - P₅ - (C₁₆H₉N₂O Br₃) 1-(2,4,6-tribromophénylazo)-2-naphtol.



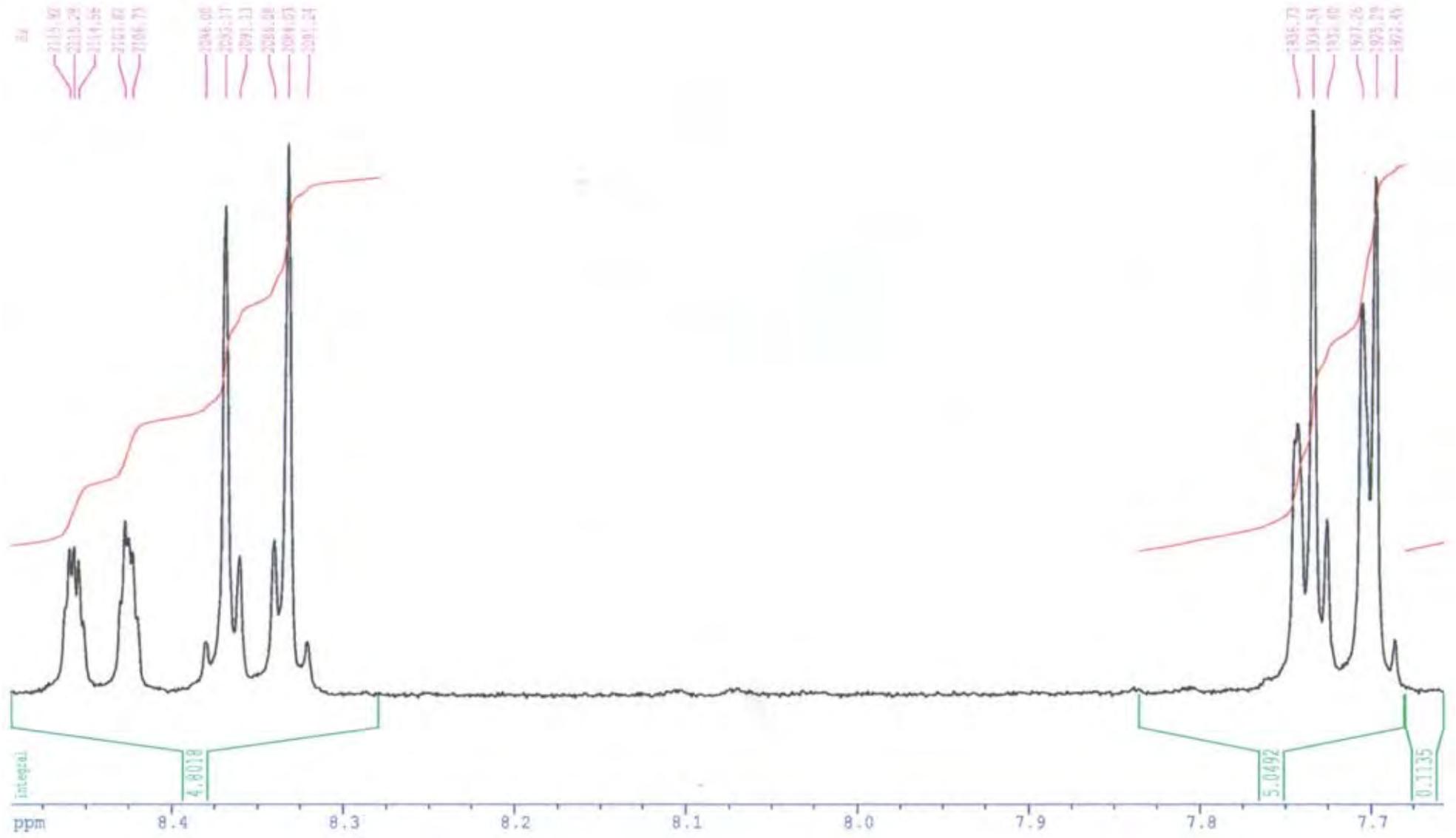
AZO -P₃ - (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(4-nitrophénylazo)-2-naphtol.



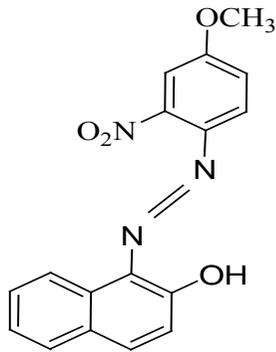
AZO - P₃ - (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(4-nitrophénylazo)-2-naphtol.



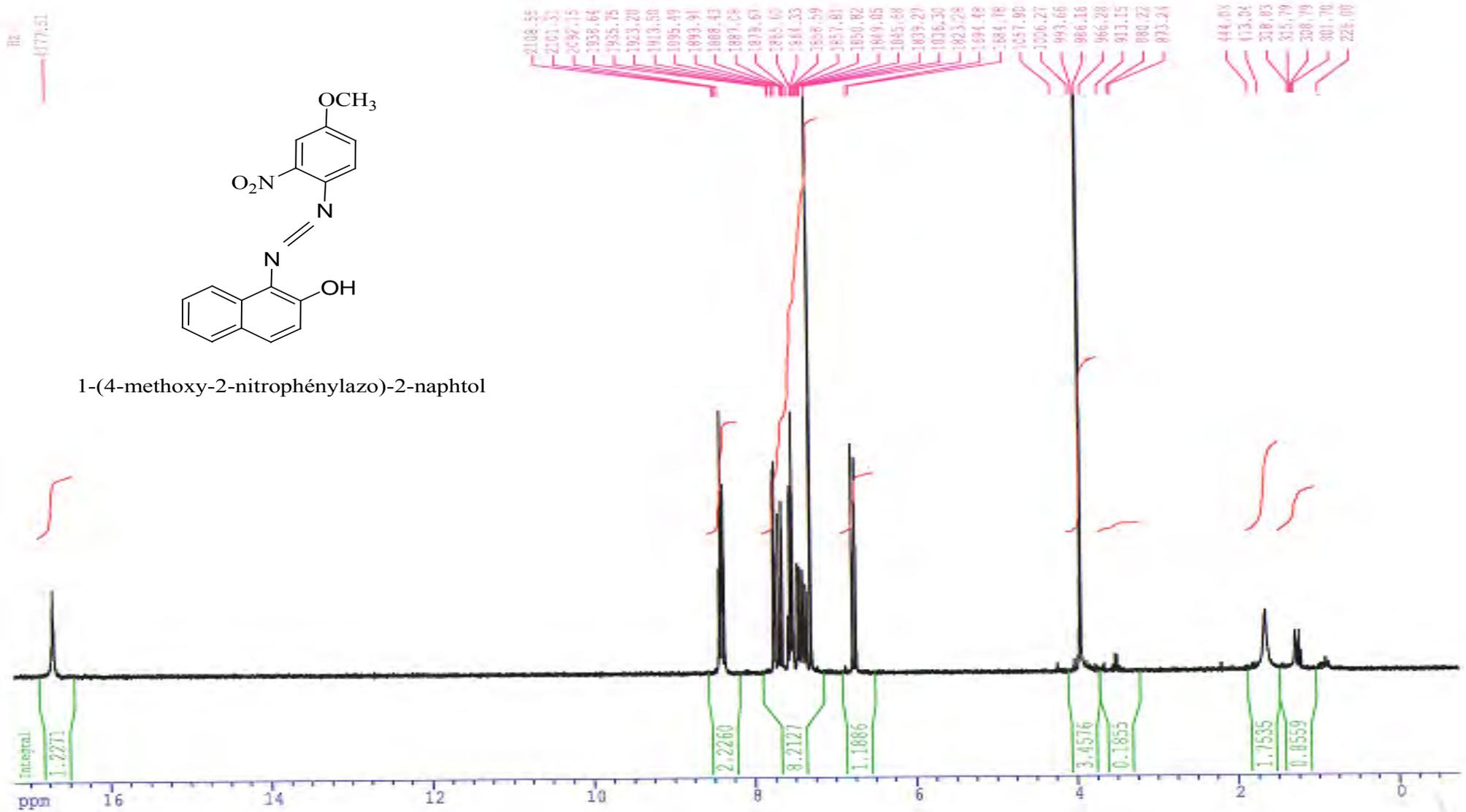
AZO - P₃ - (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(4-nitrophénylazo)-2-naphtol.



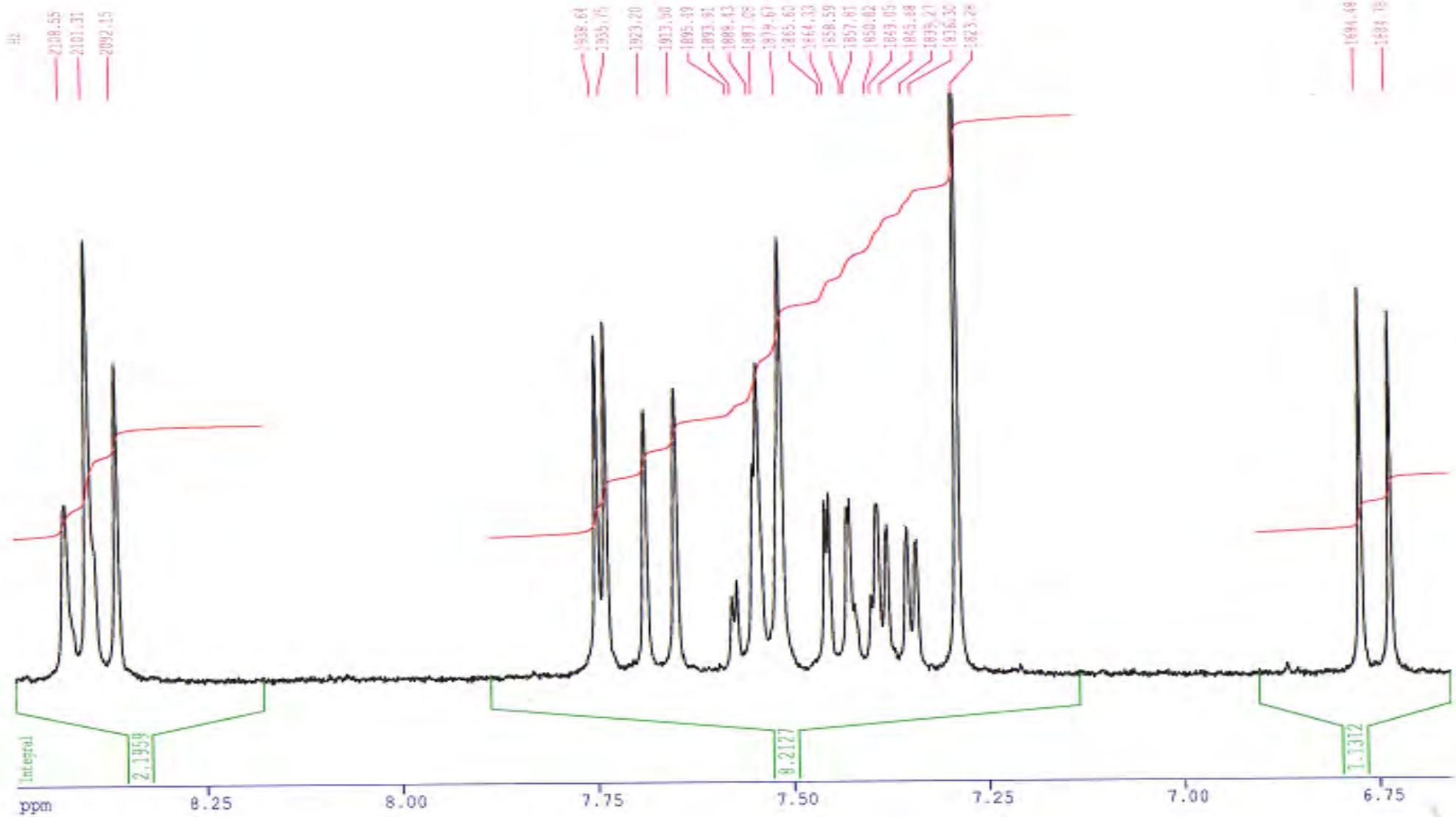
AZO - P₆ - (C₁₇H₁₃N₃O₄) 1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphtol.



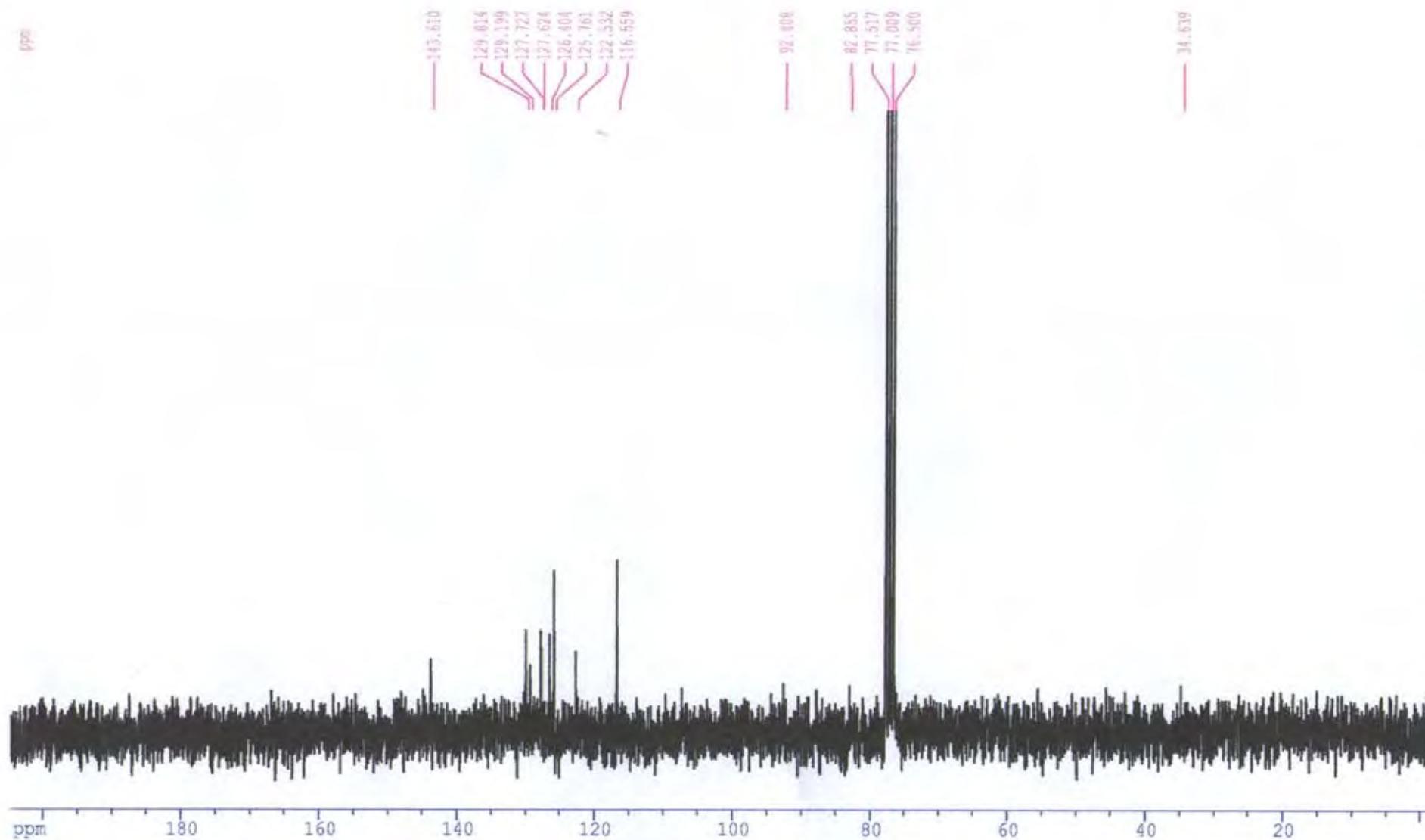
1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphtol



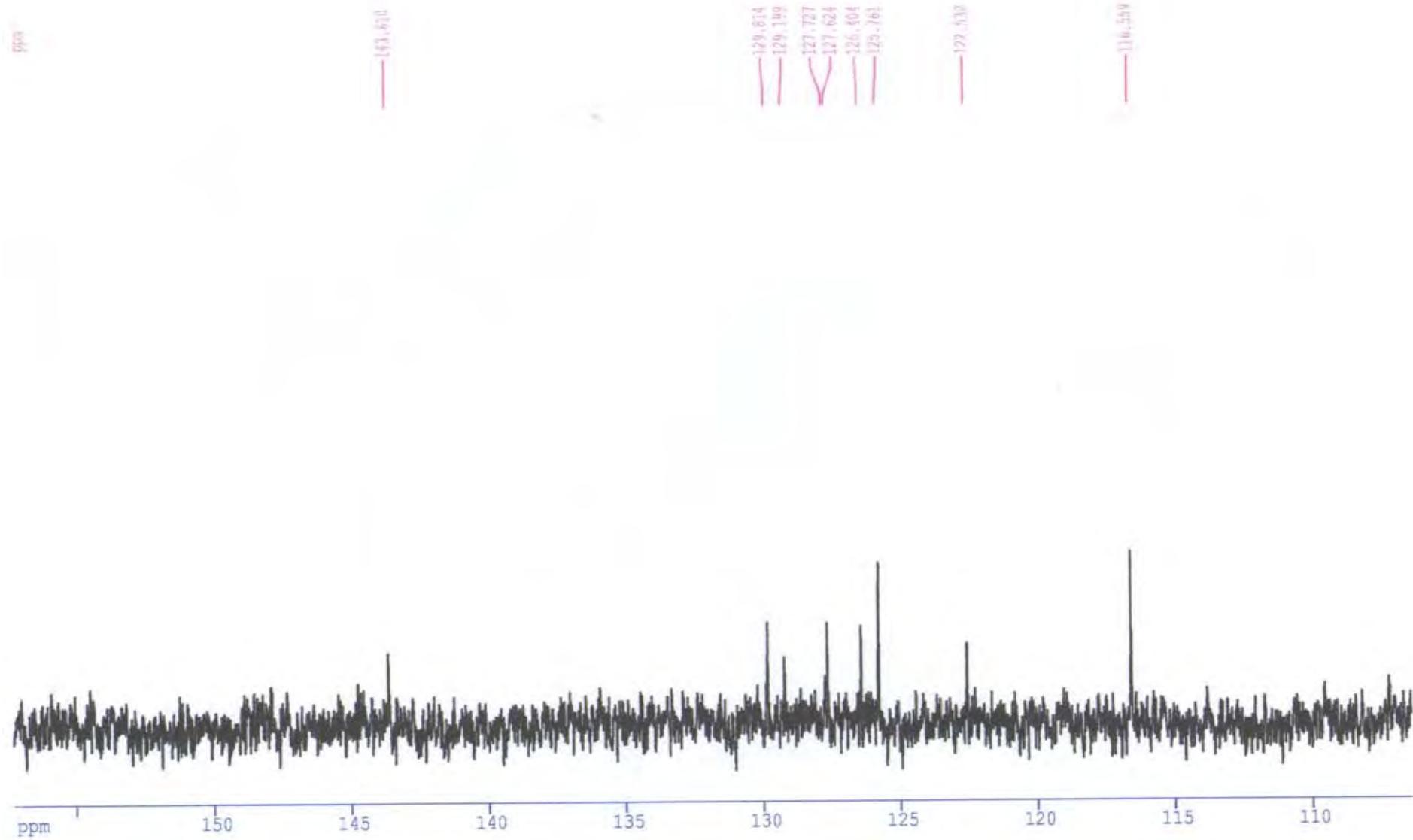
AZO - P₆ - (C₁₇H₁₃N₃O₄) 1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphtol.



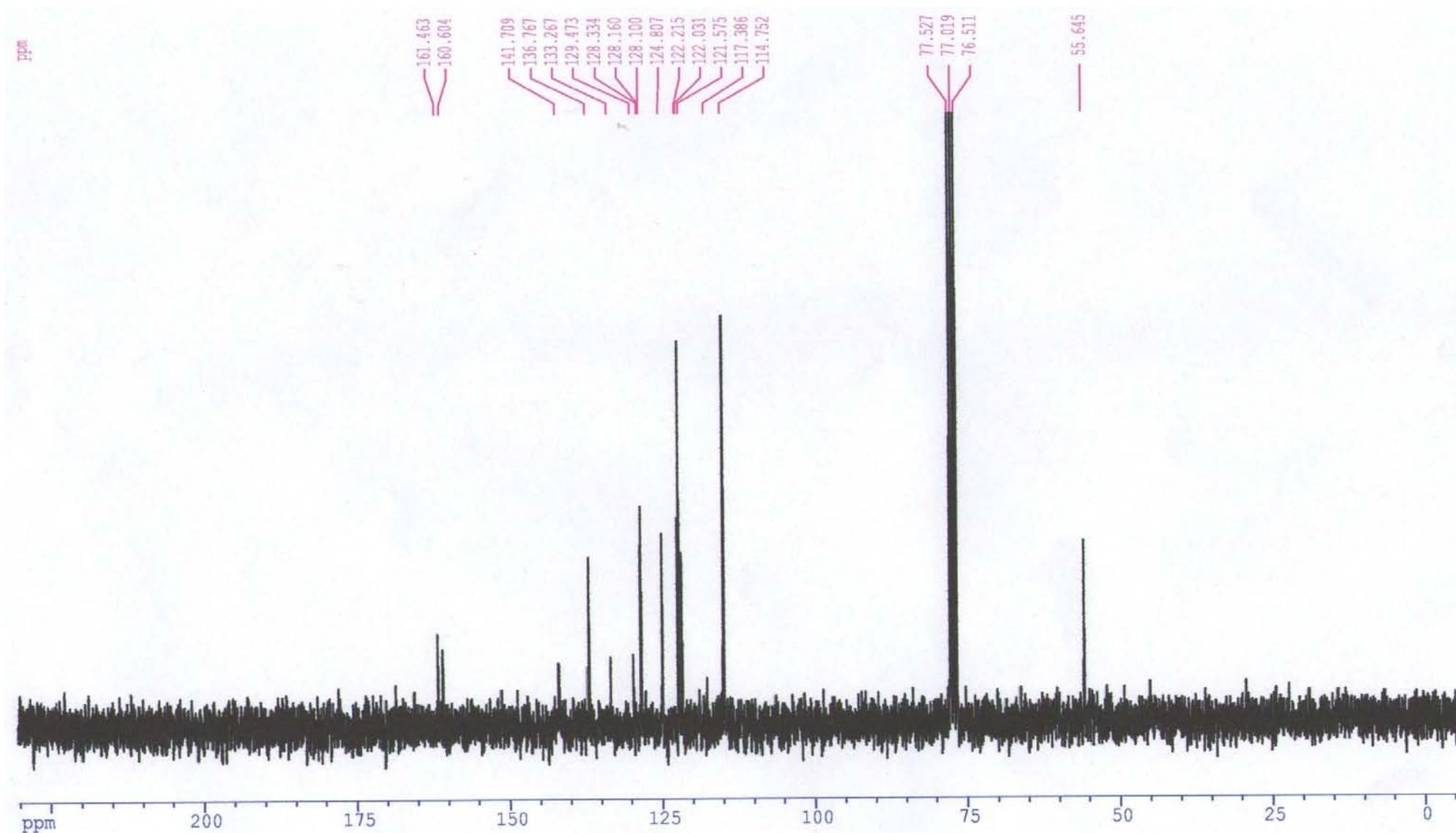
AZO -P₃- (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(4-nitrophenylazo)-2-naphthol.



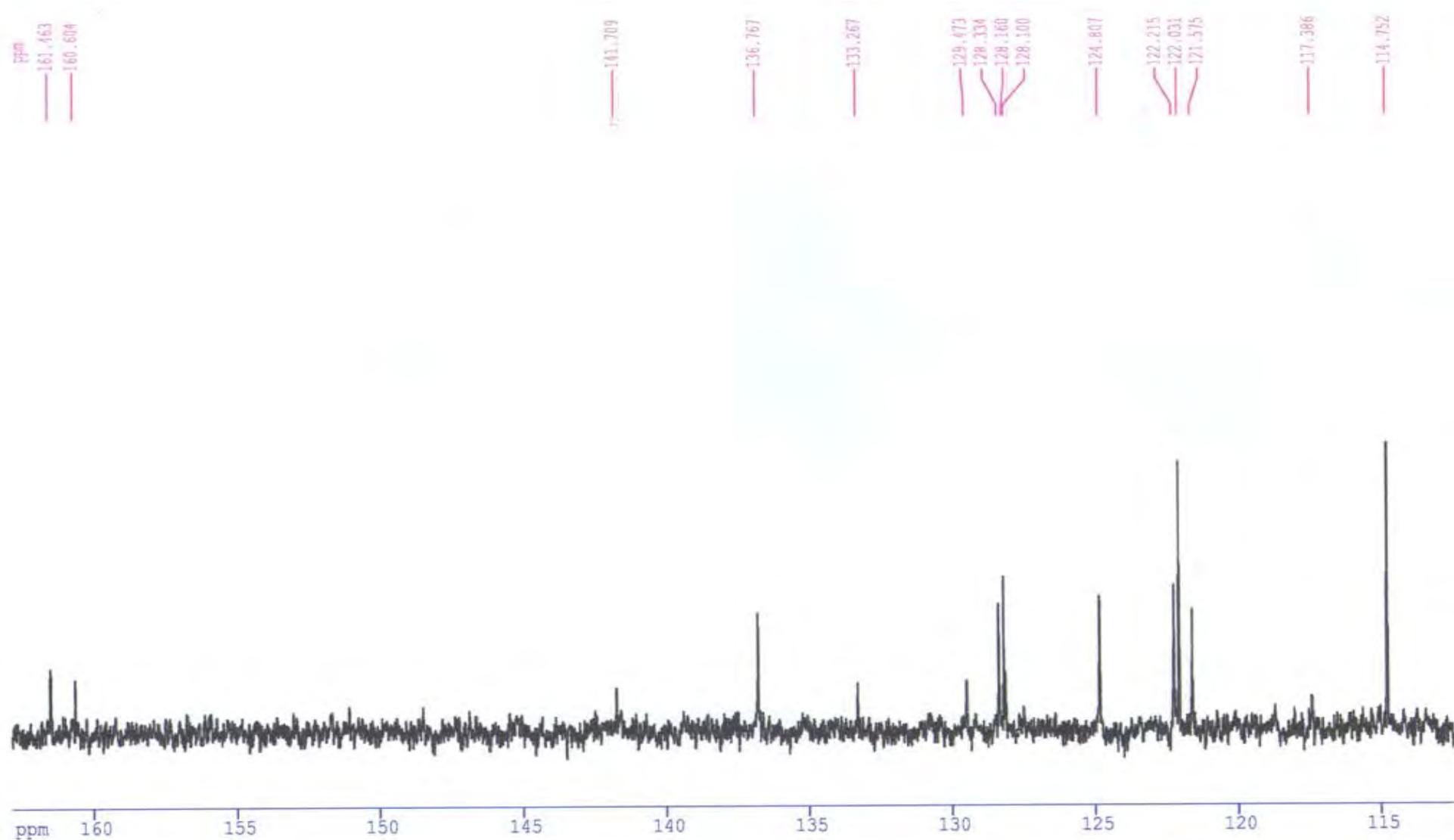
AZO -P₃- (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(4-nitrophénylazo)-2-naphtol.



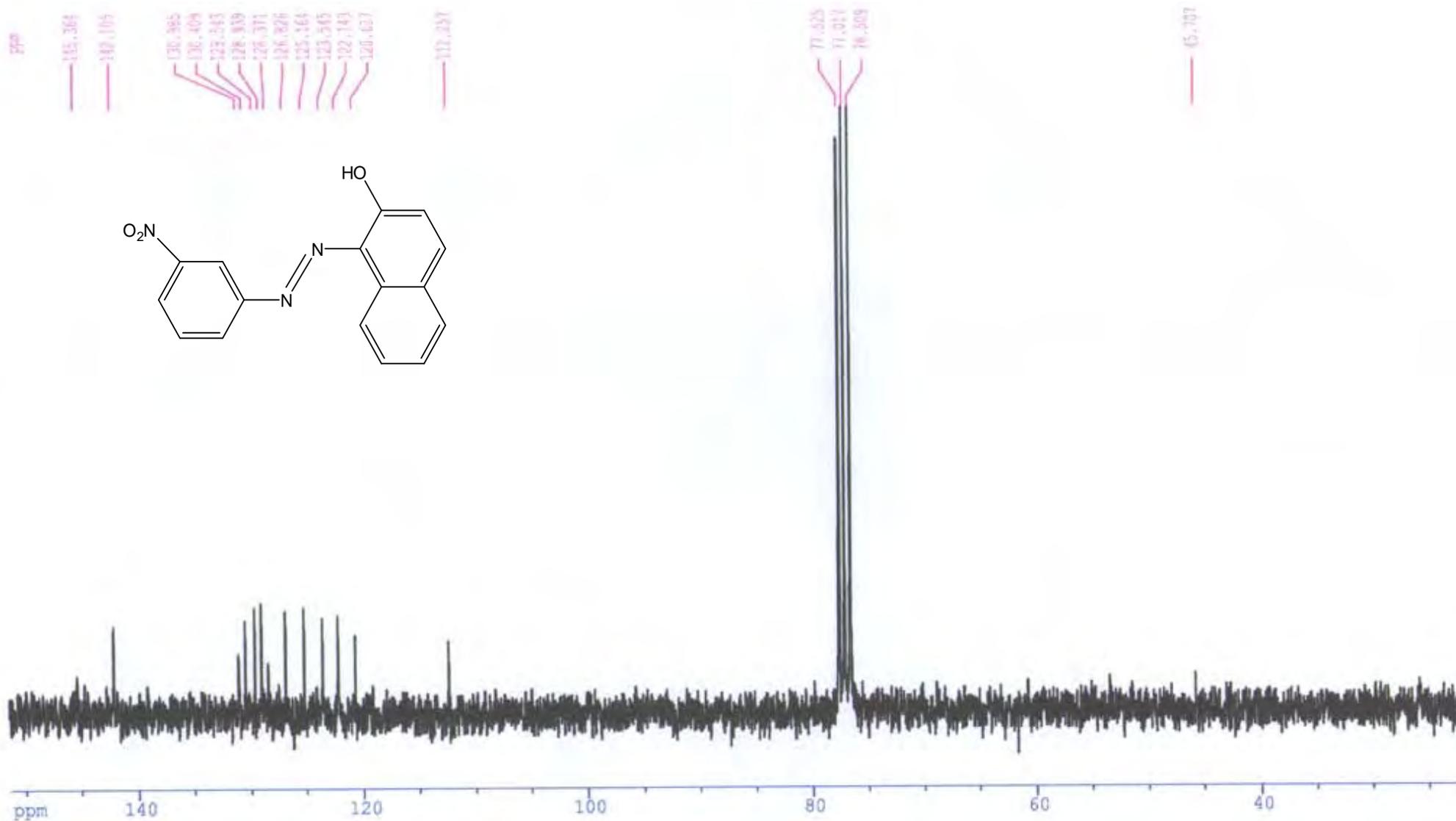
AZO- P₂- (C₁₇H₁₄N₂O₂) 1-(4-methoxyphénylazo)-2-naphtol.



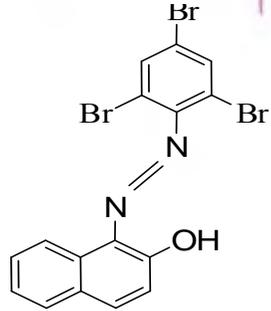
AZO- P₂- (C₁₇H₁₄N₂O₂) 1-(4-methoxyphénylazo)-2-naphtol.



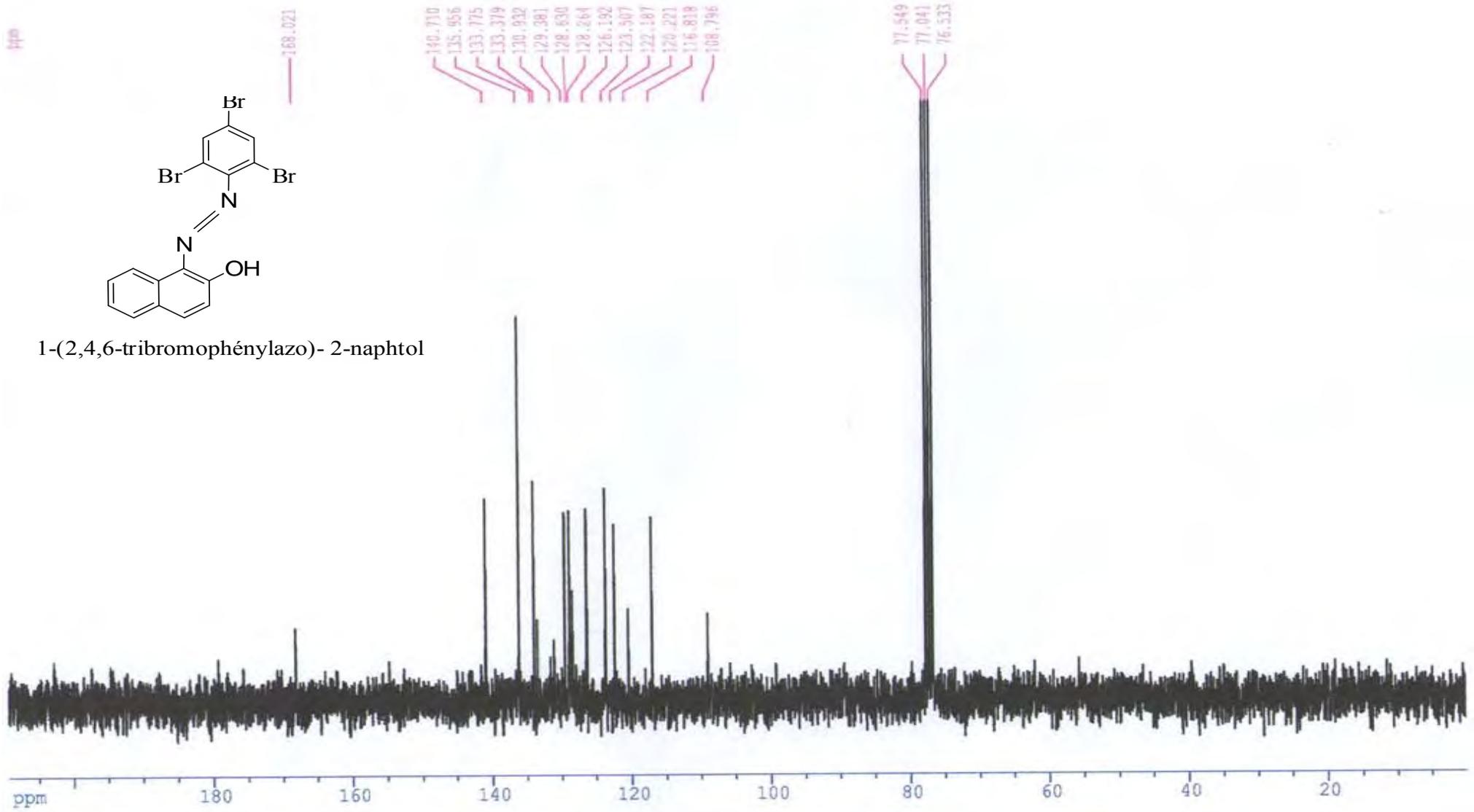
AZO -P₄ - (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(3-nitrophénylazo)-2-naphtol.



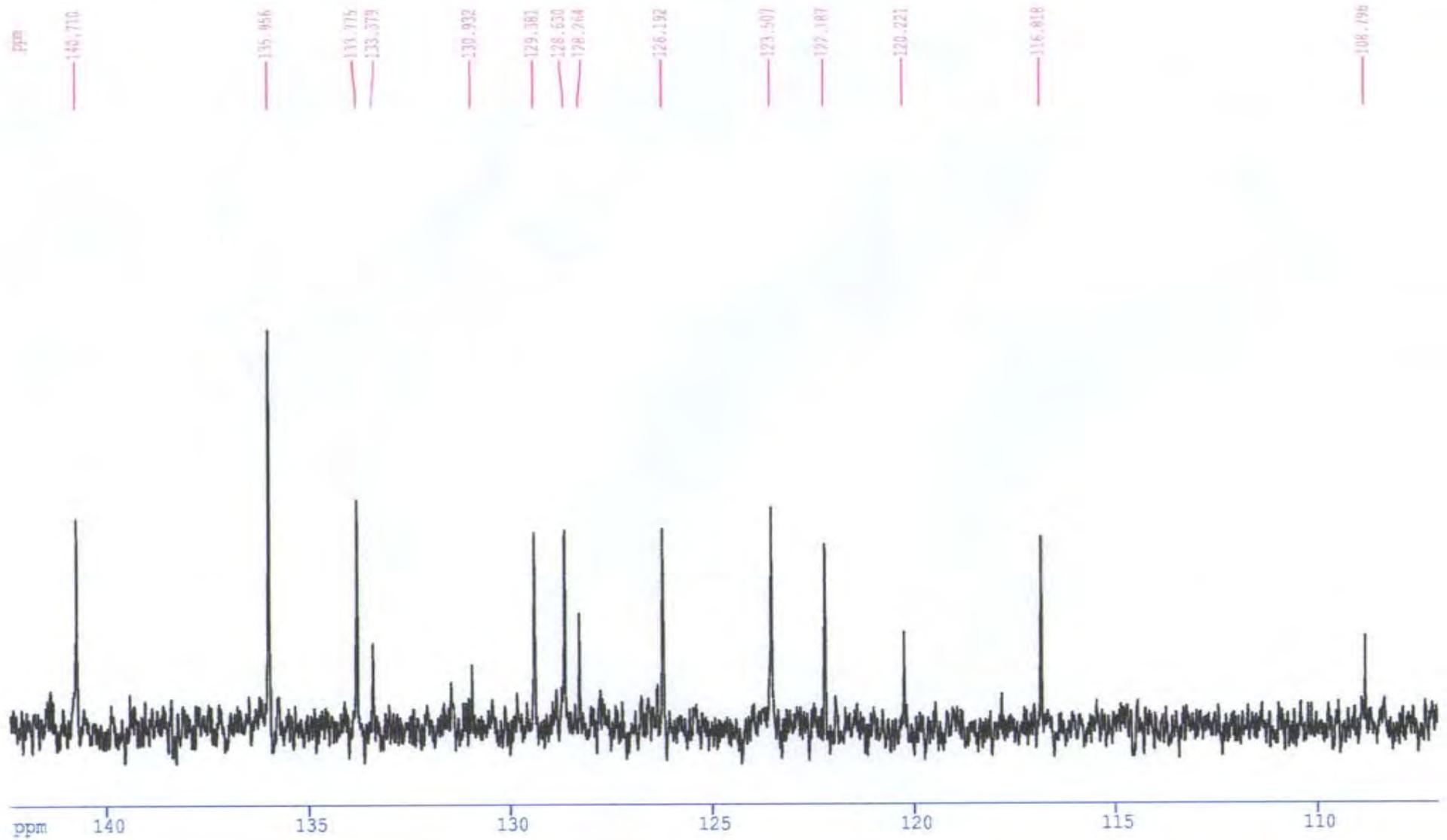
AZO -P₅- (C₁₆H₉N₂O Br₃) 1-(2,4,6-tribromophénylazo)-2-naphtol.



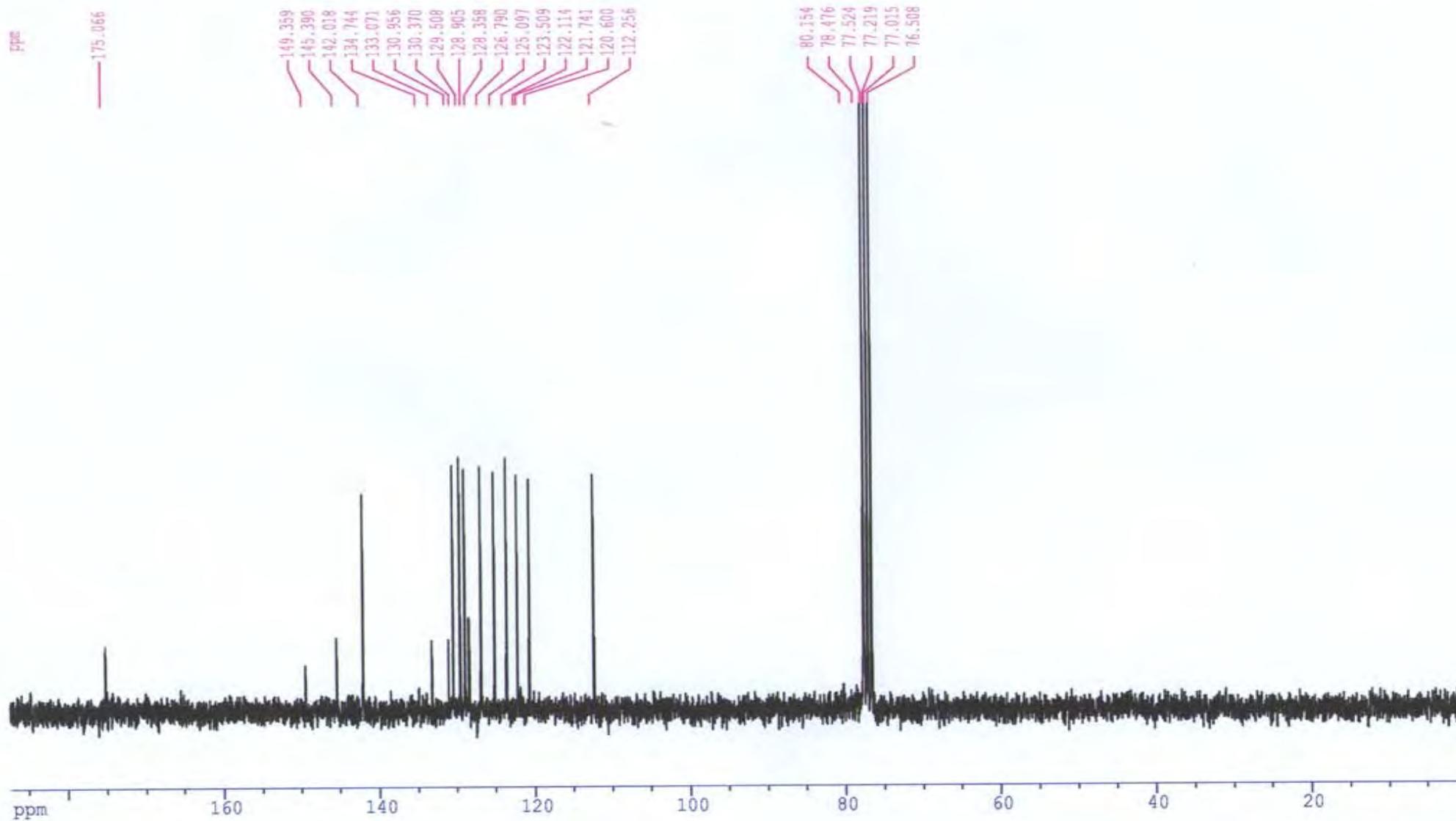
1-(2,4,6-tribromophénylazo)- 2-naphtol



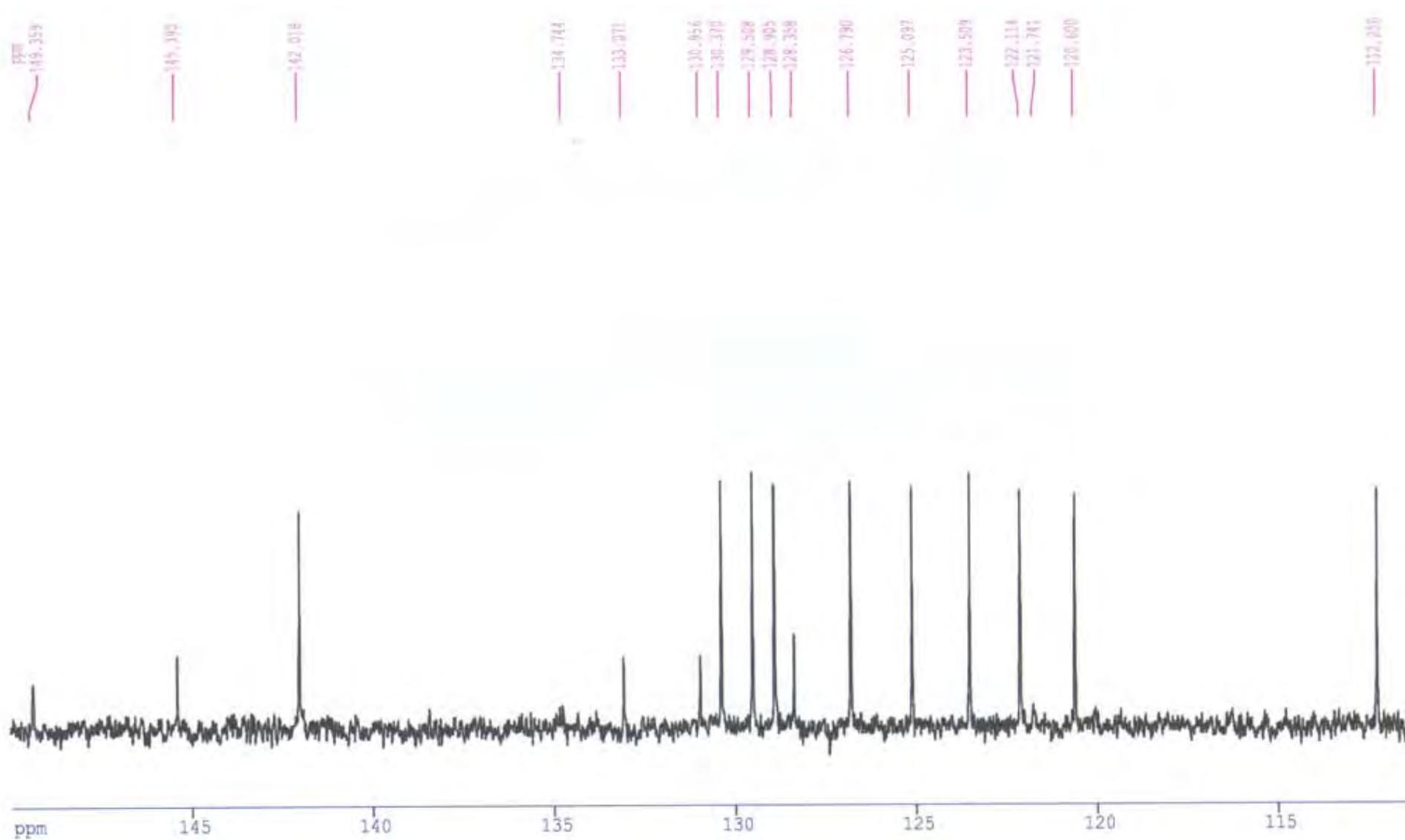
AZO -P₅- (C₁₆H₉N₂O Br₃) 1-(2,4,6-tribromophénylazo)-2-naphtol.



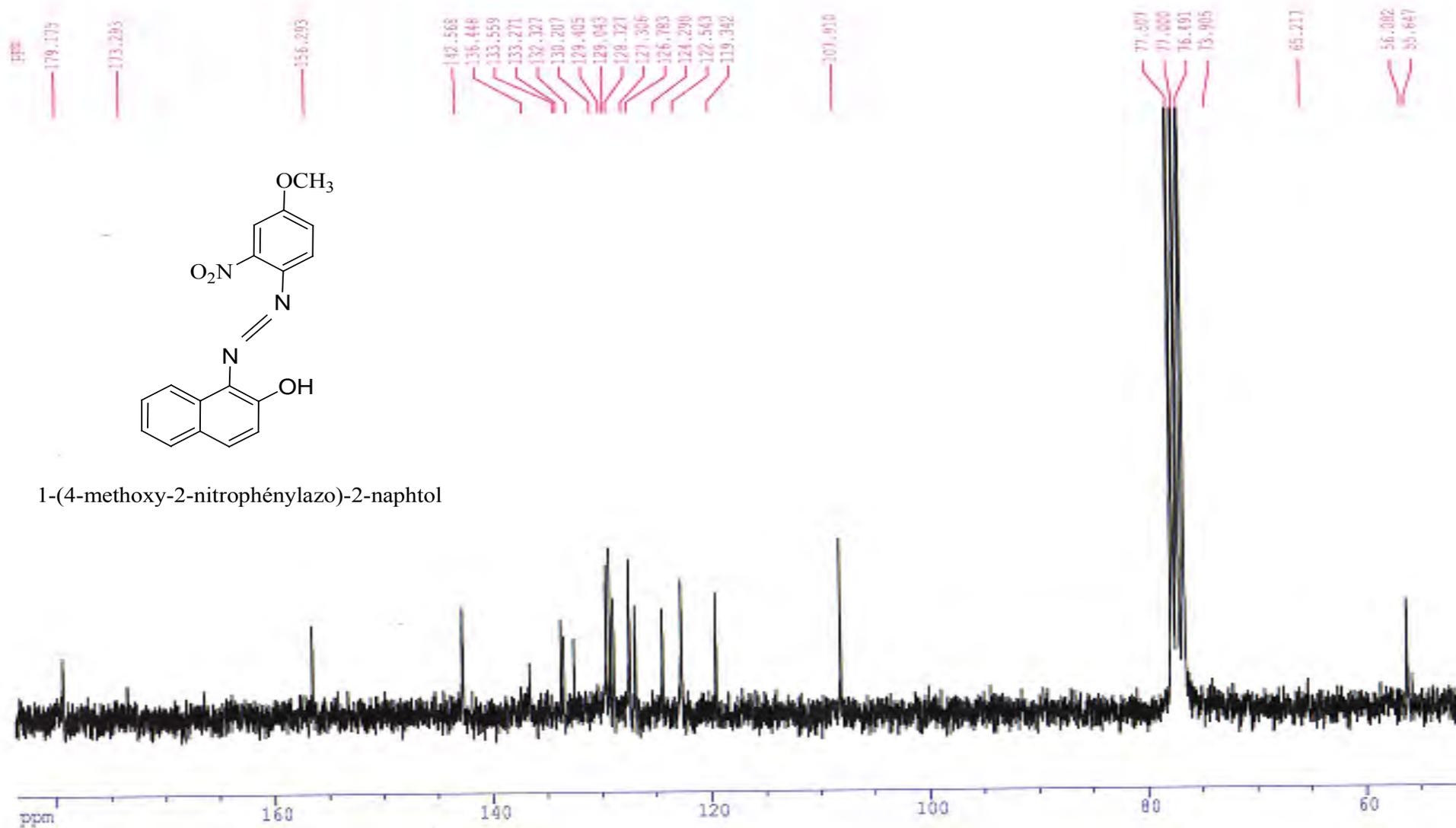
AZO-P₁- (C₁₆H₁₂N₂O) 1-phénylazo-2-naphtol.



AZO-P₁ - (C₁₆H₁₂N₂O) 1-phénylazo-2-naphtol.

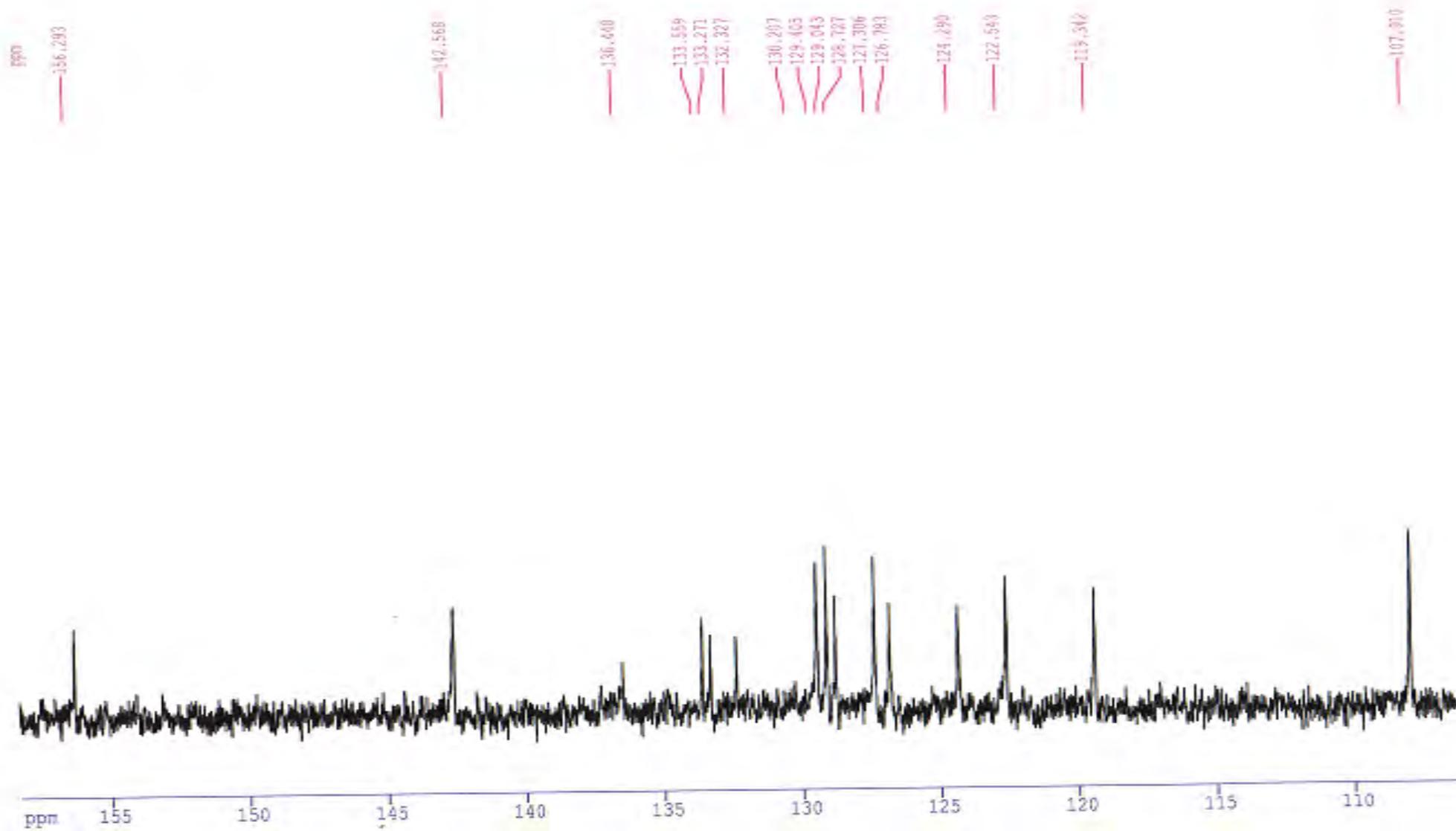


AZO -P₆ - (C₁₇H₁₃N₃O₄) 1-(4-methoxy-2-nitrophénylazo)-2-naphtol.

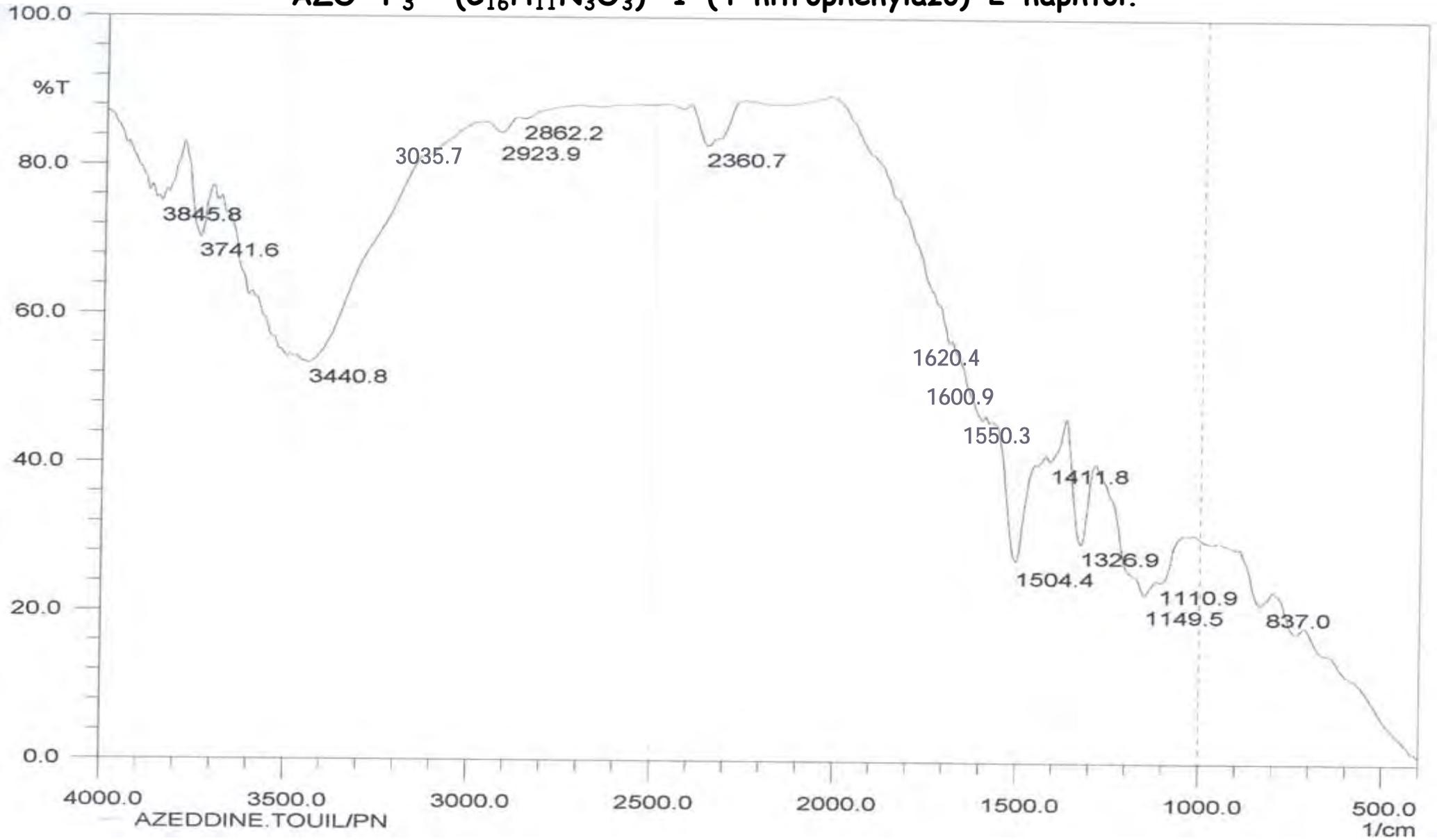


1-(4-methoxy-2-nitrophénylazo)-2-naphtol

AZO -P₆ - (C₁₇H₁₃N₃O₄) 1-(4-methoxy-2-nitrophénylazo)-2-naphtol.



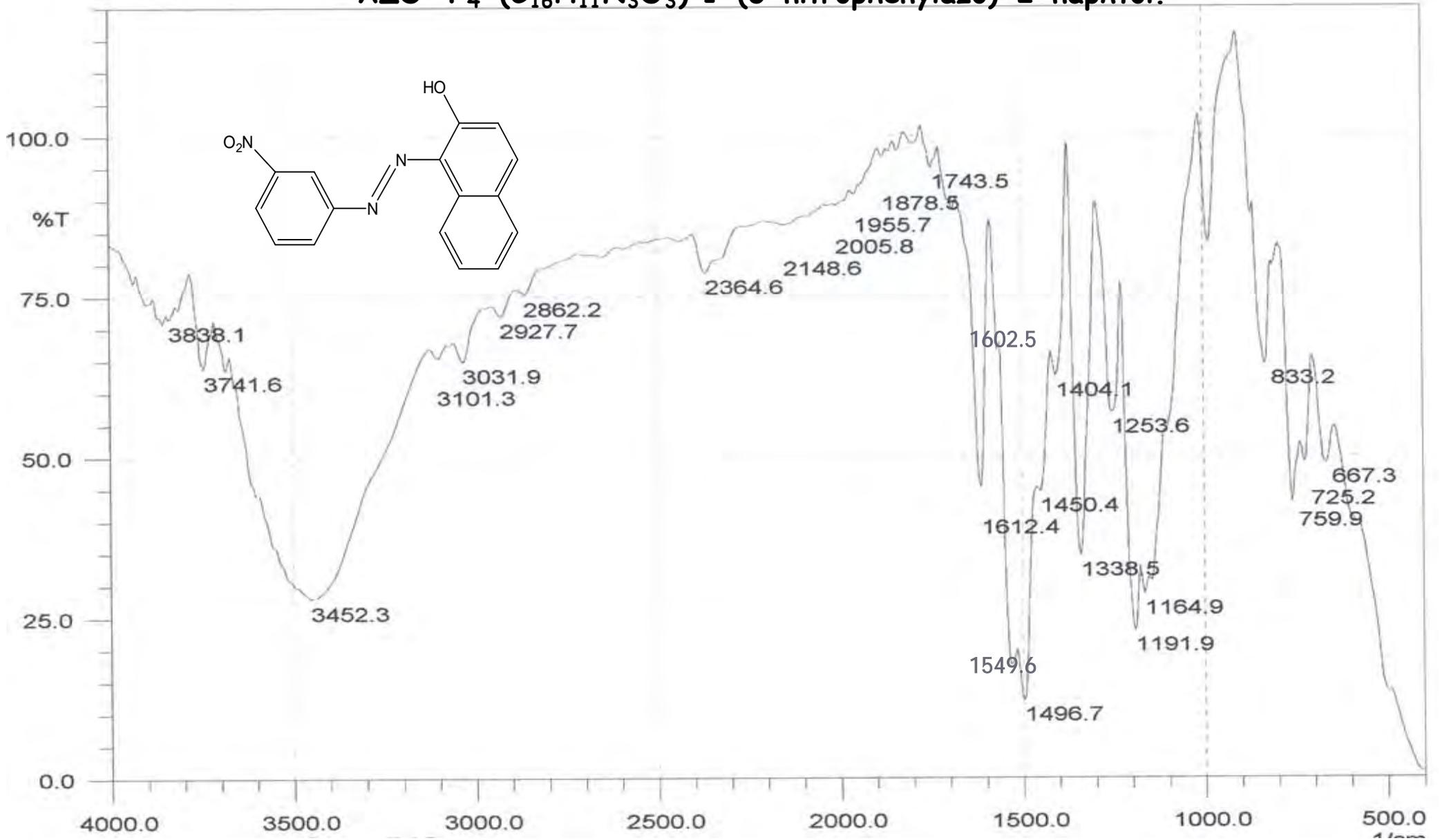
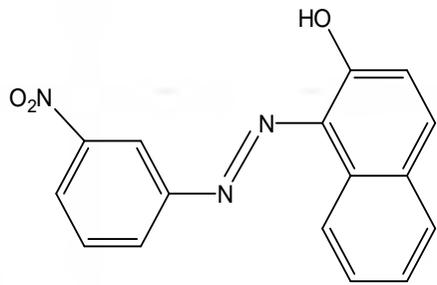
AZO -P₃ - (C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(4-nitrophénylazo)-2-naphtol.



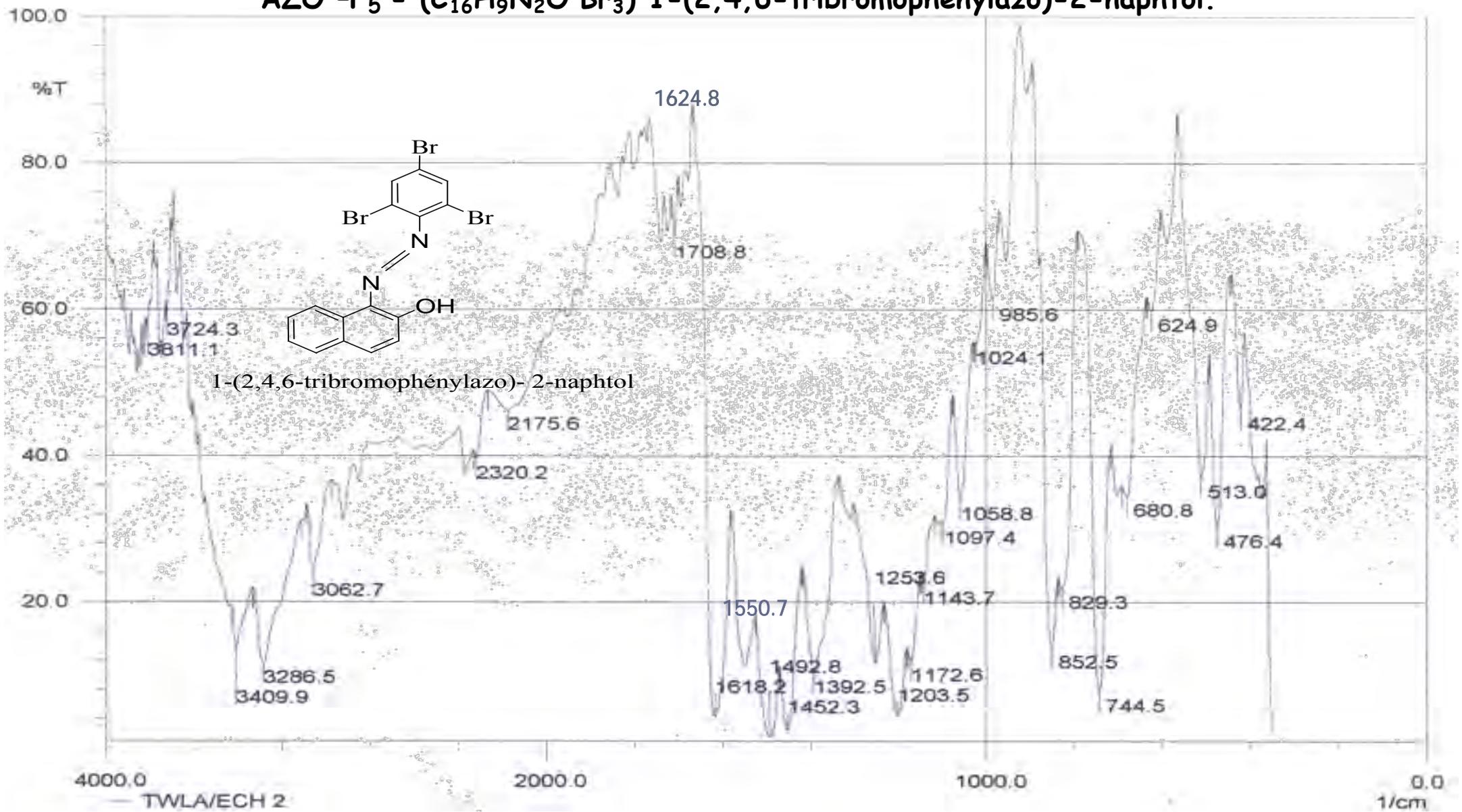
AZO -P₂- (C₁₇H₁₄N₂O₂) 1-(4-methoxyphénylazo)-2-naphtol.



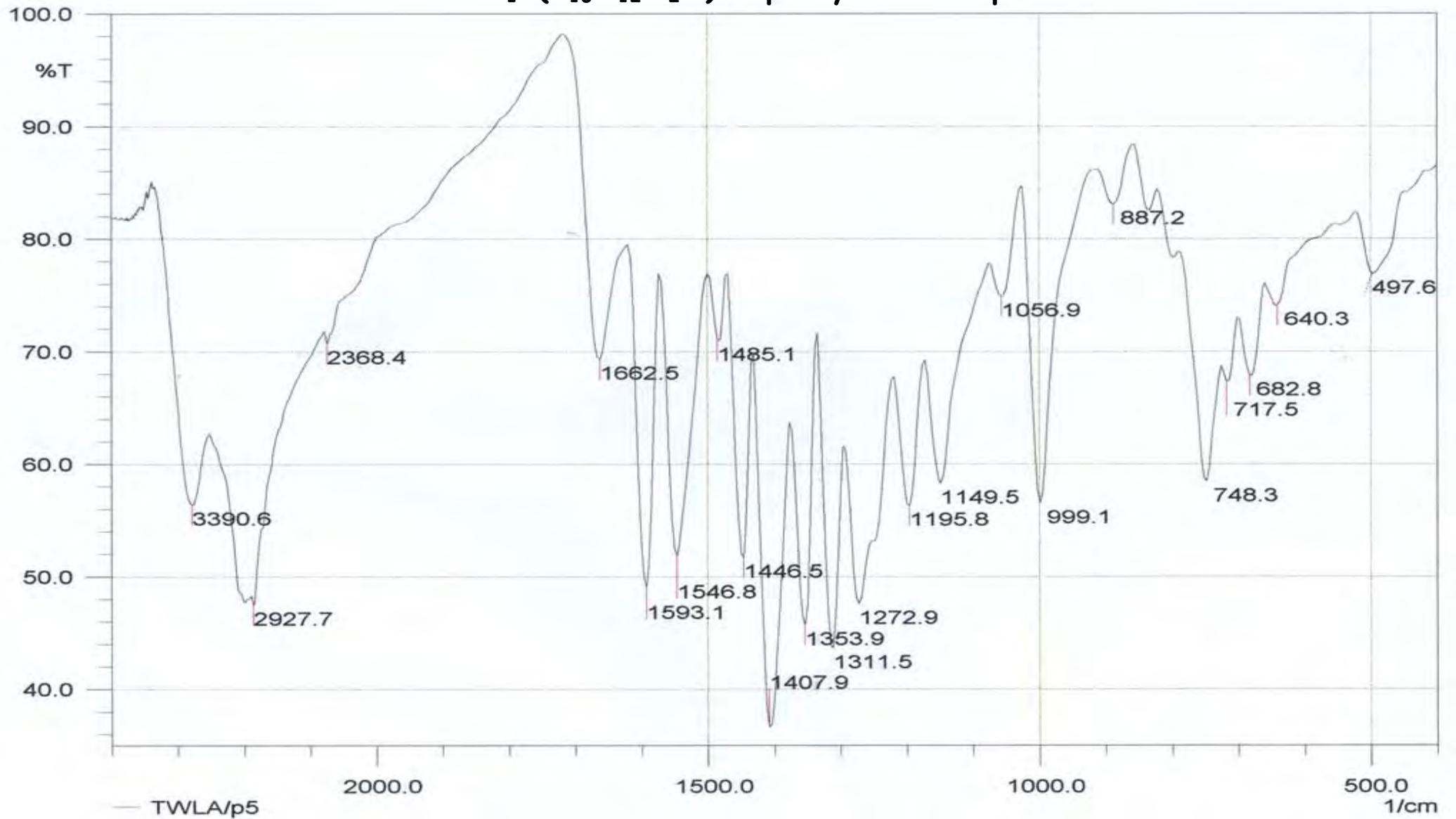
AZO -P₄-(C₁₆H₁₁N₃O₃) 1-(3-nitrophénylazo)-2-naphtol.



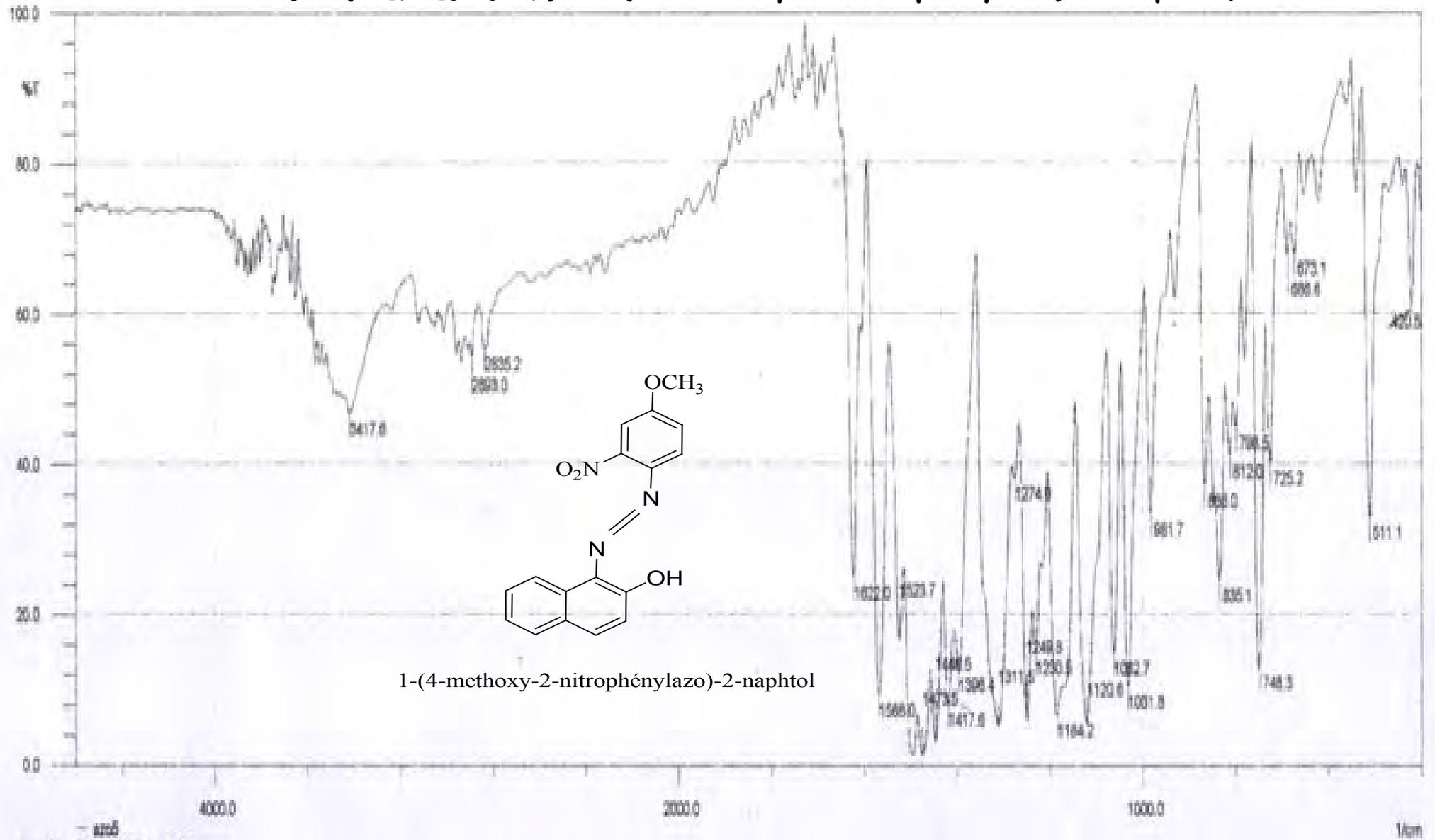
AZO -P₅ - (C₁₆H₉N₂O Br₃) 1-(2,4,6-tribromophénylazo)-2-naphtol.



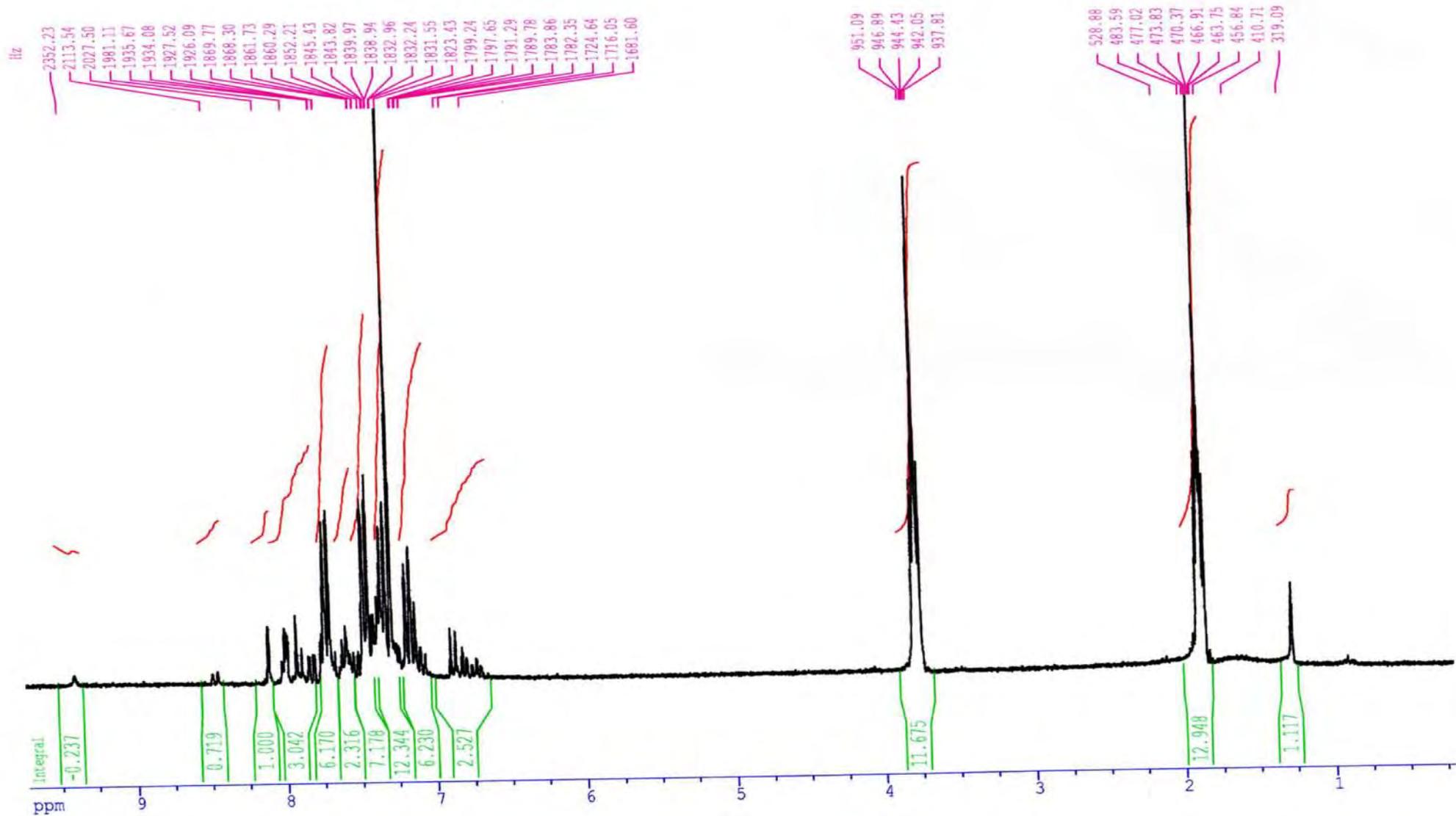
AZO -P₁-(C₁₆H₁₂N₂O) 1-phénylazo-2-naphtol.



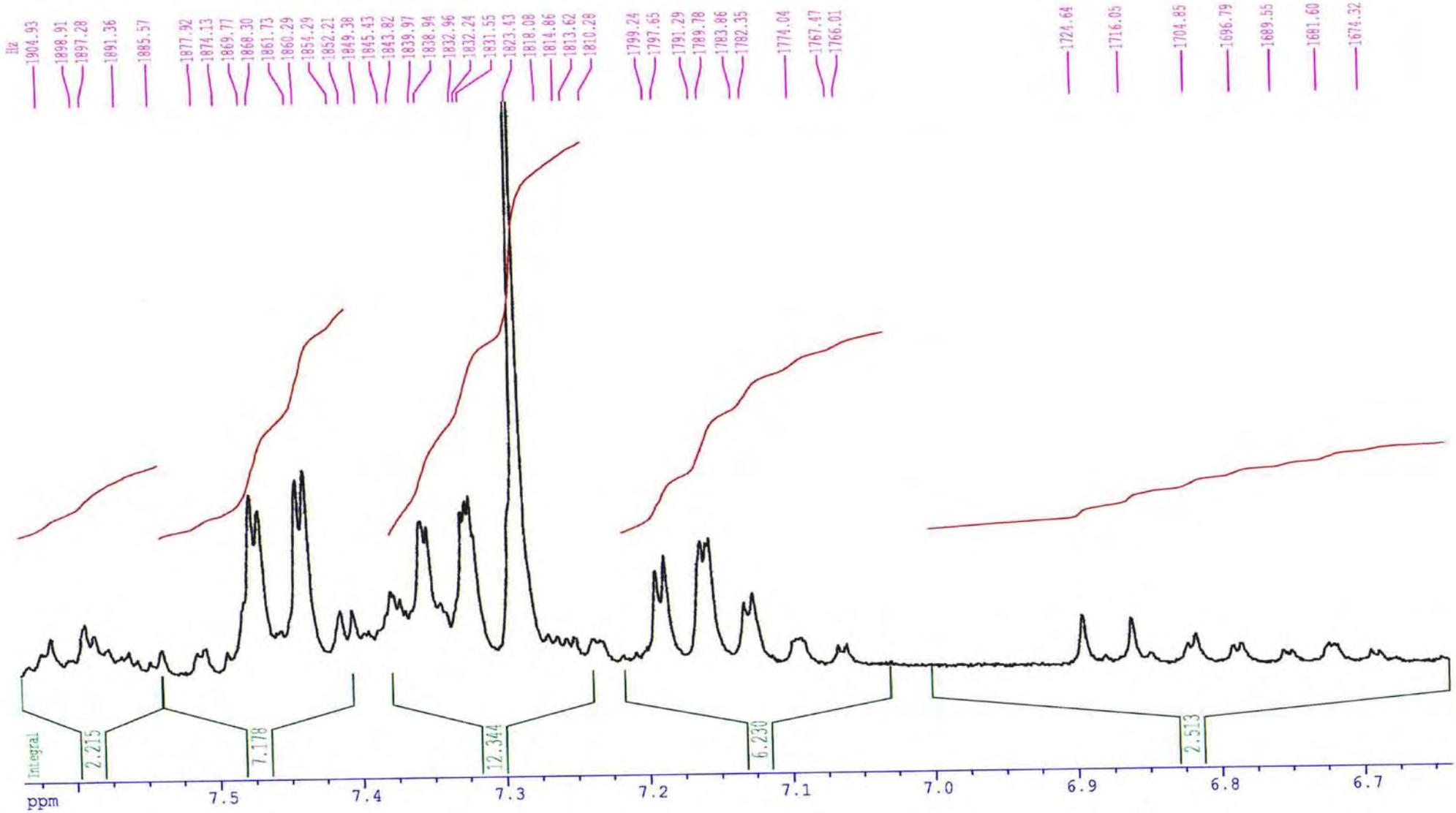
AZO -P₆ - (C₁₇H₁₃N₃O₄) 1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphthol.



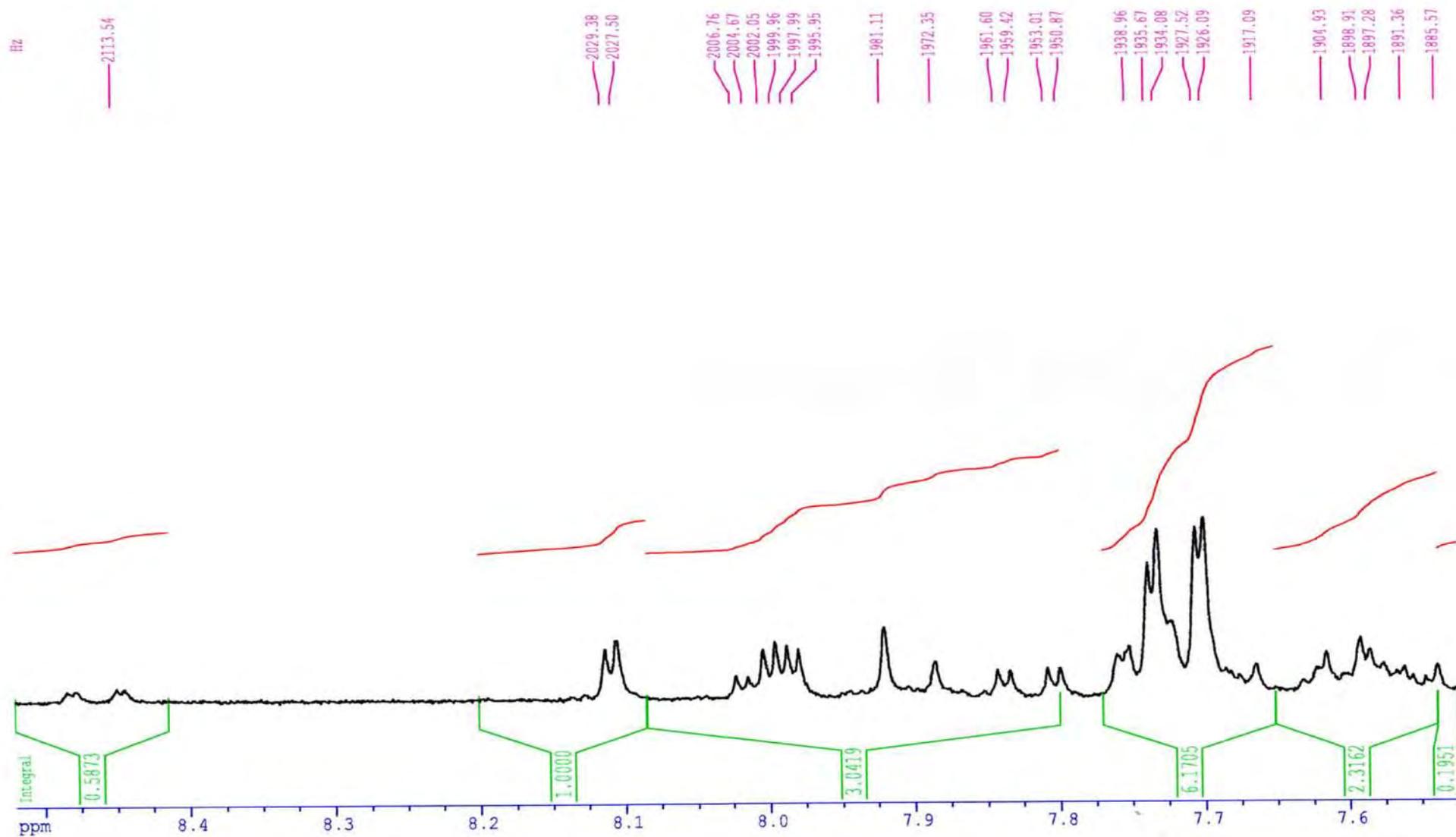
AZO-2-(C₁₄H₁₅N₂O₂) 3,6-dimethoxy-2-(phenyldiazenyl)aniline



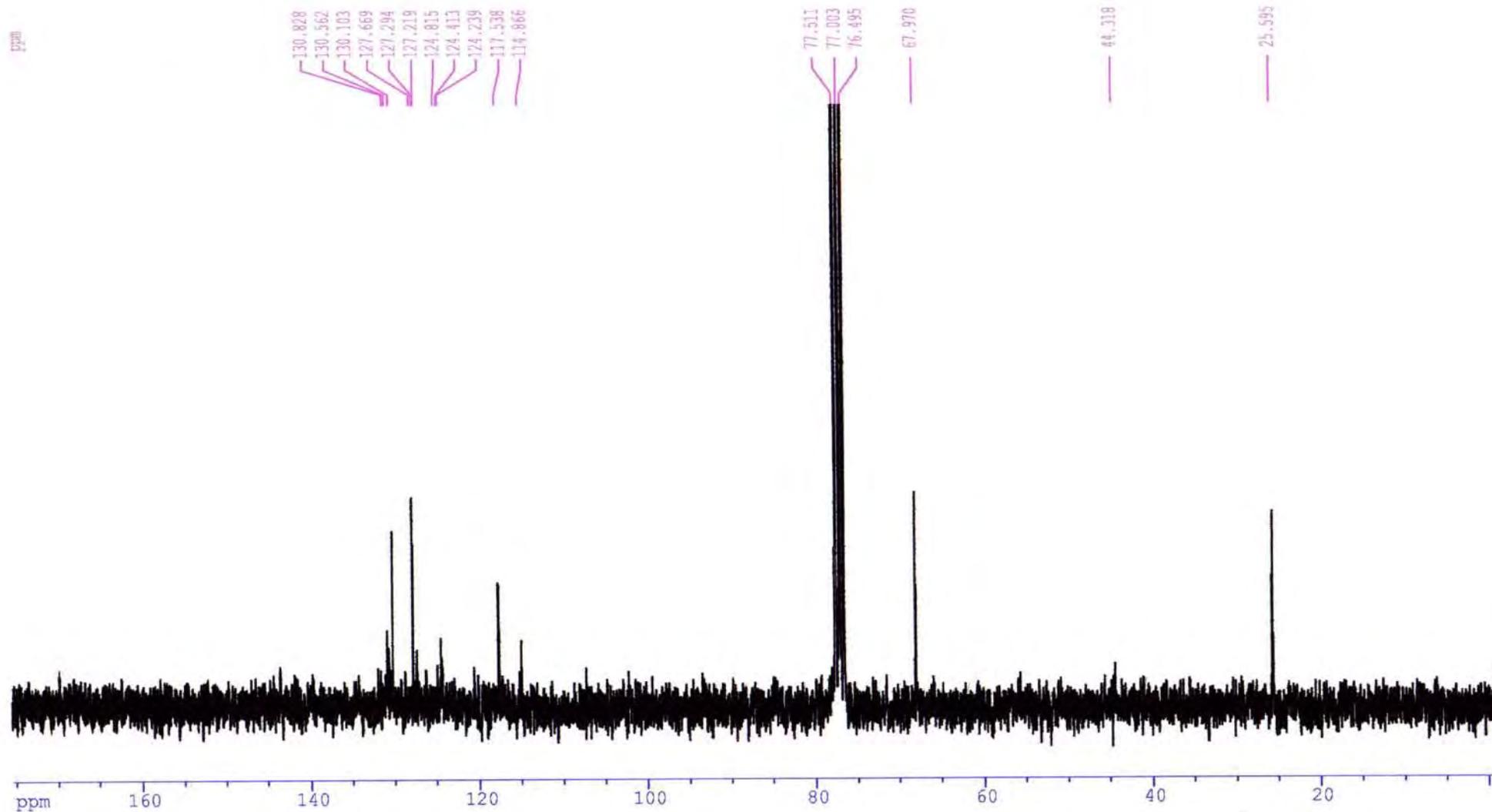
AZO-2-(C₁₄H₁₅N₂O₂) 3,6-dimethoxy-2-(phenyldiazenyl)aniline



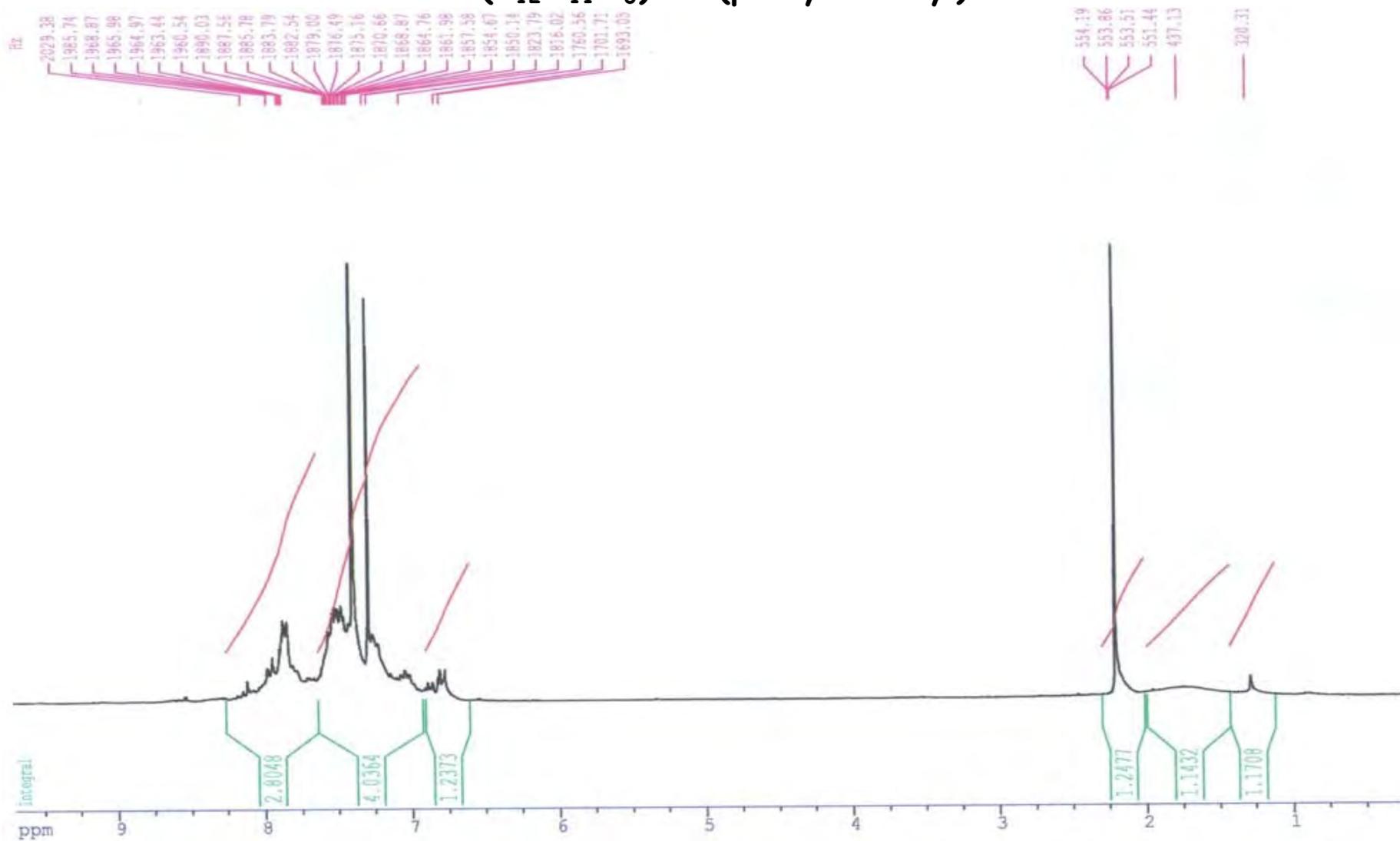
AZO-2-(C₁₄H₁₅N₂O₂) 3,6-dimethoxy-2-(phenyldiazenyl)aniline



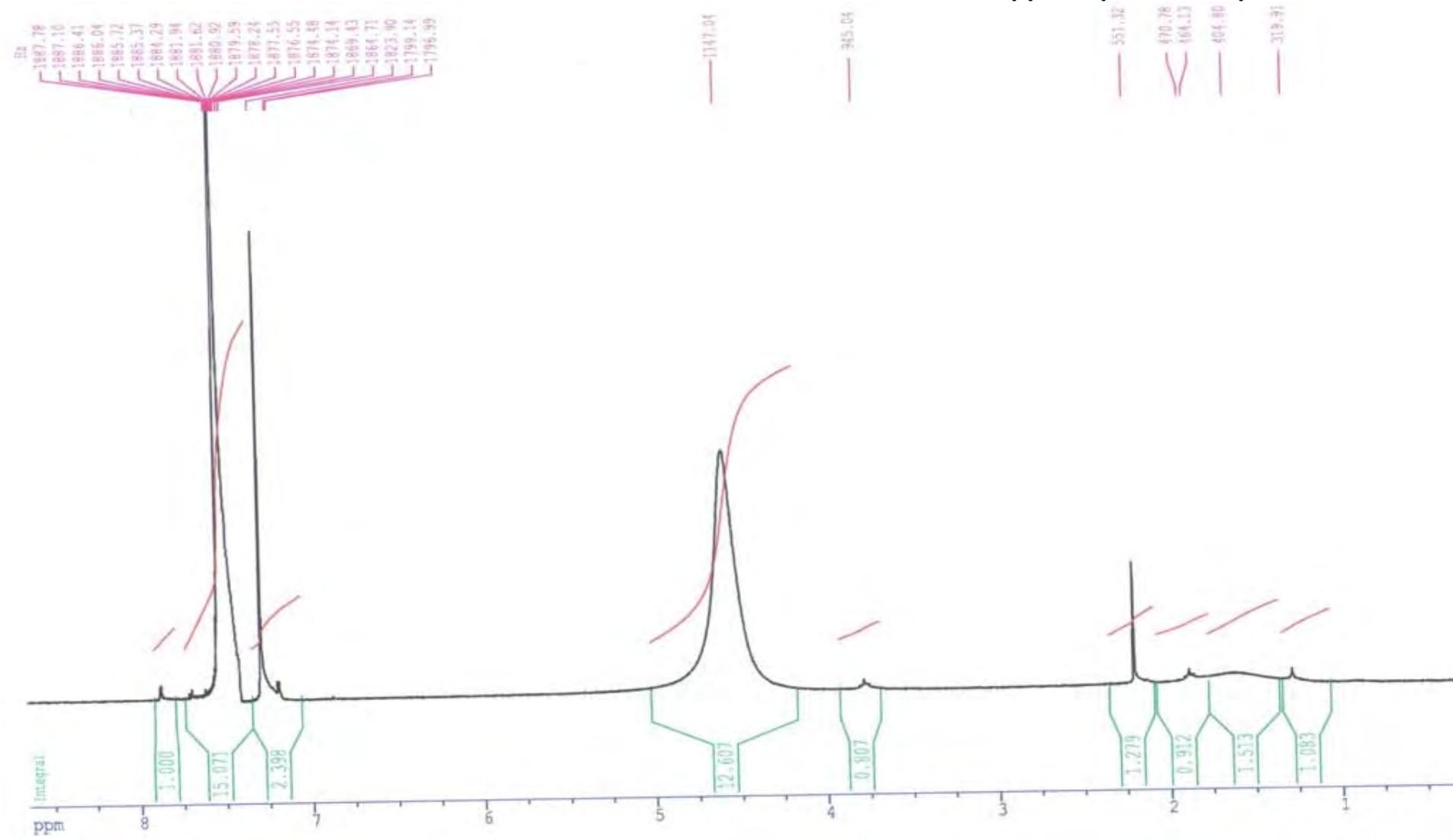
AZO-2-(C₁₄H₁₅N₂O₂) 3,6-dimethoxy-2-(phenyldiazenyl)aniline



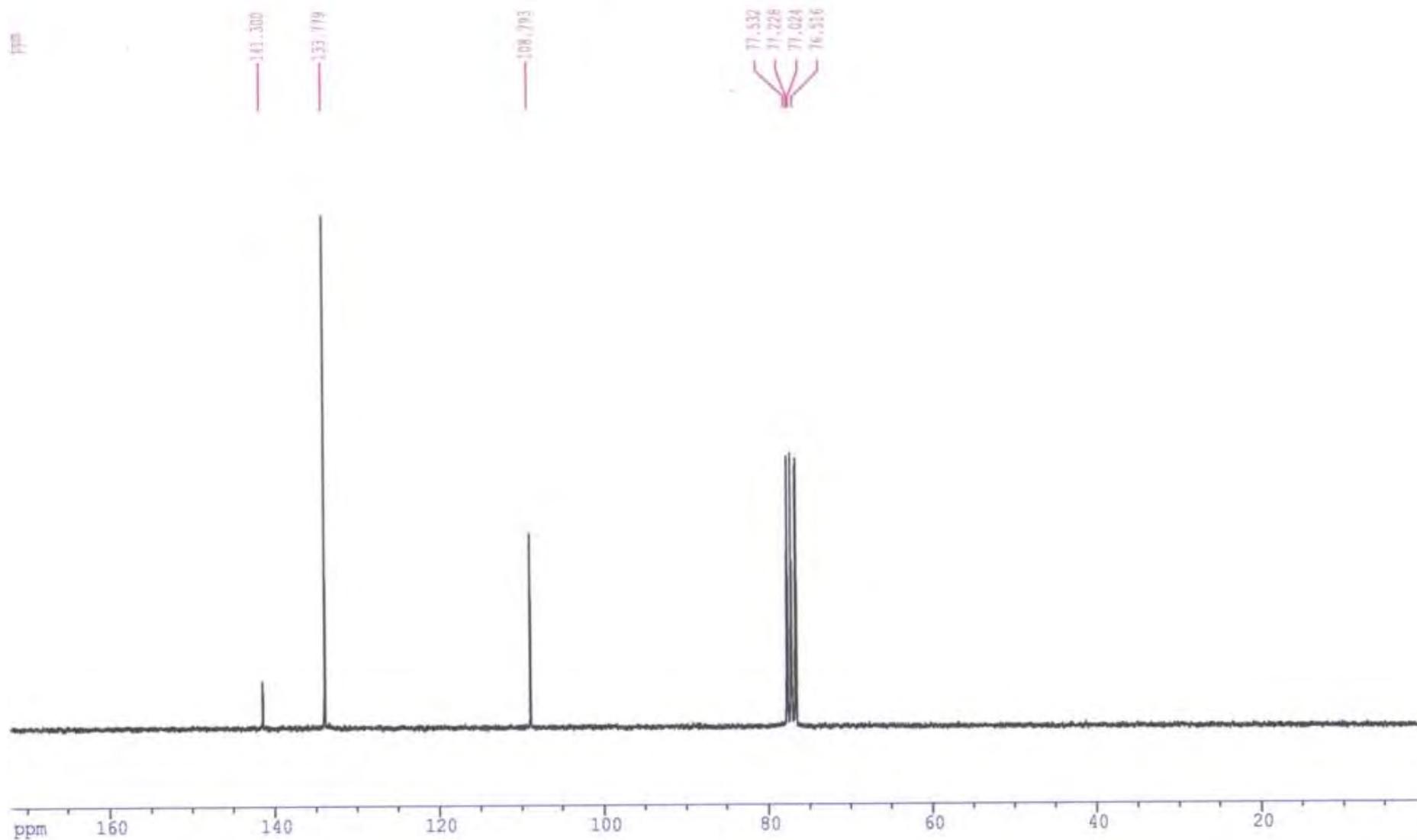
AZO-1- (C₁₂H₁₁N₃) 4-(phenyldiazenyl) aniline



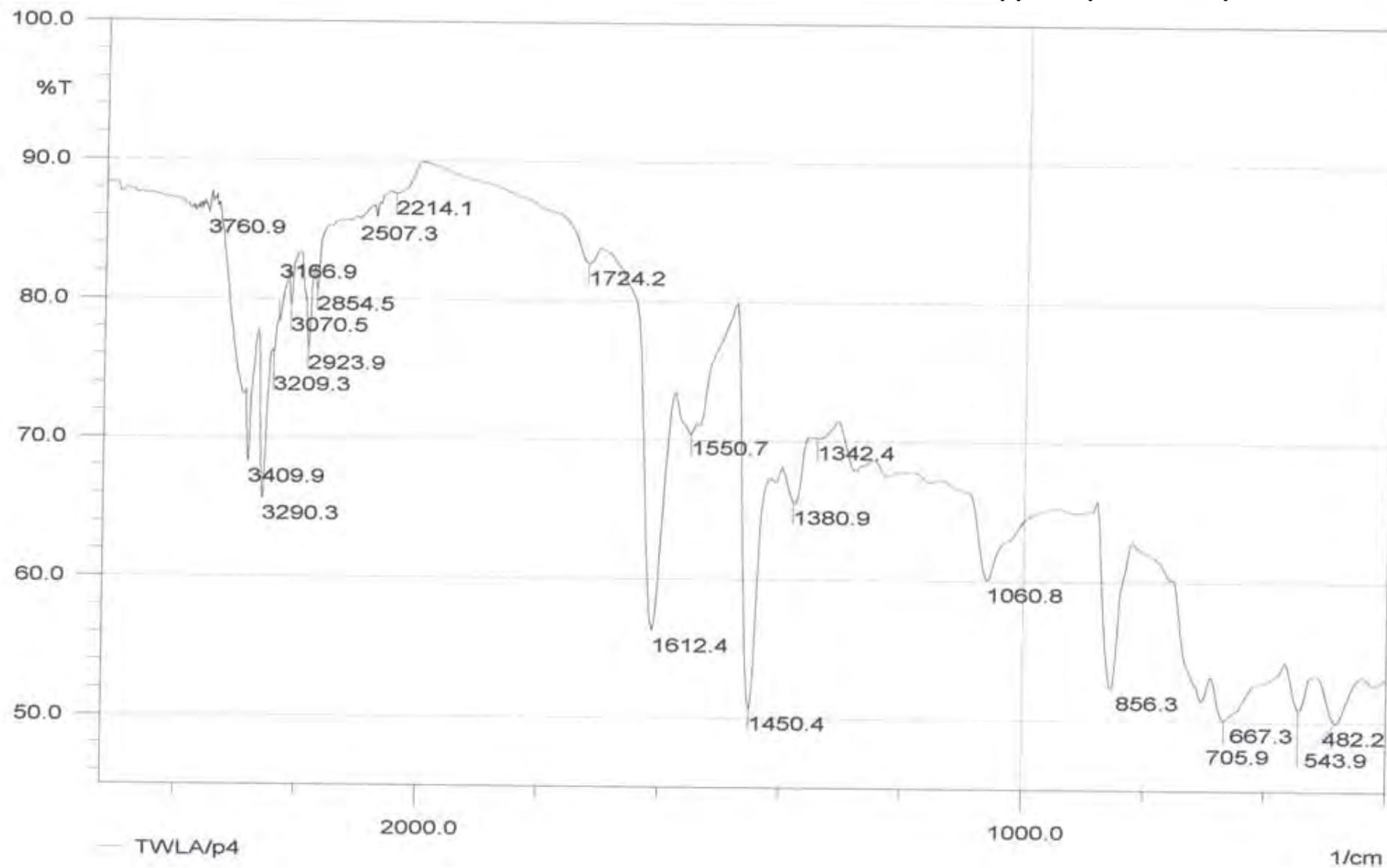
AZO-3- (C₁₄H₁₂N₃Br₃O₂) 2,4,6-tribromo-3-((2,5-dimethoxyphenyl)diazenyl)aniline.



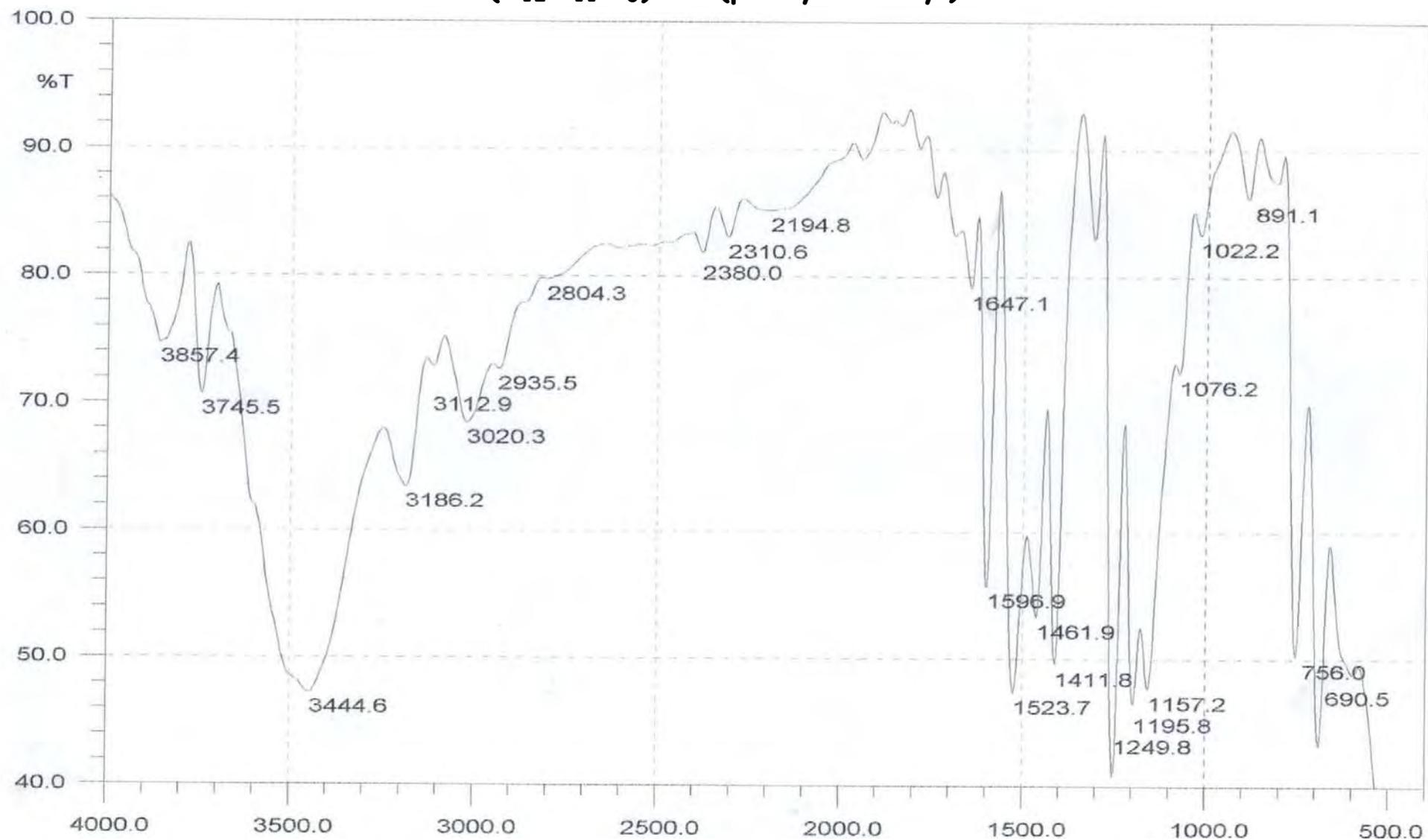
AZO-3- ($C_{14}H_{12}N_3Br_3O_2$) 2,4,6-tribromo-3-((2,5-dimethoxyphenyl)diazenyl)aniline



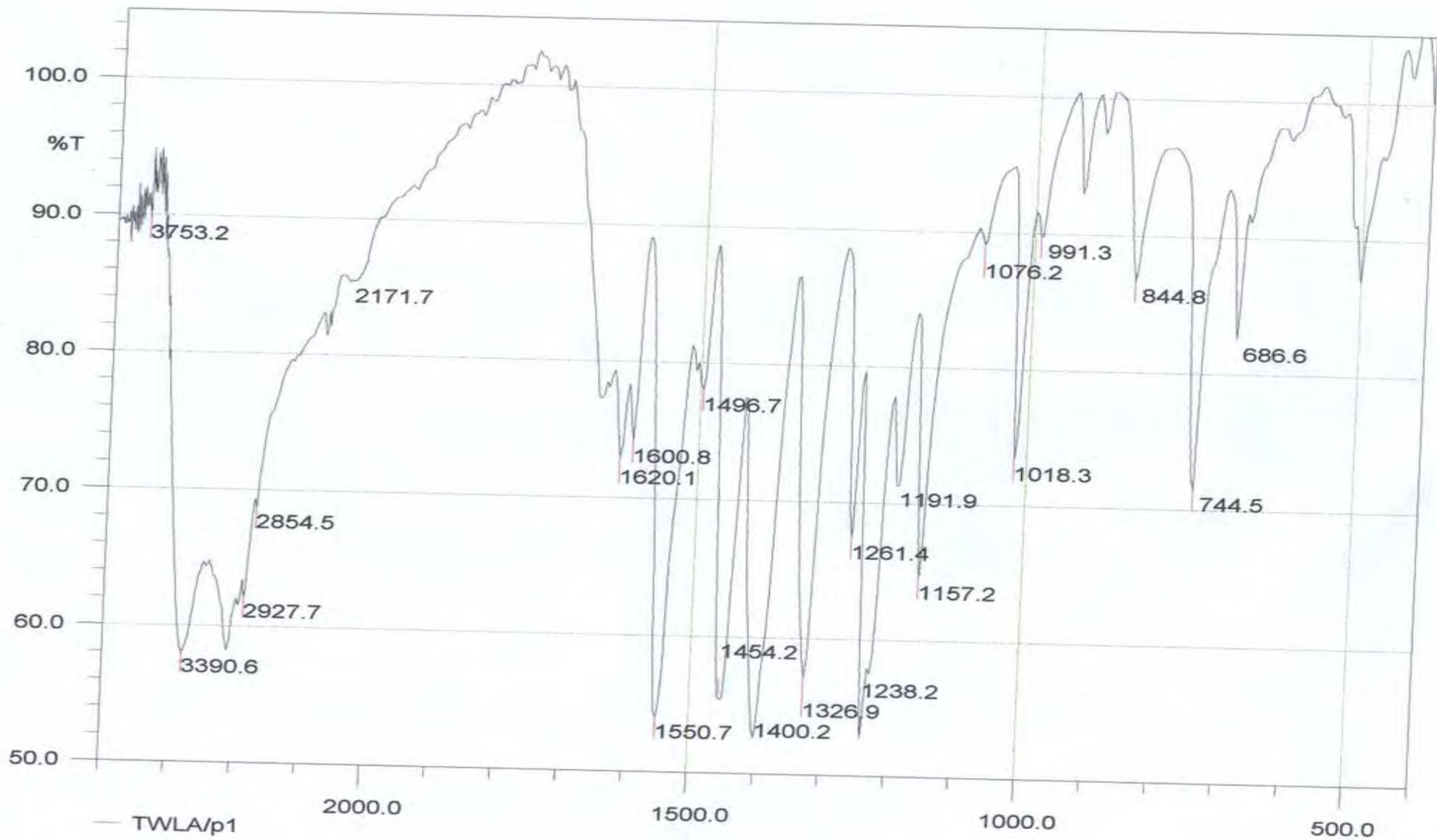
AZO-3- ($C_{14}H_{12}N_3Br_3O_2$) 2,4,6-tribromo-3-((2,5-dimethoxyphenyl)diazenyl)aniline



AZO-1- ($C_{12}H_{11}N_3$) 4-(phenyldiazenyl) aniline.



AZO-2-(C₁₄H₁₅N₂O₂) 3,6-dimethoxy-2-(phenyldiazenyl)aniline



Résumé

Ce mémoire de magister intitulé : « **structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse** » est consacré à l'étude des colorants azoïques, qui constituent une classe particulière de la chimie dont l'importance et l'intérêt restent encore de nos jours considérables. L'industrie des colorants constitue de nos jours un secteur d'investigation permanent qui ne cesse de se développer.

Le contenu de ce mémoire présente une modeste contribution à l'étude de quelques substances colorantes renfermant le chromophore $-N=N-$ subdivisée comme suit:

Le premier chapitre : est consacré à un aperçu bibliographique mettant en relief une vue historique et une présentation générale des substances colorantes naturelles et synthétiques, leur classification et leur application, ainsi que les principales propriétés physico-chimiques des structures azoïques en particulier et leur méthode d'obtention basée sur la réaction de diazotation- copulation.

Le deuxième chapitre : porte sur la synthèse de quelques colorants azoïques, suivi d'une étude analytique caractéristique des structures obtenues par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN ^{13}C , RMN 1H , RX...

Le troisième chapitre : s'attache à présenter une détermination structurale par diffraction RX des produits suivants : 2, 4,6 tribromoanilline et 1-phénylazo-2-naphtol.

- Deux formes tautomères en équilibre azo et quinonehydrazone sont mises en évidence, dont la planéité n'est pas avérée. à cause de l'interaction entre l'atome d'hydrogène, lié à l'atome d'azote, et l'atome d'oxygène.

Mots-clés:

Synthèse des colorants azoïques, Diazotation, Copulation, chromophores, DRX, RMN, IR.

Summary

This work untitled: «**structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse** » carries on the survey of chromogene structures organic that constitute a particular class of the organic chemistry of which the importance and the interest remain again nowadays are considerable.

Research in this domain was very developed and attracts the attention of chemists. Indeed by their aspect multi-applied the organic structures and see their utilization to intensify in various sectors of the current life: dyeing, microscopy, varnish, cosmetic, pharmacy, decoration, photographic mains...

We start in this domain with a library search which gives the characteristics, the food and pharmaceutical use of these dyes with some ways of synthesis quoted in the literature.

The content of this memory articulates around a modest contribution to the study of some class of azo-composed carriers of the -N=N chromophore - subdivided as follows:

- Historic and brief presentation of the main stains and the classic reactions that characterize them.
- Synthesis of a set of aromatic azo-composed with chromophoric residues.
- Characterization of structures by usual spectrometric methods: IR, ^{13}C , NMR ^1H , RX ...
- Two structures have been chosen to study its Structural determination by RX diffraction.

We also show that the molecule is not plane because of the interaction between the atom of hydrogen related to the atom of nitrogen and the atom of oxygen.

Key words.

Synthesis, azoïques, copulation, chromophores, RX diffraction, Spectrometric methods.

ملخص

أطروحة الماجستير هذه و المعنونة بـ :

«Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse»

تتطرق إلى الدراسة البنوية لأصبغ الأزويك $-N=N-$ والتي تكون قسما خاصا في الكيمياء حيث أن أهميتها و منافعها ما زالت معتبرة ليومنا هذا. بالإضافة إلى القيام ببحث مكتبي بينا فيه خصائص و مجالات استعمال هذه الأصباغ مع ذكر بعض طرق اصطناعها , الطريقة المستعملة في هذا العمل لاصطناع بعض مشتقات هذه الأصباغ ذكرت بالتفصيل.

البحث في مجال المواد الصابغة لا ينفك عن التطور و جلب أنظار الكيميائيين إذ أن المظهر المتعدد التطبيقات للبناء العضوية جعل استعمالها يدخل في مجالات مختلفة من الحياة اليومية : التلوين- التلميع - مواد الزينة - الصيدلة - الديكور- التصوير- النسيج...

محتوى هذه الأطروحة يركز حول دراسة بسيطة لبعض الأقسام الازو- مركبة حاملة الكروموفور $-N=N-$ ، والتي يمكن توزيعها على المحاور التالية :

- لمحة تاريخية و تقديم مختصر للملونات الأساسية و التفاعلات الكلاسيكية التي تميزها.
- تصنيع مجموعة من مركبات الازويك العطرية. وتحديد خصائص بنية المركبات المحصل عليها بطرق التحليل الطيفي المستعملة : $IR - RMN^{13}C - RMN^1H$ RX.....
- اخترنا مركبين لدراسة بنيتهما البلورية بواسطة تعريضهما للأشعة السينية.
- المركبات الناتجة تتبلور على شكل كينون هيدرازون و ازويك . و الرابطة الهيدروجينية بين ذرة الأكسجين و الهيدروجين المرتبط بذرة الأزوت تؤدي إلى انحناء في الجزيئة.

الكلمات المفتاحية:

اصطناع الأصباغ - التحليل الطيفي - الأشعة السينية- الأشعة الحمراء - الرنين النووي المغناطيسي للهيدروجين و للكربون.