

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N°d'ordre :

Série :

**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de **MAGISTER**  
**EN CHIMIE**

**Option :**

*Analyse, Synthèse et Environnement*

Par **BOUGUERIA HASSIBA**

Intitulé :

**ESSAIS DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION DE  
SUBSTANCES TINCTORIALES**

Devant le jury :

<b>Président</b>	<b>L.OUAHAB</b>	Professeur à l'université de Rennes
<b>Rapporteur</b>	<b>S.E.BOUAOUD</b>	Professeur à l'université de Constantine
<b>Examineurs</b>	<b>A.BOUCHOUL</b>	Maître de conférences à l'université de Constantine
	<b>H.MERAZIG</b>	Professeur à l'université de Constantine

**Soutenu le 20/01/2007**

## DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents.

Mes frères et mes sœurs.

Toute ma famille.

Tous mes Professeurs.

Tous mes collègues.

Tous ceux qui me sont chers.

# *Remerciements*

*Ce travail intitulé « Esais de Synthèse et de Caractérisation de Substances Tinctoriales » a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques à l'Université Mentouri de Constantine dirigé par Monsieur le **Professeur S.E.Bououd**, avec la précieuse collaboration de l'Université de Rennes (France).*

*J'exprime toute ma gratitude à :*

*Mr. Professeur **S.E. Bouaoud**, pour sa présence, sa patience, sa disponibilité, sa méticulosité, ses précieuses orientations, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude de ce qu'il a fait pour la réalisation de ce travail et d'être le **Rapporteur**.*

*Mr. le Professeur **L.Ouahab**, Directeur de Recherche au laboratoire LCSIM UMR 6511, CNRS, Rennes (France), m'a fait un grand honneur d'accepter si gentiment de présider ce jury malgré ses nombreuses occupations, je le prie de croire en ma profonde reconnaissance, pour l'aide précieuse qu'il a bien voulu nous apporté dans l'enregistrement des structures.*

*Mr **A. Bouchoul**, Maître de conférence à l'Université Montouri de Constantine, a permis à ce travail de se concrétiser grâce aux précieux conseils toujours encourageants, à l'entière disponibilité et à la facilité de consultation qu'il a toujours prodiguée, qu'il veuille bien trouver ici l'expression profonde de mon estime considérable et de mes sincères remerciements pour avoir accepté de diriger ce travail.*

*Mr. le Professeur **H. Merazig**, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury.*

*Mr. le Professeur **D.A. Rouag**, et Mr le Maître de conférences **K. Djebbar**, pour son aide et ses précieux conseils.*

*Mr. le Professeur **A. Mousser**, pour son encouragement.*

*Je remercie vivement mon amie **N. Benarousse**. Ce travail a pu être mené à son terme grâce à sa constante disponibilité et son aide efficace.*

*Je remercie **A. BenSegni** pour son aide en cristallographie et pour son encouragement.*

*Je remercie **Mr. M. Benathmane** d'avoir été là pendant tout ce temps.*

*Je remercie **N. Belloula** pour son aide en chimie organique et pour son encouragement.*

*Je remercie mes camarades de laboratoire, mes amis : **F.Rekhoum**, **N.Boudraa**, **S.Fareh**, **M.Zaater**, **M.Chaguer**, **N.Bouchakri**, **T.Belmachri**, **H.Hadjedj**, **A.Bouchama**.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu.*

## Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	01
------------------------------------	----

### **Chapitre I** : Généralités sur les structures moléculaires tinctoriales

#### Azo-composés

1. Un peu d'histoire sur les colorants.....	04
1.1. Les colorants naturels.....	04
1.2. Les colorants synthétiques.....	04
2. Définition .....	05
3. Utilité .....	06
4. Nomenclature.....	06
5. Nature des principaux colorants .....	07
Les colorants naturels. ....	08
Les colorants synthétiques.....	09
6. Les substances colorantes et le phénomène de coloration .....	11

#### Relation entre la couleur et la structure chimique des substances

Colorantes. ....	11
Spectre d'absorption et coloration.....	12
Effet bathochrome et hypsochrome.....	12
7. Les principaux colorants .....	13
Les anthocyanines, cyanines :.....	13
Les colorants anthraquinoniques : .....	14
Les caroténoïdes .....	14
Les colorants indigoïdes :.....	14
Les mélanines :.....	15
Les pigments tétrapyrroliques: .....	16
Les colorants azoïques.....	16
8. Application industrielle .....	16
Le textile, l'alimentation.....	17
L'imprimerie couleur.....	17
9. Répertoire des colorants alimentaires.....	18

### **Chapitre II** : présentation des colorants azoïques

1. Généralités.....	21
2. Diazotation .....	21

a. Stabilité des sels de diazonium .....	23
b. Réactivité des sels de diazoïque.....	24
3. Copulation diazoïque .....	25
4. Autres méthodes de formation des composés azoïques .....	28
5. Colorants monoazoïques .....	30
6. Colorants diazoïques.....	32
7. Colorants poly azoïques.....	33
8. Colorants azoïques à usage pharmaceutique et alimentaire.....	33
9. Structures chimiques de quelques colorants azoïques à usage alimentaire et Pharmaceutique.....	34
<b>Chapitre III : Etudes expérimentale : synthèse et caractérisation spectrométrique     d'azo-composés</b>	
III. 1. Synthèse de quelques colorants azoïques.....	38
1. Introduction.....	38
2. Matériel.....	38
3. Synthèse de Quelques Colorants Azoïques.....	39
III. 2. Etude spectroscopique.....	49
1. Généralités sur les méthodes spectroscopiques. ....	49
2. Analyse et interprétation des spectres de quelque composés préparés.....	51
<b>Chapitre IV: Etude solvatochromique de l'équilibre azo-quinonehydrazone     de dérivés d'azonaphtols chromogènes.</b>	
IV. 1. Généralité. ....	53
1.1. Loi de l'absorption.....	53
1.2. Les bandes d'absorption.....	54
1.3. Effets dus aux solvants (solvatochromie). ....	56
1.4. Principales classes de solvants. ....	58
IV. 2. Etude solvatochromique de l'équilibre azo-quinonehydrazone.....	58
<b>Chapitre V : Etude cristallographique.</b>	
1. Introduction.....	72
2. Détermination des structures cristallines.....	72
3. Hypothèse et affinement de la structure.....	72
4. Etude cristallographique du composé 'C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O F'.....	75

a. Partie expérimentale .....	76
b. Enregistrement et traitement des intensités diffractées.....	76
c. Résolution et affinement de la structure.....	77
d. Description de la structure et discussion.....	79
e. Définition et catégories des liaisons hydrogène.....	89
Conclusion générale .....	92
Référence .....	93
Annexe.....	98

## Introduction générale

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, 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 colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur. Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes.

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur mode d'application sur les substrats ou de leur structure chimique.

La seconde classification est fondée sur la nature du groupe d'atomes responsable de la coloration du composé, c'est-à-dire sur la nature du chromophore.

Parmi les principales familles distinguées par le classement chimique, on a effectué notre recherche sur les colorants azoïques, ces colorants représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes et ils ont un domaine d'application très large [1].



Ils sont des composés contenant le groupement d'atome azo (-N=N-). De formule générale (R-N=N-R') ; leur prototype est l'azobenzène (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Ce groupe azo découvert vers 1860 par le chimiste anglais, né allemand, Johann Griess, peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour obtenir les disazoïques trisazoïques, etc[2].

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

Ces composés sont obtenus en traitant des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation. Les composés du diazonium sont en général instables sous leur forme pure et sèche, et ont parfois été utilisés comme explosifs. Ils se décomposent rapidement lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Ils ont ainsi été utilisés dans les procédés photographiques semblables à la photocopie. En l'absence de lumière intense, ils sont stables en solution si celle-ci est à une température proche du point de congélation de l'eau. Ces composés peuvent participer à un grand nombre de réactions de variétés différentes et ont donc une grande importance en synthèse organique. La réaction la plus importante faisant intervenir les composés diazoïques est la réaction de couplage diazoïque, c'est-à-dire la réaction entre le composé diazoïque et les composés aromatiques aniline ou phénol. La molécule diazoïque et l'autre molécule se condensent et forment une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un groupe diazoïque. Le composé ainsi formé est appelé composé azoïque ou colorant azoïque. Il est stable et coloré [3].

Dans ce travail, présenté en cinq chapitres, nous évoquerons, en premier chapitre, le rôle et l'importance des colorants, En deuxième chapitre ,présentation des colorants azoïques. En troisième chapitre , on décrira la voie de synthèse qui nous a conduit à l'obtention de quelques dérivés d'azonaphtols, avec l'identification des groupements majeurs de ces dérivés par RMN.(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) et infra rouge ,la méthode de préparation de ces colorants utilisée dans leur synthèse avec quelques voies de synthèse importantes citées dans la littérature,. En quatrième chapitre. On exposera une étude solvatochromique des propriétés d'absorption électronique en terme de relation de corrélation entre la polarité du solvant et les effets structuraux des azo-composés synthétisés.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude cristallographique d'un dérivé d'azonaphtol, qui nous permettra de fournir des données intéressantes du point de vue structural.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les Structures Moléculaires Tinctoriales**

## **1. Un peu d'histoire sur les colorants.**

### ***1.1. Les colorants naturels.***

La célèbre grotte de Lascaux et ses peintures vieilles de 17 000 ans témoignent d'un usage très ancien des colorants naturels. Les premiers pigments utilisés sont le noir de carbone et l'oxyde de fer rouge.

En France, jusqu'à la fin du XIXe siècle, on cultive dans le Midi et en Alsace de la garance dont la racine fournit une substance colorante rouge.

Autres exemples : des feuilles de l'indigotier, on extrait un colorant bleu violacé ; une espèce mexicaine de cochenilles (insectes) permet d'obtenir du rouge carmin.

### ***1.2. Les colorants synthétiques.***

Le bleu et le vert égyptien sont les premiers colorants synthétiques. Le bleu égyptien, déjà utilisé 2 500 ans avant notre ère, est obtenu en chauffant entre 900 °C et 1100 °C un mélange contenant du calcium, du cuivre et du silicium. Le vert égyptien est obtenu dans des conditions semblables, avec les mêmes ingrédients, mais dans des proportions différentes.

La distillation du goudron, réalisée à partir de 1840, permet d'obtenir les matières premières (benzène, naphthalène) nécessaires à la fabrication des colorants. La palette de couleurs utilisée par les teinturiers s'élargit alors considérablement.

L'aniline dont l'oxydation produit le pourpre d'aniline est synthétisée par W. H. Perkin en 1856 alors qu'il cherchait à fabriquer de la quinine.

La naissance de la chimie moderne au milieu du XIXe siècle et l'apparition de l'industrie chimique sont à l'origine du développement de la fabrication des colorants synthétiques. [4].

### ***Quelques dates importantes***

- 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).
- 1856 : W.H. Perkin synthétise la mauvéine et construit la 1ère grande usine de colorants synthétiques.
- 1862 : P. Griess synthétise les 1ers colorants azotés. (par diazotation)
- 1869 : synthèse de l'alizarine (colorant rouge) par G. Graebe et G. Liebermann.
- 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.

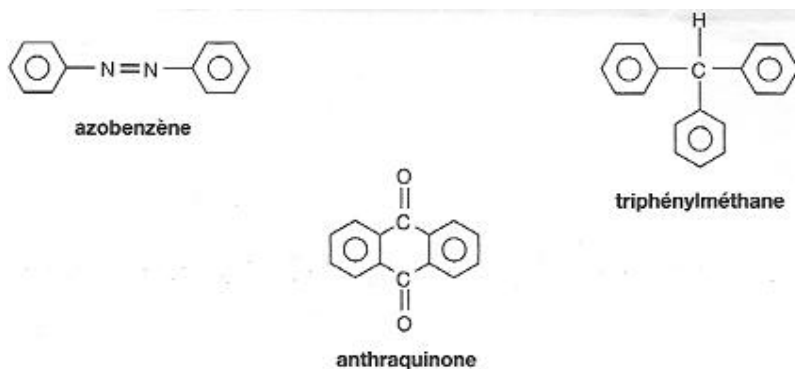
## 2. Définition.

Un colorant est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles. C'est le plus souvent un composé organique.

Sa couleur dépend essentiellement de sa structure : tous comportent plusieurs liaisons conjuguées :

- Les groupements chromophores qui permettent l'absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Pour les colorants organiques, trois des chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone. Leurs structures sont les suivantes, où le cycle représente le noyau benzénique :



- Le déplacement de l'absorption vers les plus grands longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés à ces chromophores. Parmi ces substituants auxochromes, on peut citer les groupes :



Ainsi, l'antraquinone est pratiquement incolore, tandis que l'alizarine est rouge.

### 3. Utilité.

Notre environnement ne peut plus se passer de matières colorantes. En effet les denrées alimentaires sont appétissantes car très colorées.

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. On consommerait avec réticence des aliments de couleur inhabituelle (poulet bleu, frites vertes, viande jaune), alors que le goût lui resterait le même.

Les colorants ont parfois une utilité autre que commerciale comme la caroténoïdes qui est transformés en vitamine A<sub>1</sub>. La tartrazine stabilise la vitamine C dans les boissons. Les couleurs sombres font office d'écran solaire et protègent les éléments photosensibles.

Le marché des colorants alimentaires représente plusieurs milliards de francs ce qui montre bien l'importance des colorants dans notre alimentation.

#### **4. Nomenclature.**

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques, parce que, d'une part, ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la constitution exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants se noms de plantes (la mauvéine, la fuschine, la garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphtalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées que ne donne aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = rouge ; J, Y ou G = jaune ; B = bleu ; 2B = plus bleu, etc.) ou une qualité (L = solide à la lumière). Afin d'y mettre un peu d'ordre, les associations britannique *Society of Dyers and Colourists* (S.D.C) et américaine *American Association of Textile Chemists and Colourists* (A.A.T.C.C) ont édité le *Colour Index*, en trois éditions (1971, révisé en 1976 puis en 1982), dénombrant près de huit mille colorants synthétiques chimiquement différents et plus de quarante mille dénominations commerciales. Cet ouvrage tient lieu de référence en la matière. Les colorants y sont classés selon leur structure chimique, leur usage (mode d'application, nuance) et leur désignation commerciale. Chaque colorant possède deux numéros de référence : le premier a trait la classification tinctoriale, le second caractérisant la constitution chimique. On notera que sous la référence tinctoriale sont répertoriés tous les noms commerciaux sous lesquels un colorant peut être vendu.

#### **5. Nature des principaux colorants.**

Il existe deux classes de colorants, les naturels et les synthétiques. En générale de nature organique, les colorants ont la propriété de colorer de façon durable la lumière sur laquelle ils sont appliqués, et ce, dans certaines conditions. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de

colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion.

### **5.1. Les colorants naturels.**

Jusque vers la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. Les premiers colorants connus sont ceux utilisés à Lascaux (France) ou à Altamira (Espagne), datant du Magdalénien. Ces colorants étaient des pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns. Dès 1500 avant notre ère, les Egyptiens réalisent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge). Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre. Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires.

Les colorants jaunes, les plus nombreux, sont généralement de qualité médiocre tant sur le plan du pouvoir tinctorial que sur celui de leur solidité à la lumière en comparaison avec les rouges et les bleus. Dans leur ensemble, ils sont obtenus à partir de sources végétales. Le plus utilisé, en particulier au Moyen Âge, est la gaude, qui, contrairement à la plupart des autres colorants jaunes, est basé sur un groupe chromogène de type flavone, relativement résistant aux oxydations atmosphériques.

Parmi les colorants rouges, on retrouve le kermès et la cochenille, qui sont tous deux obtenus à partir d'insectes, alors que le plus important, la garance, est un extrait de plante. Ce sont tous des dérivés hydroxyles de l'anthraquinone. La garance, utilisée avec un mordant métallique à base de mélange de sels de calcium et d'aluminium, conduit au fameux rouge turc, célèbre pour son éclat et sa tenue à la lumière. La structure de la pourpre (extraite du murex), voisine de celle de l'indigo, fut déterminée en 1909 par Fridlender. Au cours de cette expérience, pas moins de douze mille mollusques ont été utilisés pour isoler 1,4 gramme de colorant, ce qui illustre parfaitement les quantités impressionnantes de matières nécessaires à la fabrication des colorants naturels.



L'industrie de la pourpre est née à Tyr, sur les bords de la Méditerranée. Les Romains les plus fortunés en assurèrent la prospérité pendant plusieurs siècles, si bien que l'on retrouve de véritables montagnes de résidus de coquillages.

Les principaux colorants naturels bleus sont l'indigo, importé des Indes, et le pastel, cultivé dans les pays à climat tempéré. Ces deux composés n'en forment en fait qu'un seul, puisqu'ils contiennent le même principe colorant.

Parmi l'ensemble des colorants mentionnés, on distingue deux catégories : Les colorants à mordant et les colorants de cuve. Les premiers sont des composés peu solubles dans l'eau. Chimiquement, ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupes hydroxyles, souvent en position voisine de groupes cétoniques, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le procédé de teinture consiste en un traitement préalable de la fibre avec le sel métallique, c'est à dire le mordant, suivi d'un passage dans le bain de teinture contenant le colorant. Le complexe insoluble colorant mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie. En revanche, l'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve. Insolubles dans l'eau, il faut tout d'abord les dissoudre en réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline : la cuve. On plonge alors le tissu dans cette cuve avant de l'exposer à l'air, de sorte que par oxydation le colorant initial est régénéré à l'intérieur de la fibre.

## **5.2. Les colorants synthétiques.**

En 1856, William Perkin fit une découverte qui allait bouleverser les traditions séculaires en matière de teinture. Alors qu'il tentait de synthétiser la quinine, ce jeune chimiste anglais, assistant du professeur August Wilhelm von Hofmann, obtint, en oxydant de l'aniline impure avec du bichromate, un colorant mauve, soluble dans l'eau et l'alcool, avec lequel il fut possible de teindre la soie. Ce colorant, baptisé mauvéine, suscita un grand intérêt auprès des "soyeux" de la région lyonnaise. Ils furent séduits par sa nuance très vive et sa simplicité d'application, cela malgré son prix qui avoisinait celui du platine. Ce premier succès encouragea les chercheurs, qui soumirent l'aniline et la mauvéine à l'action des réactifs les plus divers dans l'espoir de préparer de nouveaux colorants. A l'époque, on ne connaissait pas la formule des

produits que l'on obtenait, et les essais ne pouvaient être réalisés qu'au hasard. On vit ainsi apparaître d'autres colorants d'aniline, comme la fuschine, découverte en 1858 par François Emmanuel Vergues. Bien que paraissant fortuites, ces découvertes sont liées à des développements récents de la chimie dans le domaine des dérivés de la pyrogénéation de la houille. De même, les travaux fondamentaux d'August Kekulé von Stradonitz sur la quadrivalence du carbone et, plus particulièrement, sur la constitution du benzène vont révolutionner toute la chimie des composés aromatiques et permettre à la synthèse des colorants de réaliser des progrès prodigieux. Plusieurs chercheurs s'inspirèrent de ces nouvelles théories et élucidèrent la formule de nombreux colorants. C'est ainsi que s'opéra un changement d'orientation dans la recherche. La tendance ne fut plus à créer du nouveau, mais à réaliser la synthèse de colorants dont la formule avait été déterminée par l'analyse. Ces travaux furent également motivés par la situation économique : malgré l'apparition des nouveaux colorants d'aniline, les colorants naturels comme la garance et l'indigo restaient les plus utilisés. Les résultats les plus spectaculaires et les plus retentissants furent successivement la synthèse de l'alizarine, principe colorant de la garance (Graebe et Liebermann, 1868) et, bien plus tard, celle de l'indigo (Heumann, 1890). La production de l'alizarine, de 40 tonnes en 1870, passa à 9500 tonnes en 1879, si bien que son prix fut ramené au dixième de celui de l'extrait de garance. Cela conduisit très rapidement à la disparition complète de la culture de la garance (midi de la France, Alsace). Les recherches qui aboutirent à la synthèse de l'indigo furent également entreprises pour abaisser le prix de revient de chacune des étapes, de ce procédé et allaient être à l'origine d'un grand nombre de découvertes importantes pour la chimie : fabrication de l'anhydride sulfurique, de l'acide sulfurique, de formaldéhyde, de l'éthylène, de l'ammoniac, du chlore, etc. Par la suite, une multitude de nouveaux colorants est apparue, et de nombreuses entreprises se sont créées et développées autour de découvertes comme celles des colorants au soufre (Vidal, 1893), des colorants de cuve anthraquinoniques (Bohn, 1901) et des phtalocyanines (1936). Le problème de la teinture des fibres hydrophobes fut résolu avec la découverte des colorants dispersés. La période qui suivit la Seconde guerre mondiale est caractérisée par le développement des pigments et des colorants réactifs (en 1951 sur la laine et en 1956 sur le coton avec les colorants Procion). Le cas des colorants réactifs est particulier, car la recherche ne s'est pas portée sur la synthèse d'une nouvelle molécule colorée, mais sur l'étude des mécanismes d'interaction entre le colorant et la fibre.

## 6. 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 au quelles elles donnent leurs couleurs.

Les pigments : sont des corps insolubles, mais qu'on les utilisent dans l'industrie pour aviver les couleurs.

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

Il existe un grand nombre de substances colorantes. Ceux qui nous intéressent sont les colorants azoïques.

### 6.1. Relation entre la couleur et la structure chimique des substances colorantes.

**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.

C'est **WITT (1876)**, qui est le premier à mentionné que la couleur apparaît généralement dans un composé organique lorsque ce composé contient certains groupements insaturés, ou possédant des liaisons multiples .

**WITT** a nommé ces groupements ayant des liaisons multiples "chromophore" qui sont par exemple : Nitro (-NO<sub>2</sub>-), Nitroso (-NO-), Azo (-N=N-), Azoamino (-N=N-NH-), Carbonyl (C=O), Thiocarbonyl (-C=S-).

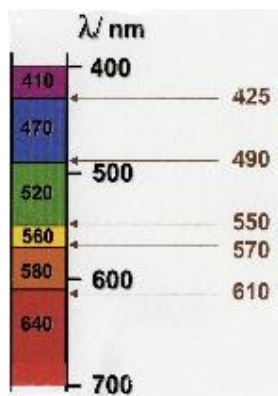
L'expérience a montré que lorsque le chromogène contient seulement un chromophore, la couleur du composé est généralement jaune et la couleur devient plus foncée à mesure que le nombre de chromophores augmente.

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 groupement  $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ . Ces auxochromes sont acides (-OH phénoliques) ou basiques.

### 6.2. Spectre d'absorption et coloration

Une substance nous apparaît colorée, parce qu'elle absorbe dans le spectre de la lumière blanche, seulement une certaine région appelée "bande d'absorption". La couleur apparente de la substance est celle de la partie complémentaire de la bande absorbée dans le spectre. Ainsi, une substance qui absorbe dans le violet apparaît jaune et vis versa et une qui absorbe dans le rouge apparaît verte et vis versa.

L'œil perçoit la couleur complémentaire de celle qui est absorbée.



- de 400 à 425 nm violet
- de 425 à 490 nm bleu
- de 490 à 550 nm vert
- de 550 à 570 nm jaune
- de 610 à 700 nm rouge

### 6.3. Effet bathochrome et hypsochrome.

L'absorption des corpuscules de lumière ; les photons provoquent l'augmentation de l'état d'énergie de la molécule, due en particulier à l'excitation des

électrons mobiles des groupements chromophores. Certains groupements peuvent faire varier l'état d'énergie de la molécule en agissant sur la répartition de la molécule dans le spectre, si ce groupement donne un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes (c'est-à-dire vers le rouge), on aura un effet "bathochrome", par contre si le déplacement est vers les petites longueurs d'ondes (vers le violet), on aura un effet "hypsochrome". Alors que le déplacement de la teinte du colorant a lieu en sens inverse du déplacement de la bande d'absorption, c'est-à-dire que dans un effet bathochrome la teinte se déplace vers le violet, ou vers une couleur plus foncée, et pour l'effet hypsochrome vers le rouge ou vers une couleur moins foncée.

Ainsi rendre une couleur plus foncée, veut dire que le changement de couleur (déplacement de la teinte) est comme suit :

Jaune → orange → rouge → violet → bleu → vert → noir.

L'expérience a montré aussi que les auxochromiques sont généralement bathochromiques et le remplacement de l'hydrogène dans un groupement de  $-NH_2$  par un  $-R$  ou un  $-Ar$  a toujours un effet bathochromique.

D'autre part l'acylation de l' $-OH$  ou l' $-NH_2$  généralement a eu un effet hypsochromique. De même la conjugation et l'augmentation des liaisons multiples rendent la couleur plus foncée.

On a comme règle générale : tout effet qui augmente la résonance des électrons mobiles de la molécule le long de la chaîne des atomes provoque un effet bathochrome.

Tout effet qui diminue cette résonance par diminution de la chaîne ou son interruption provoque un effet hypsochrome.

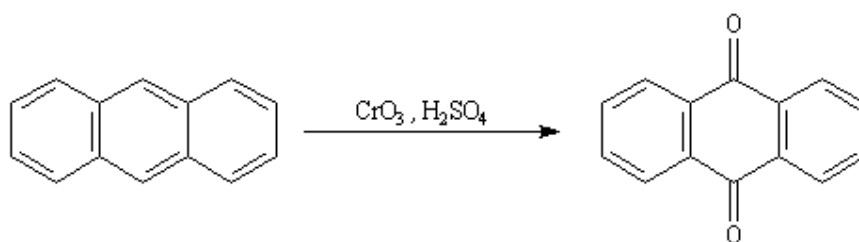
## **7. Les principaux colorants.**

### ***7.1. Les anthocyanines, cyanines :***

Ce sont des colorants naturels. On les trouve dans les plantes sous forme de glycosides. Les anthocyanines sont à l'origine de la couleur rouge présente dans le feuillage d'automne [5].

### 7.2. Les colorants anthraquinoniques :

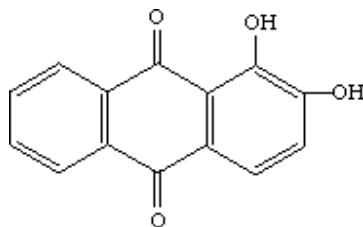
Les colorants anthraquinoniques sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et aminos(-NH<sub>2</sub>). On obtient des composés de toutes les teintes [6].



Anthracène

Anthraquinone

Ex.: le rouge alizarine (dont la structure a été déterminée par C. Graebe et G. Liebermann en 1869) s'obtient par substitution de 2 hydrogènes par 2 groupements OH



Rouge alizarine

La structure de l'alizarine marqua le début de la chimie anthraquinonique. Aujourd'hui, la production comprend un vaste assortiment de colorants aux couleurs résistantes. Les acides anthraquinoniques sont les matières premières les plus importantes pour la synthèse de ces colorants.

### 7.3. Les caroténoïdes :

Ce sont les pigments naturels les plus répandus; ils possèdent surtout des teintes jaunes et rouges. La plupart comportent environ 40 atomes de carbone.

Parmi eux le  $\beta$ -Carotène ( $C_{40}H_{56}$ ), on la trouve dans les carottes, l'huile de palme, les graines de citrouille, la luzerne, les orties et les brocolis. On l'obtient par extraction des plantes sèches avec de l'éther ou du trichloroéthylène.

#### 7. 4. Les colorants indigoïdes :

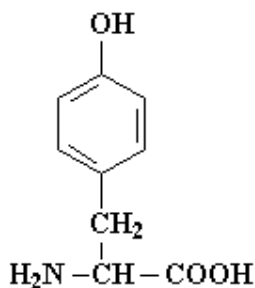
Ce sont des colorants résistants. Ils sont de nos jours essentiellement synthétisés. Ils ont pour structure de base l'indole que l'on trouve dans les coquilles de certains escargots de mer, ainsi que dans les plantes indigo et les animaux [7].

L'indigo était obtenu au Moyen Age sous forme de colorant bleu, par fermentation en tonneau, à partir de plants d'indigotiers. De nos jours, le colorant synthétisé par BASF depuis 1897 a largement remplacé le produit naturel.

Le pourpre antique est présent dans la glande hypochondriale d'un mollusque appelé Murex. Comme il faut ~ 9000 glandes pour 1g de colorant pourpre, celui-ci était très précieux au Moyen Age. Mais depuis 1909, on peut le synthétiser.

#### 7.5. Les mélanines :

Ce sont des pigments naturels bruns et noirs, résistants, dont la structure de base est la tyrosine :

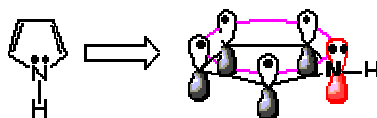


Tyrosine

On les trouve dans les cheveux, la peau, les yeux des mammifères et dans les plantes. On les utilise pour la teinture des fourrures et des cheveux.

### 7.6. Les pigments tétrapyroliques:

Ils forment souvent des complexes métalliques ; ils sont composés de 4 cycles pyrroliques:



PYROLE

Ils remplissent des fonctions physiologiques importantes chez les animaux, les plantes et les micro-organismes. Les plus importants sont la bilirubine, la chlorophylle et l'hémoglobine.

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

### 7.7. Les colorants azoïques :

Ils sont synthétisés par diazotation (ou copulation diazoïque) . On voit que les colorants naturels sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits), mais aussi dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les y trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines. Ex.: garance, cochenille, indigo, pourpre, ...

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants naturels a beaucoup diminué. On ne les utilise plus, dans l'industrie textile, du cuir et du papier, que pour des traitements spéciaux. Ils restent en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques.

Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptés à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché.

Les principaux pays producteurs de colorants sont les U.S.A, l'Allemagne, la Grande-Bretagne, la France.



## **8. Applications industrielles.**

Les colorants ont beaucoup d'applications industrielles. On les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile, le papier, le cuir, les semences, le ciment, les enduits (plâtre, colle, ciment), le bois, les fleurs séchées. On les utilise également dans l'industrie alimentaire [8].

### ***8. 1. Le textile, l'alimentation***

La teinture permet de fixer un colorant dans un tissu. On peut obtenir toutes les teintes en mélangeant des colorants.

Les colorants alimentaires sont nombreux, ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé.

### ***8. 2. L'imprimerie couleur***

Le mélange de colorants peu nombreux permet d'obtenir toutes les couleurs par synthèse soustractive.

Les colorants synthétiques ne sont pas toujours inoffensifs pour la santé. Certains possèdent d'ailleurs une dose journalière admissible (DJA) : c'est la dose de colorant à ne pas dépasser, calculée pour une personne adulte d'environ 70 kg. Le risque de dépassement de ces doses est encore mal connu sur l'homme, mais on a mis en évidence l'apparition de cancers, de malformations et d'irritations en cas de doses trop fortes sur des animaux. Comme ces colorants sont très utilisés dans les bonbons, voilà une bonne raison pour ne pas en abuser !

## 9. Répertoire des colorants alimentaires.

Code	Nom usuel	Origine	Utilisation	D.J.A** en mg par kg de poids	Effet(s) sur la santé
E 100	Curcumine	Extrait du curcuma	Moutarde, potages, produits laitiers	Aucune	A forte dose, stimulent les sécrétions biliaires
E 101	Riboflavine	Origine végétale	Produits laitiers, pâtisserie, desserts	Aucune	Bénéfique car c'est la vitamine B2
E 102	Tartrazine	Synthétique	Nombreux aliments et médicaments	7,5	Rend hyperactif, cancérigène, mutagène
E 104	Jaune de quinoléine	Synthétique	Liqueurs, boissons, bonbons	0,75	Cancérigène ; interdit en Australie, U.S.A
E 110	Jaune-orangé S	Synthétique	Nombreux aliments	2,5	Rend hyperactif, cancérigène, tumeurs rénal chez les animaux. Cancérigène ?
E 120	Cochenille, Carmin	Origine animale	Apéritifs, charcuterie, produits laitiers	Aucune	Risque d'intolérance mineure
E 122	Azorubine	Synthétique	Nombreux aliments	2,0	Rend hyperactif, cancérogénicité controversée
E 123	Amarante	Synthétique	Caviar seulement en France (très réglementé), interdite aux Etats-Unis	0,75	Rend hyperactif, cancérigène, dépôts calcaires dans les reins chez les animaux
E 124	Rouge cochenille	Synthétique	Nombreux aliments	0,15	Rend hyperactif, cancérigène

E 127	Erythrosine	Synthétique	Bonbons, fruits au sirop, fruits confits	2,5	Cancer thyroïde chez les animaux, influence sur les fonctions nerveuses
E 131	Bleu patenté V	Synthétique	Glaces, bonbons, liqueurs	2,5	Cancérogénécité non établie, interditen Australie
E 132	Indigotine	Synthétique	Nombreux aliments	5,0	Innocité très mal connue
E 140	Chlorophylle	Naturel végétal	Très rare en France	Aucune	Considéré inoffensif
E 141	Cuivre + chlorophylle	Naturel + cuivre	Très rare en France	15,0	Problématique pour certaines maladies
E 142	Vert acide brillant	Synthétique	Bonbons, desserts, liqueurs	5,0	Serait cancérigène
E 151	Caramel	Naturel végétal  (issu du maïs transgénique)	Nombreux aliments	Aucune	Considéré comme inoffensif
E 151	Noir brillant BN	Synthétique	Bonbons, glaces	0,75	Rend hyperactif, diminue activité enzymes
E 153	Charbon végétal médicinal	Naturel végétal	Nombreux aliments, autorisé en France pour le fromage de chèvre biologique	Aucune	Considéré comme inoffensif
E 160*	Caroténoïdes	Naturel ou synthétique	Nombreux aliments	Aucune	Bénéfique car c'est la vitamine A
E 161*	Xanthophylles	Naturel végétal	Potages, charcuteries, condiments	Aucune	Considéré comme inoffensif
E 162*	Bétanine	Naturel végétal	Nombreux aliments	Aucune	Considéré comme inoffensif

E 163*	Anthocyanes	Naturel végétal	Très rare en France	Aucune	Considéré comme inoffensif
E 170	Carbonate de calcium	Minérale	Très rare en France, utilisé pour toute l'A.B	Aucune	Considéré comme inoffensif
E 171	Dioxyde de titane	Minérale	Très rare en France	Aucune	Cancérogénéicité non établie
E 172	Oxydes de fer	Minérale	Rare en France, utilisé pour certains aliments de l'A.B	Aucune	Considéré comme inoffensif
E 173	Aluminium	Minérale	Enrobage des confiseries au sucre	Aucune	Suspecter de faire apparaître la maladie d'Alzheimer
E 174	Argent	Minérale	Enrobage des confiseries au sucre	Aucune	Empoisonnement des reins
E 175	Or	Minérale	Enrobage des confiseries au sucre	Aucune	Perturbation formule sanguine
E 180	Pigment rubis	Synthétique	Seulement croûte de fromages comestibles	Aucune	Rend hyperactif, cancérigène ?

\* colorations diverses

\*\* dose journalière admissible

# **Chapitre II**

## **Présentation des Colorants Azoïque**

$\text{OH}^- + \text{OH}_2$ , puis finalement l'ion nitrosonium  $\text{NO}^+$  [13].

La facilité de diazotation des amines aromatiques est fonction de leur basicité qui dépend, elle-même, de la nature et de la position des substituants présents sur le noyau.

Les amines très basiques, porteuses de substituants électrodonneurs, sont facilement attaquées par les agents de diazotation, alors que les amines peu basiques renfermant des substituants électroattracteurs sont plus résistantes à la diazotation.

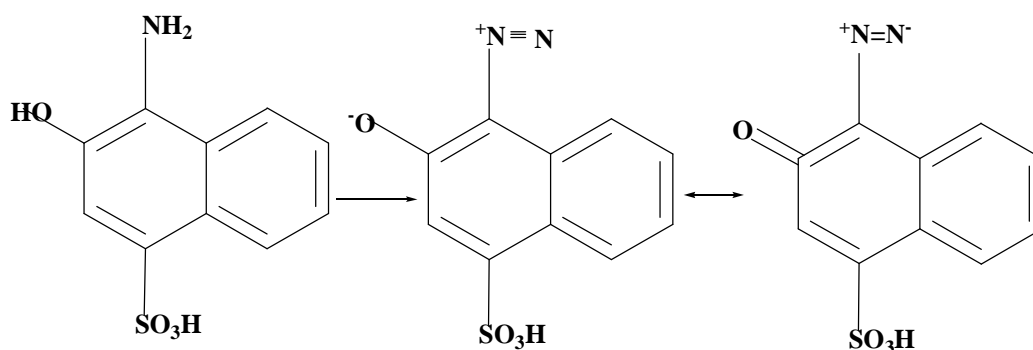
La méthode la plus générale consiste à dissoudre l'amine dans 2,5 à 3 moles d'une solution de HCl et d'y ajouter vers  $0^\circ\text{C}$  la quantité théorique de  $\text{NaNO}_2$  sous agitation.

La réaction globale peut s'écrire :

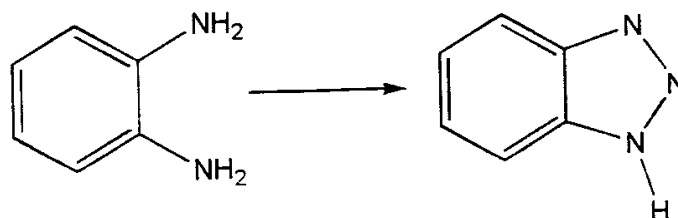


Mais il existe des variantes de ce procédé que l'on applique aux composés aminosulfoniques et aux aminophénols.

Dans le cas de certains aminophénols très sensibles à l'action oxydante de l'acide nitreux, on doit recourir quelquefois à des techniques spéciales. Ainsi, l' amino-1-hydroxy-2-sulfo-4naphtalène, intermédiaire important, est diazoté en absence d'acide minéral, en solution aqueuse vers  $20^\circ\text{C}$ , par le nitrite de sodium sous forte agitation [14].



Ces diazoxydes, plus stables que les sels de diazonium ordinaires, peuvent être utilisés en solution aqueuse ou être isolés sous forme de sel de sodium. Dans le cas de certaines ortho diamines, la diazotation conduit non pas au sel de diazonium attendu mais à un benzotriazole qui ne couple pas [15].

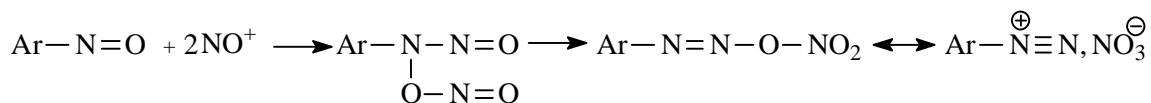
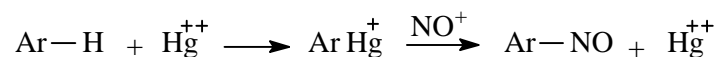


Signalons que la métaphénylène diamine, la paraphénylène diamine et les benzidines peuvent être normalement diazoté ou tétrazotées.



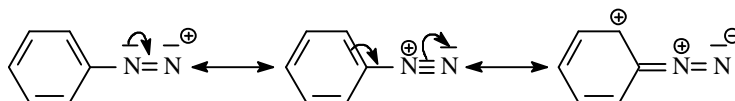
On peut diazoter aussi certains composés aromatiques autres que les amines primaires par action d'acide nitreux en milieu sulfurique en présence de sels mercuriques comme catalyseur.

Le mécanisme proposé correspond au schéma suivant [16] :



### a. Stabilité des sels de diazonium

Dans la série aromatique, la stabilité des sels de diazonium est due à la délocalisation de la charge positive par l'intermédiaire des électrons  $\pi$  du noyau [17-18].



L'absence de cette délocalisation dans les systèmes aliphatiques explique la grande instabilité des sels de diazonium de cette famille. En règle générale, les sels de diazonium ne sont pas isolés (à l'état sec, ils sont, en effet, des explosifs et peuvent

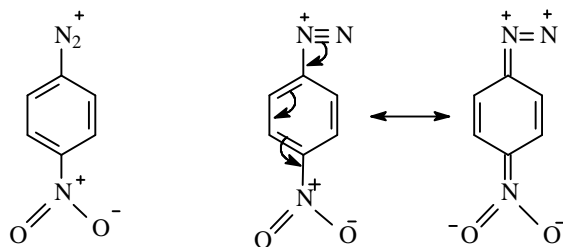
déflagrer par suite d'un choc), mais préparés et utilisés en solution dans l'eau. Leurs solutions ne peuvent être conservées que pendant un temps limité, à basse température et en absence de lumière. Certaines amines aromatiques donnent des sels de diazonium peu solubles, c'est le cas de quelques acides aminosulfoniques ou aminocarboxyliques qui forment des composés bétaïniques [19] :



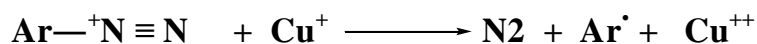
## b. Réactivité des sels de diazonium

Le cation aryldiazonium est un agent électrophile dont la réactivité dépend de la nature des substituants du système aromatique auquel il est lié.

L'introduction de groupements électroattracteurs comme le groupe nitro en position ortho ou para du groupement diazonium renforce son caractère électrophile en augmentant la charge positive de ce groupement [20].



Dans d'autres réactions, le cation diazonium perd de l'azote, se comportant comme source de cation  $\text{Ar}^+$ . Toutefois, cette décomposition n'est probablement pas toujours ionique; divers métaux et leurs sels, ceux de cuivre en particulier, la facilitent; dans ce cas, on admet une décomposition radicalaire [21].





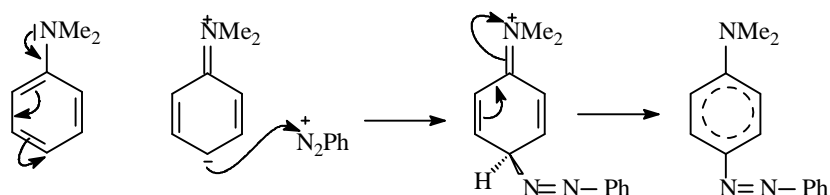
### 3. Copulation diazoïque

On appelle copulation diazoïque la réaction des sels de diazonium avec [22] :

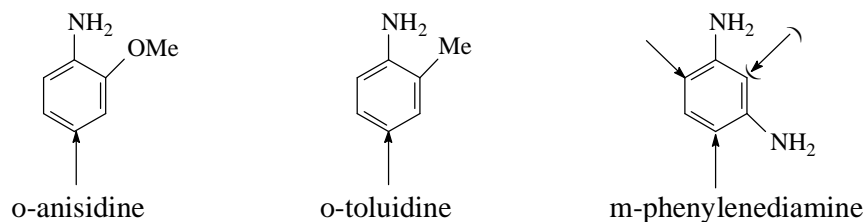
- les composés aromatiques hydroxylés et leurs éthers;
- les amines aromatiques ;
- les substances renfermant des groupes  $-CH_2-$  actifs comme les  $\beta$ -dicétones et les acétoacétanilides ;
- les hydrocarbures comme les diènes conjugués, le styrène, le pentaméthylbenzène, ...

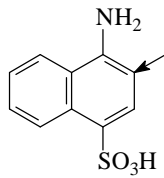
La copulation est une substitution électrophile par le cation diazonium qui ne peut attaquer que des noyaux aromatiques activés (amines, phénols, éthers phénoliques, polyméthylbenzènes, etc.), à cause de sa faible électrophilie [23].

La copulation avec les amines et les phénols est très dépendante du pH. Avec les amines elle se fait en milieu légèrement acide en conduisant, si la position para est libre, à des composés para aminoazoïques [24].

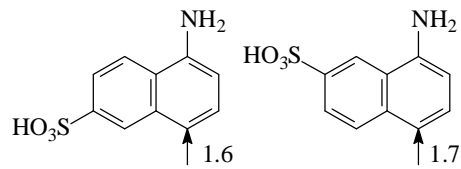


Si la position para est occupée, il y a copulation en ortho. Parmi les copulants aminés importants entrant dans la composition des matières colorantes, nous pouvons citer les composés suivants (la flèche indique la position où s'effectue la copulation diazoïque) [25-26] :

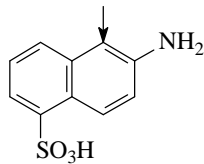




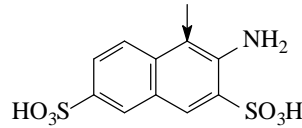
acide naphthionique



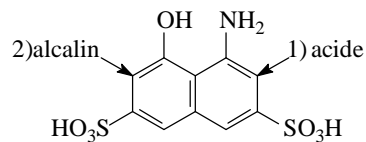
acide Cleve



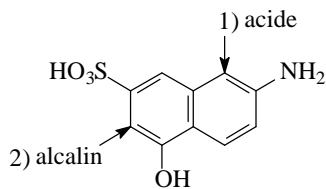
acide 2-aminonaphtalene-5-sulphonique



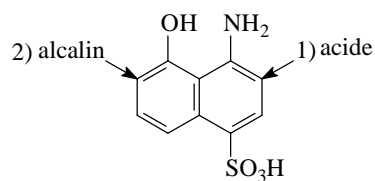
acide 2-aminonaphtalene-3,6-disulphonique



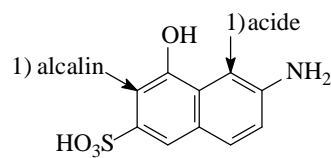
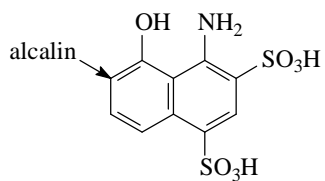
acide H



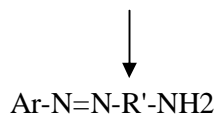
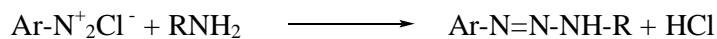
acide J



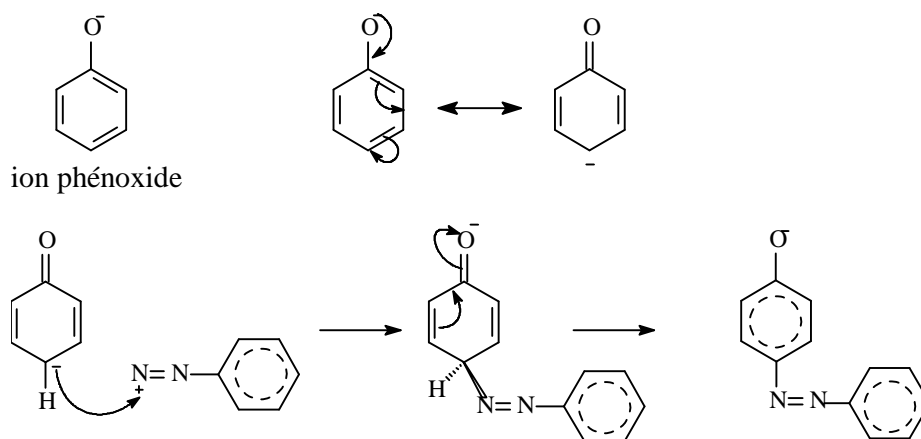
acide S



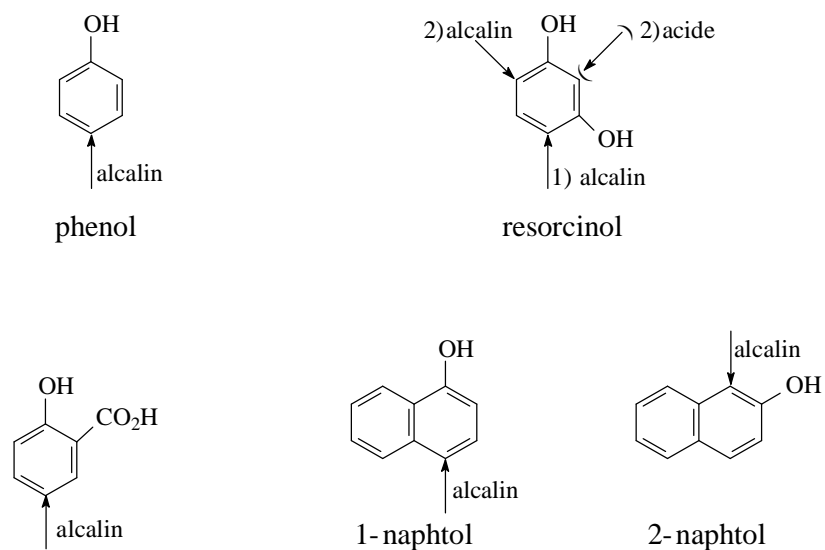
En milieu neutre, les amines primaires conduisent à des composés diazoaminés qui, sous l'action d'acides, se transforment en composés aminoazoïques [27].

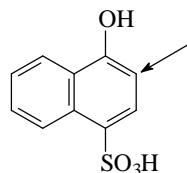


Avec les phénols, la copulation se fait en milieu alcalin avec formation de composés hydroxyazoïques.

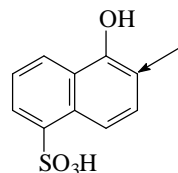


Outre les copulants aminohydroxylés précédemment cités, on peut retenir les copulants phénoliques suivants [28-29] :

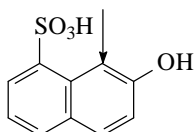




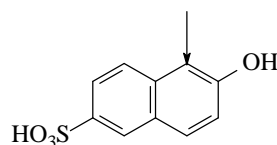
acide Nevil et Winther



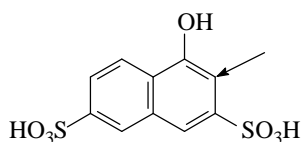
acide 1-naphtol-5-sulphonique



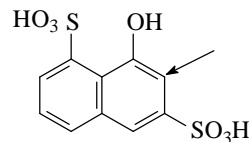
acide Crocein



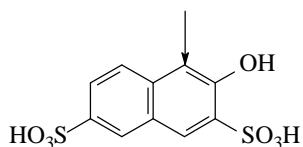
acide Schäffer



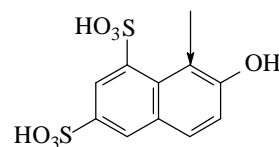
acide 1-naphtol-3,6-disulphonique



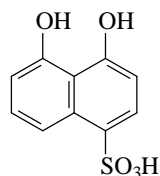
acide Epsilon



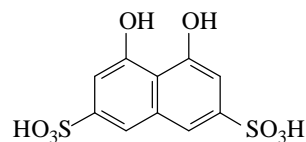
acide R



acide G



acide 4,5-dihydroxynaphtalene-1-sulphonique

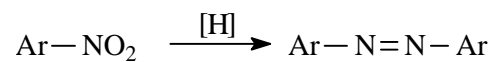


acide Chromotrope

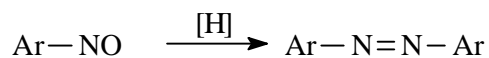
#### 4. Autres méthodes de formation des composés azoïques.

Parmi les importantes méthodes dans la préparation des colorants azoïques, on va citer les méthodes suivantes [30-31]

a) réduction des dérivés nitroaromatiques en milieu alcalin:

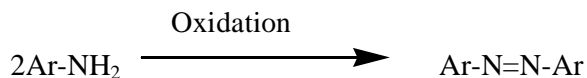


b) réduction des composés nitrosés par  $\text{AlLiH}_4$  :

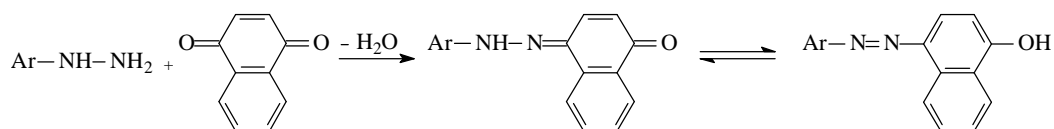


c) oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétraacétate de plomb, ...

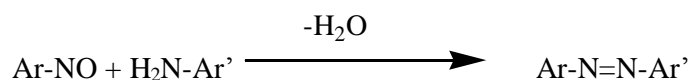
Cette réaction résulte des azo composés symétriques :



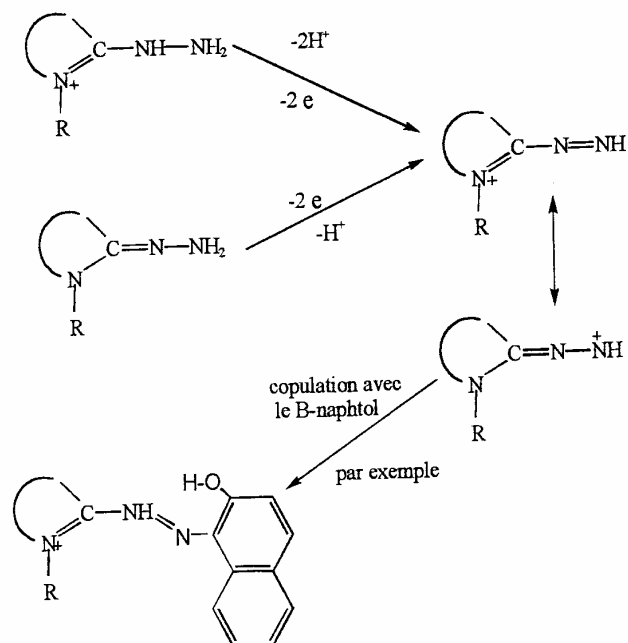
d) condensation d'hydrazines et de quinones



e) condensation d'amines primaires et de dérivés nitrosés :



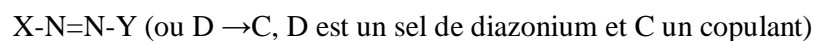
f) copulation oxydante : les amines primaires des hétérocycles aromatiques peuvent être diazotées, mais fréquemment les sels de diazonium ainsi obtenues ne sont pas stables. En général, lorsque le groupe  $-\text{NH}_2$  est en position méta de l'hétéroatome, il y a copulation normale du sel de diazonium ; en revanche, si le groupe  $-\text{NH}_2$  est en position 2 dans les cycles à 5 ou 6 chaînons ou en position 4 dans les cycles à 6 chaînons, il ne se forme pas de sel de diazonium stable. La copulation oxydante des hydrazones hétérocycliques, découverte par Hünig, a permis de réaliser la synthèse des dérivés azoïques correspondant à ces sels de diazonium accessibles.



Les agents oxydants employés sont variés: FeCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de sels ferreux, PbO<sub>2</sub>, Pb (OAc)<sub>4</sub>, sels cuivriques. La réaction se fait en milieu d'eau et de méthanol, de diméthylformamide ou d'éther glycolique [17-20].

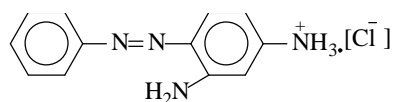
## 5. Colorants monoazoïques

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale [32-33]:



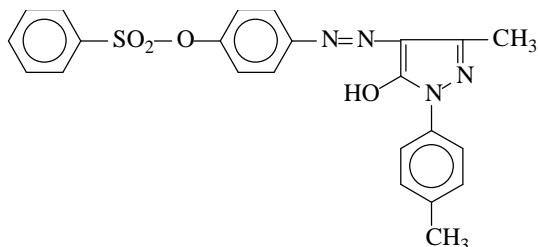
a) X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques.

Un exemple ancien de cette famille est donné par la chrysoïdine (1) qui tint le coton tanné en orangé. Le citrate et le thiocyanate de chrysoïdine sont utilisés comme antiseptique.



(1)

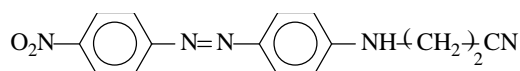
Un autre exemple récent, est le colorant basique jaune (2) utilisé pour la coloration dans la masse de l'acétate de cellulose et qui présente une bonne solidité à la lumière et au lavage.



(2)

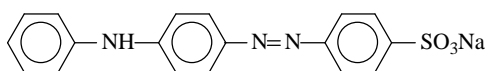
Durant ces dernières années, le développement des colorants basiques pour fibres acryliques a été considérable. De nombreux fabricants de colorants ont dû mettre au point des structures nouvelles répondant à l'exigence de la clientèle, sous des noms commerciaux divers, lycamine (Francolor), Deorlene (CIBA), sandoryl (Sandoz), Basacryl (BASF), Maxilon (Geigy), Astrazone (Bayer), ...

Parmi les colorants monoazoïques dispersés pour la teinture de l'acétate de cellulose, des polyamides, des polyester et du polyacrylonitrile, en peut citer le colorant orangé (3).

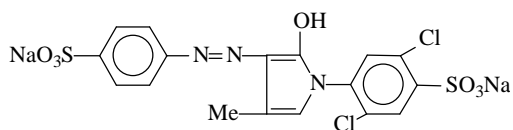


(3)

Les colorants acides de cette série sont très nombreux; parmi eux on peut retenir l'orangé IV (4) qui n'est plus guère utilisé et le colorant jaune (5) employé pour teindre la laine et le Nylon:

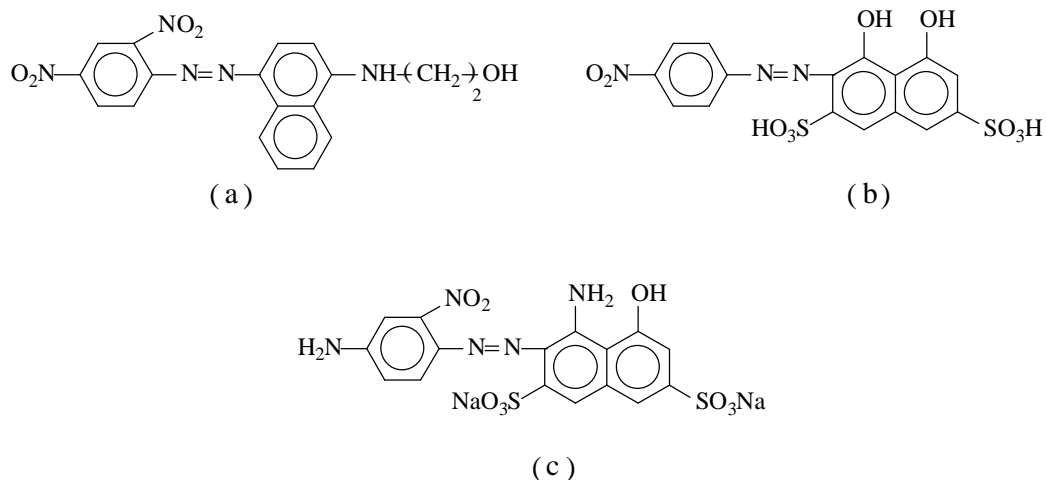


(4)

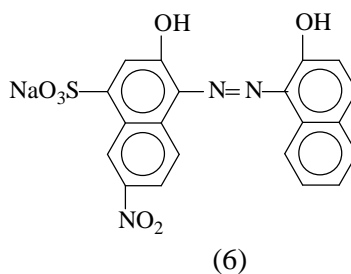


(5)

b) X est benzénique, Y est naphthalénique. Dans ce groupe on peut retenir, par exemple, le colorant bleu (a) dispersable pour polyester ainsi que le colorant rouge (b) à mordant et le colorant bleu (c) pour laine dériver de l'acide H.



c) X et Y sont naphthaléniques. Obtenus comme les benzonaphthaléniques, ils sont très nombreux et très employés. Un exemple de cette famille est le colorant noir (6) à mordant qui donne aussi un complexe de chrome (2 :3) teignant les polyamides en noir.



## 6. Colorants diazoïques

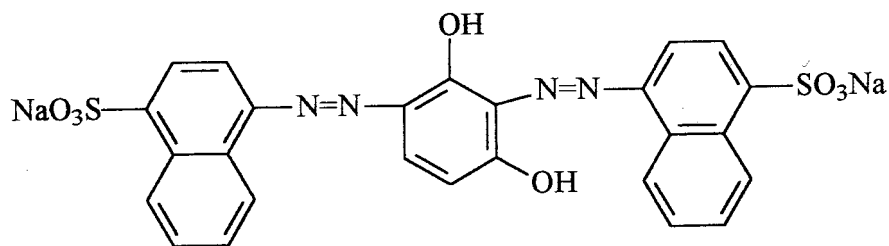
Ils contiennent deux groupes  $-N=N-$ , ils sont obtenus en général par trois méthodes [34]:

### a. Diazoïques primaires

Ce sont les colorants qui résultent de la copulation de deux moles de diazoïques sur un même terme copulant  $D \rightarrow C \leftarrow D'$  ( $C =$  copulant,  $DD'$  diazoïques). Dans cette série figurent surtout les dérivés de la résorcine et de la m.



phénylènediamine; ce sont généralement des bruns, des bleus et des noirs; citons le colorant brun (7) qui est un colorant pour laine.



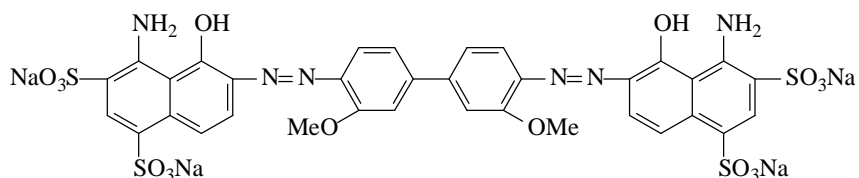
(7)

### b. Diazoïques secondaires asymétriques ( $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{C}$ ) $\rightarrow \mathbf{C}'$

Ils résultent de la copulation d'un aminoazoïque sur un copulant phénolique par exemple. On peut citer dans cette série le colorant direct orangé.

### c. Diazoïques secondaires symétriques $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{D} \leftarrow \mathbf{C}'$

Ils dérivent d'une diamine qui est diazotée deux fois et copulée avec des termes identiques ou différents [22].

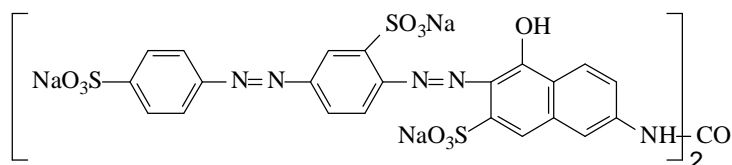


Colorant direct bleu (8)

## 7. Colorants polyazoïques

Ils contiennent trois ou plusieurs groupes  $-\text{N}=\text{N}-$ . Ils sont obtenus, en général, en diazotant les diazoïques et en copulant sur un noyau composé azoïque. Mais ils peuvent être préparés par d'autres méthodes, par exemple par action du phosgène sur un colorant amino-diazoïque [35].

EX:



(9)

## 8. Colorants azoïques à usage pharmaceutique et alimentaire

Les colorants destinés à l'alimentation doivent satisfaire à des critères très sévères de pureté et d'absence de toxicité. Ils sont, en effet, soumis à de nombreux tests sur de petits animaux avant d'être répertoriés comme colorants alimentaires.

En Europe, l'emploi de tels colorants est réglementé depuis fort longtemps afin d'éliminer ceux qui pourrait être dangereux pour la santé humaine. Signalons que cette réglementation varie beaucoup d'un pays à l'autre et que des colorants autorisés dans certains pays sont rigoureusement interdits dans d'autres [36-37].

La communauté européenne économique a élaboré une liste de colorants naturels et de synthèse autorisés en alimentation, parue à son journal officiel du 11 novembre 1962. Notons, par ailleurs, que des critères de toxicité due à la structure chimique des colorants doivent être pris en considération de manière à ce que certains produits de dégradation dans l'organisme humain ne présentent de danger en quoi que ce soit. Ainsi, par exemple, les colorants azoïques alimentaires devront contenir de préférence des groupements sulfoniques à la fois sur le sel de diazonium et sur le copulant afin d'éviter qu'un des produits de réduction formés dans le corps humain ne soit une amine aromatique non sulfonée et de ce fait difficilement éliminable à cause de sa solubilité dans les graisses [38].

Actuellement, en Europe, une quinzaine de colorants synthétiques (à côté de 21 colorants naturels et six colorants minéraux) sont admis dans les produits alimentaires et les médicaments. La purification et l'analyse physico-chimique de ces colorants est particulièrement décrite par J.- G. Kiger, J.-L. Kiger et F. Pellerin [39].

Parmi ces 15 colorants de synthèse, neuf sont des composés azoïques: trois jaunes, un orangé, quatre rouges et un noir. Viennent ensuite six colorants appartenant à d'autres familles chimiques [40] :

- un antra-quinonique (Alizarine, rouge) ;

- un indigoïde (indigotine, bleu) ;
- un dérivé de l'indanthrone (bleu Solanthrène) ;
- un dérivé du triphénylméthane (bleu Patenté) ;
- un dérivé du xanthéne iodé (Erythrosine, rouge) ;
- un dérivé de la quinoléine (jaune de quinoléine).

## 9. Structures chimiques de quelques colorants azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique

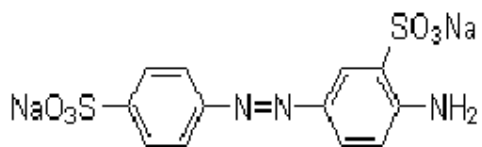
Les colorants les plus importants tant par leur nombre (8) que par la fréquence de leur emploi appartiennent à la famille monoazoïque. Il s'agit de sels alcalins de colorants acides à fonction sulfonées et solubles dans l'eau. Le dernier colorant de cette famille également soluble dans l'eau est un diazoïque de couleur noire [41-42].

### a. Crysoïne S (ou Jaune de résorcine)

Ce composé est obtenu par copulation de sel de diazonium de l'acide sulfanique avec la résorcine suivie de salification.

### b. Jaune solide (ou Jaune acide R)

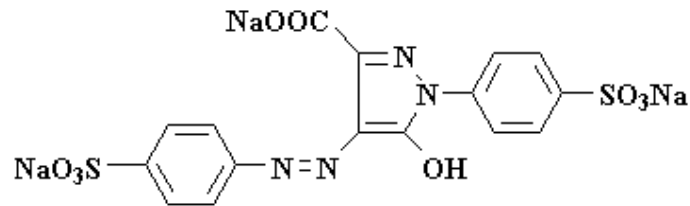
Ce colorant n'est pas généralement employé, mais on l'a indiqué tache dans de Wallart et de Honette trichrome, où il souille le jaune de collagène, contrairement au cytoplasme rouge.



### c. Tartrazine (ou Jaune tartrique)

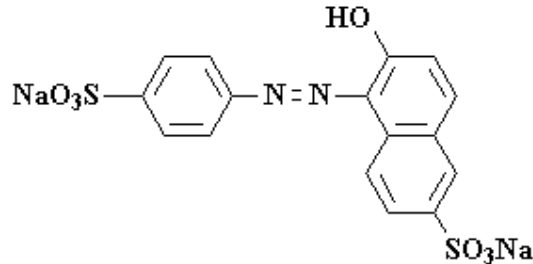
La tartrazine est souvent employée saturée dans le cellosolve (éthanol 2-ethoxy) pour différencier d'autres (rouge) colorants acides tout en souillant le tissu dont le colorant a été jaune enlevé. La méthode de tartrazine du phloxine de Lendrum pour des granules de cellules de Paneth est un bon exemple. Elle est rarement utilisée

pour d'autres buts, bien qu'elle contraste très bien comme tache de fond avec des noyaux souillés par le rouge rapide nucléaire.



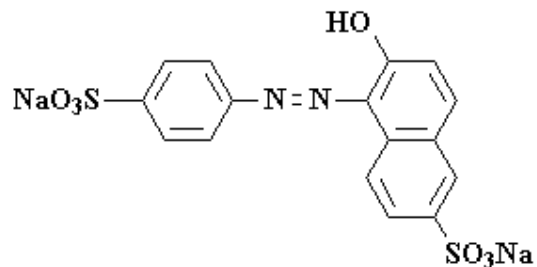
#### d. Jaune orangé S (ou Jaune soleil)

G orange est un colorant acide valable utilisé dans beaucoup de méthodes de souillure, y compris la tache de l'cOg6 de Papanicolau. Il est souvent combiné avec d'autres colorants jaunes dans la solution alcoolique pour souiller des érythrocytes dans des méthodes de trichrome, et est employé pour démontrer des cellules dans le pancréas et Pituitaire



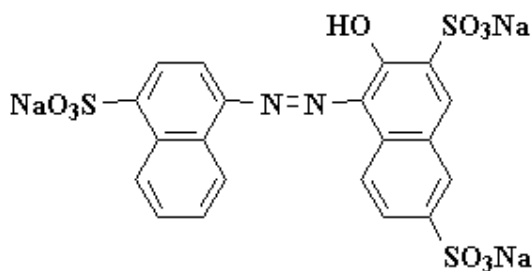
#### e. Azorubine (ou Carmoisine ou encre Nacarat, rouge)

Il est obtenu par copulation du diazo de l'acide naphthionique avec l'acide de NevileWinther. Ce colorant est à usages alimentaire, pharmaceutique et cosmétologique quand il est purifié, mais présente aussi des applications dans l'industrie textile et-en imprimerie.



#### f. Amarante (ou Bordeaux S)

C'est un colorant azoïque synthétique rouge pourpre utilisé dans les produits alimentaires (E103) et dans la confection du rouge à lèvres.



#### g. Coccine nouvelle (ou rouge cochenille A)

Il est obtenu par copulation du diazo de l'acide naphthionique avec le sel O, il est à usages alimentaires et tinctoriaux.

#### h. Ecarlate GN

Il s'agit d'un colorant à usages uniquement alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques, obtenu en copulant la diméthyl-2.4-sulfo-6-phényldiazonium sur l'hydroxy-1- sulfo-5-naphtalène.

#### i. Noir brillant BN

Il s'agit d'un dérivé tétrasodé .Ce colorant doit être débarrassé de ses nombreux

intermédiaires de fabrication. Mais il doit, en revanche, renfermer une certaine proportion du dérivé diacétylé sur l'azote pour fournir la nuance désirée.

# **Chapitre III**

**Etudes Expérimentale : Synthèse  
et Caractérisation Spectrométrique  
d'Azo-Composés**

### III.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 Allemagne et en Angleterre. Le composé de base est l'aniline ou l'un de ses dérivés [43].

L'orange II est un colorant azoïque rouge ; sa préparation implique deux étapes successives:

- la diazotation d'une amine primaire.
- le couplage du diazonium obtenu avec un naphthol: la copulation diazoïque.

#### 2. Matériel

##### 2.1. Paillasse.

ballons bicol- cristalliseur- erlenmeyer- pipette de 2ml,5ml,10ml- bûcher- eau distillé- entonnoir- éprouvette graduée (petite et grande)-pro pipette- papier filtre- thermomètre- agitateur magnétique...

##### 2.2. Substrats de départ utilisés et caractéristiques.

Composés	Formule	M g/mol	P <sub>f</sub> °C	Densité
β-Naphtol	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	144.18	122-123	/
α-Naphtol	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	144.18	93-95	/
2-Nitroso-1-naphtol	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	173.17	149-150	/
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93.13	-6	1.022
2-Chloroaniline	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NCl	127.57	-2—1	1.210
2-Aminothiophenol	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NS	125.19	23-26	1.170
2-Fluoroaniline	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NF	111.12	/	1.16
2-Bromoaniline	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NBr	172.03	/	/
2-Toluidine	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	107.16	/	1.00
1-Amino-2-Naphtol-4-Sulfonic Acide	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> NS	239.25	/	/
Acide Amino-3-benzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N	137.14	/	/



**Réactifs.**

- Nitrite de sodium       $\text{NaNO}_2$       (M=69g/mol)
- Hydroxyde de sodium       $\text{NaOH}$       (M=40g/mol)
- Acide chlorhydrique concentré      (HCl 12 M)

**2.3. Appareillage d'analyse****-Spectromètre IR.**

Les spectres infrarouges des colorants ont été enregistrés sur un spectromètre de type Shimadzu FTIR 8000 SERIES à transformée de fourrier sous la forme d'une pastille de KBr.

**-Spectrophotomètre UV-Visible.**

Les spectres UV-visible, pour déterminer les longueurs d'onde où l'absorbance est maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ont été enregistrés sur un appareil spectrophotomètre SHIMADZU, U.V 310. Doté d'une cellule en quartz de 1 cm d'épaisseur.

**-Spectromètre RMN.**

Les spectres RMN.  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  : ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) à dilution infinie à haut champs (250 MHz pour RMN.  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) sur un spectrophotomètre de type Brücker Avence DPX 250.

**3-Synthèse de Quelques Colorants Azoïques.****3.1. Principe de l'expérience.**

On va réaliser des colorants azoïques en formant un groupement azoïque (azo)  $-\text{N}=\text{N}-$ , chromophore puissant qui relié à deux (2) noyaux aromatique conduit à la formation d'un colorant.

Les colorants que nous avons synthétisés sont obtenus à partir des deux réactions successives :

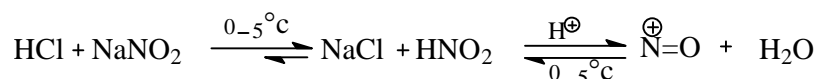
- Création d'une dérivée diazoïque par réaction de diazotation des amines aromatique.

- Réaction de copulation du sel de diazonium avec le naphthol et ses dérivés.

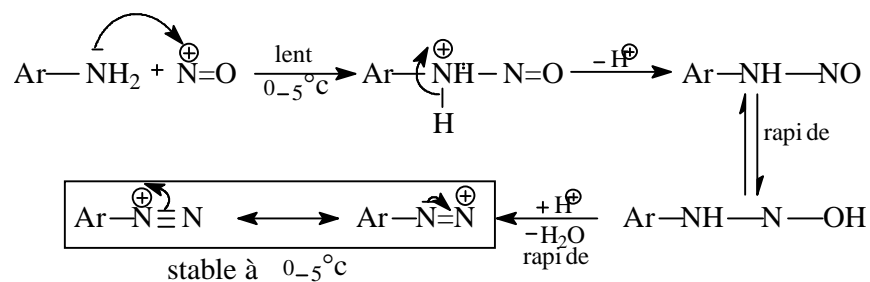
### 3.2. Schéma réactionnel.

#### a)- Diazotation [44]

Correspond à l'action de l'acide nitreux, qui est produit un ion nitronium ( $\text{NO}^+$ ) en présence un acide fort (HCl) et un nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ), sur les amines aromatique et donne le cation diazonium aromatique.



L'attaque électrophile de  $\text{NO}^+$  conduit à la N-nitrosoamine, et par réarrangement interne acido-basique en milieu acide conduit à la fin au cation diazonium aromatique

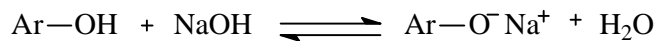


#### b)-Copulation.

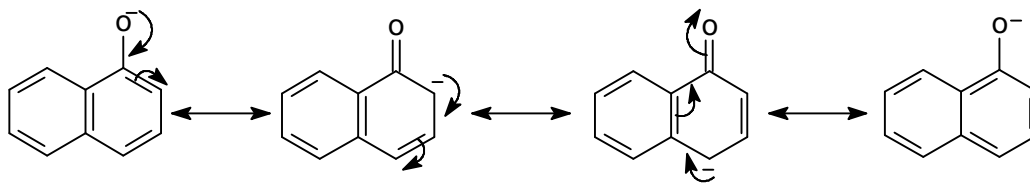
La copulation du sel de diazonium obtenu avec les dérivés de naphthol est réalisée en milieu basique.

- **-Activation du coupulant :**

L'hydroxyde de sodium NaOH permet la transformation du dérivé naphthol en naphthalate de sodium [45] :



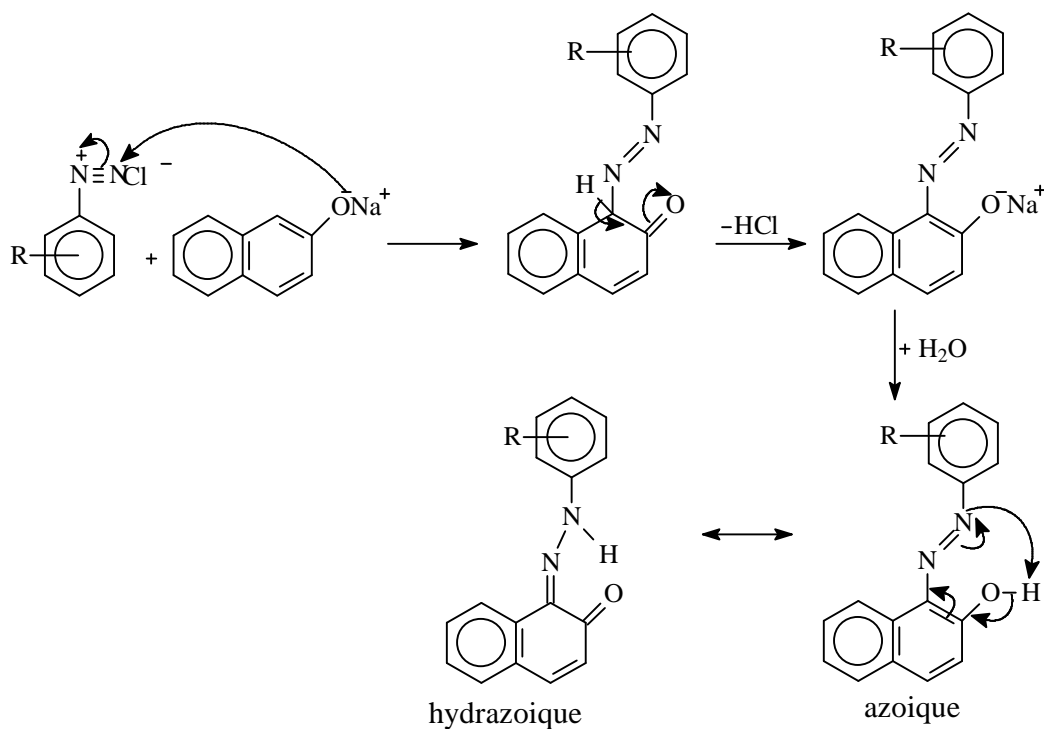
En effet l'anion obtenu permet, par le phénomène de résonance, donner naissance à des hybrides réactifs en créant sur le cycle aromatique des centres nucléophiles plus actifs en position ortho et para.



La copulation a été réalisée respectivement sur les substrats respectifs suivants :

- Le  $\beta$ - Naphtol.
- L' $\alpha$ - Naphtol.
- Le 2-Nitroso-1- Naphtol

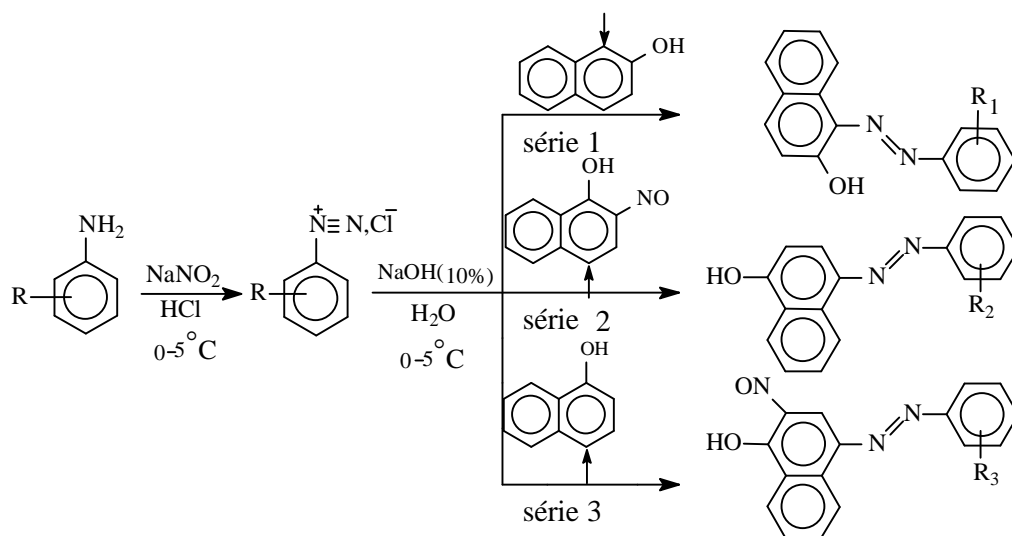
Le schéma réactionnel général de synthèse est :



### 3.3. Préparation de quelques dérivés d'azonaphtols.

Trois séries de composés azoïques sont été synthétisées en utilisant comme substrats des matières premières commerciales sans purification ultérieure et comme générateur l'aniline distillée [46].

- *Schéma global de préparation.*



Série 1: R<sub>1</sub> = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, SH, COOH, SO<sub>3</sub>H.

Série 2: R<sub>1</sub> = H, F, Cl, Br.

Série 3: R<sub>1</sub> = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>H.

### 3.4. Protocole opératoire

Pour préparer les colorants rassemblés dans le tableau 1, on a suivi le protocole opératoire ci-dessous. Ce dernier comporte deux réactions principales, la diazotation et la copulation diazoïque.

#### *Diazotation*

Cette réaction doit s'effectuer en dessous de 5°C. On va préparer un mélange réfrigérant de glace et de sel. on dissout 0.02 mole d'une amine aromatique dans une solution de 6 ml d'acide chlorhydrique concentré (12M) et 6 ml d'eau distillée, et laisser refroidir le mélange en dessous de 5°C sous agitation magnétique.

Pendant ce temps on prépare une solution de nitrite de sodium en dissolvant 0.0214 mole de nitrite de sodium dans 8 ml d'eau glacée, puis verser lentement cette solution dans le mélange précédant. Une agitation modérée permet de produit la réaction de diazotation et formé le sel diazonium.

#### *Copulation :*

Dans un ballon bicol de 250 ml, on dissout 0.02 mol de naphтол dans 100 ml d'eau distillé et 16 ml d'hydroxyde de sodium (NaOH 10%).

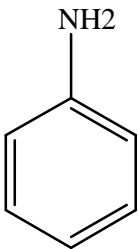
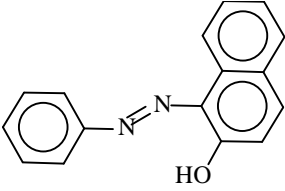
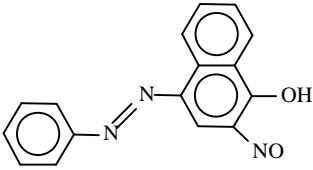
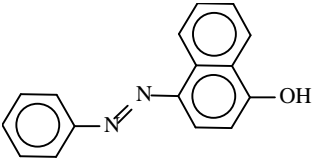
On ajoute ensuite goutte à goutte la solution de sel de diazonium. On laisse réagir pendant une heure sous agitation continue, en maintenant la température entre 0-5°C (bain de glace).

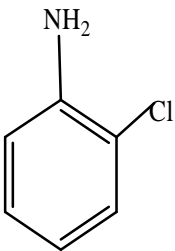
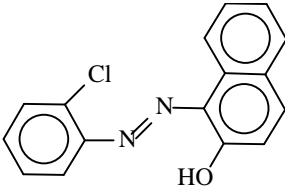
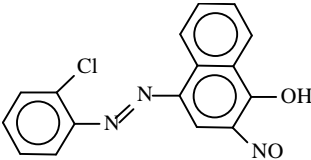
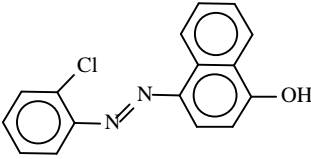
-Le changement de la couleur du mélange réactionnel est le premier indicateur que notre sel de diazonium s'est transformé en dérivé azoïque. La fin de la réaction est repérée par la non évolution de la nuance de couleur du produit obtenu [47].

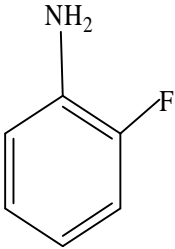
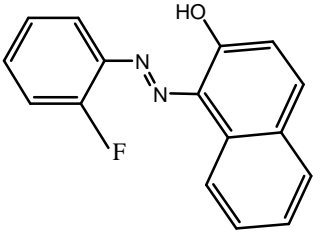
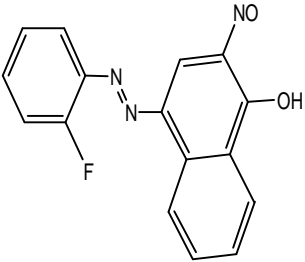
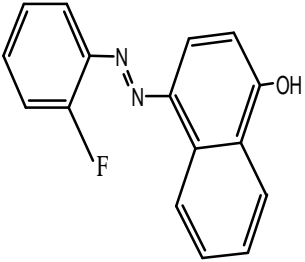
- Les produits résultants sont filtrés sous vide et lavés avec l'eau glacée puis laissés sécher et recristallisé dans l'acide acétique glaciale / hexane (v/v = 1/4).

Les colorants synthétisés sont rassemblés dans le tableau 1.

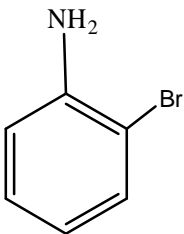
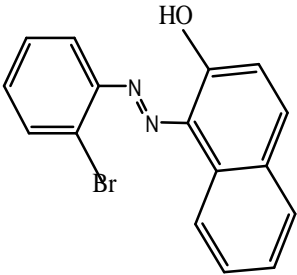
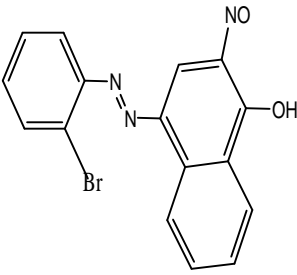
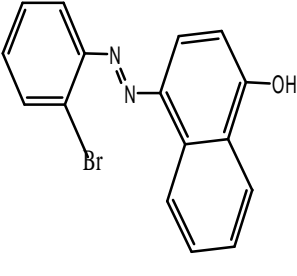
**Tableau 1. Composés azoïques obtenus.**

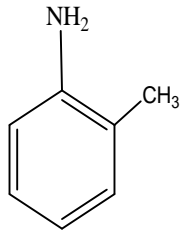
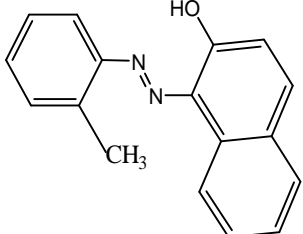
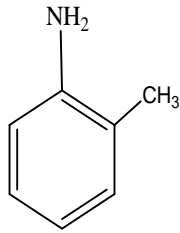
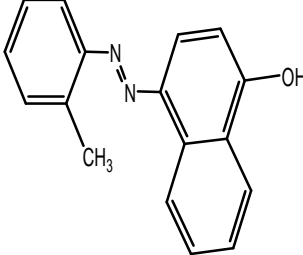
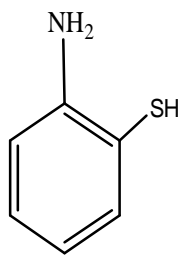
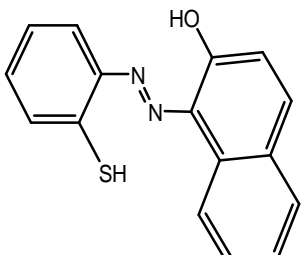
Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P <sub>f</sub> °C	Rendement (%)
 aniline	 1-phénylazo-2-naphtol	Azo I <sub>1</sub>  C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	125	94.19
	 4-phénylazo-2-nitroso-1-naphtol	Azo II <sub>1</sub>  C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	120	97.70
	 4-phénylazo-1-naphtol	Azo III <sub>1</sub>  C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	195	99.35

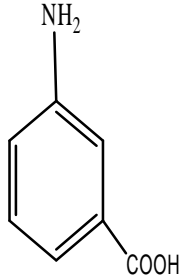
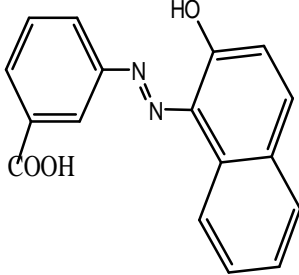
Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P <sub>f</sub> °C	Rendement (%)
 2-chloroaniline	 4-(2-chlorophénylazo)-1-naphtol	Azo I <sub>2</sub>  C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OCl	128	75.26
	 4-(2-chlorophénylazo)-2-nitroso-1-naphtol	Azo II <sub>2</sub>  C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	152	88.23
	 4-(2-chlorophénylazo)-1-naphtol	Azo III <sub>2</sub>  C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OCl	163	99.38

Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P <sub>f</sub> °C	Rendement (%)
 2-fluoroaniline	 1-(2-fluorophénylazo)-2-naphtol	Azo I <sub>3</sub>  $C_{16}H_{11}N_2OF$	130	95.32
	 4-(2-fluorophénylazo)-2-nitroso-1-naphtol	Azo II <sub>3</sub>  $C_{16}H_{10}N_3O_2F$	138	96.39
	 4-(2-fluorophénylazo)1-naphtol	Azo III <sub>3</sub>  $C_{16}H_{11}N_2OF$	140	99.26



Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P <sub>f</sub> °C	Rendement (%)
 2-Bromoaniline	 1-(2-bromophénylazo)-2-naphtol	Azo I <sub>4</sub> $C_{16}H_{11}N_2OBr$	142	99.54
	 4-(2-bromophénylazo)-2-nitroso-1-naphtol	Azo II <sub>4</sub> $C_{16}H_{10}N_3O_2Br$	130	99.46
	 4-(2-bromophénylazo)-1-naphtol	Azo III <sub>4</sub> $C_{16}H_{11}N_2OBr$	164	74.62

Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P <sub>f</sub> °C	Rendement (%)
 2-toluidine	 1-(2-methylphénylazo)- 2-naphtol	Azo I <sub>5</sub>  $C_{17}H_{14}N_2O$	100	59.23
 2-toluidine	 4-(2-methylphénylazo)- 1-naphtol	Azo II <sub>5</sub>  $C_{17}H_{14}N_2O$	110	93.56
 2-aminothiophe nol	 1-(2-thiophénylazo)-2- naphtol	Azo I <sub>6</sub>  $C_{16}H_{12}N_2OS$	106	75.59

Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P <sub>f</sub> °C	Rendement (%)
	 1-(3-carboxyphénylazo)- 2-naphtol	Azo I 7  C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	97.51

### III .2. Etude spectroscopique.

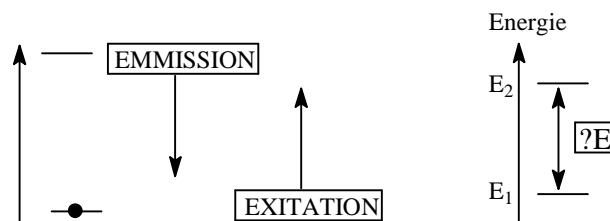
#### 1. Généralités sur les méthodes spectroscopiques.

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 (RPF) ...

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 [48].

Les particules sont au repos dans un niveau fondamental d'énergie  $E_1$ , et se retrouvent ensuite par apport d'une énergie  $\Delta E$  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  $\Delta E$ , 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 Lammbert*).
- 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.

#### ***Interaction photon- molécule.***

La lumière (visible ou invisible) est une radiation électromagnétique: champs électrique E et magnétique B perpendiculaire, vibrant en phase, se propageant à la vitesse C.

On limite généralement la lumière à son champ E, le seul perceptible par l'œil et les autres photo détecteurs.

La radiation est caractérisée par sa fréquence et sa longueur d'onde:

$$v=c/\lambda$$

L'énergie d'un photon est donnée par:

$$E= h.v$$

Tout processus favorable d'interaction photon-matière résulte d'une transition

énergétique entre un niveau fondamental et un niveau excité.

Selon l'énergie du photon, l'impact sur la molécule cible sera différent. L'énergie transférable d'un photon à une molécule de fréquence  $\nu$  (Hz, hertz) est:

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

$\Delta E$  : Energie absorbée (ou aussi émise) en J (joule)

$h$  : Constante de Planck,  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  J.s (joule. seconde).

La fréquence du photon n'est pas la seule grandeur susceptible de nous intéresser. On parle aussi de longueur d'onde ( $\lambda$ , m) et de nombre d'onde ( $\nu$ ,  $m^{-1}$ ).

La longueur d'onde est déterminée par:  $\lambda = c / \nu$

et le nombre d'onde par:  $\nu = 1 / \lambda$

## 2. Analyse et interprétation des spectres de quelques composés préparés.

Nous avons utilisé la spectroscopie Infra-Rouge pour identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques [49]. De même, la RMN.  $^1H$  [45], RMN  $^{13}C$ .

- *Analyse infrarouge.*

Les spectres IR des colorants synthétisés présentent des bandes de vibrations du groupe (CO) vers  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , avec une bande faible généralement observée vers  $3450 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de la fonction alcool (OH), l'existence répétée de ces deux bandes dans tous les colorants synthétisés permettent d'affirmer que ces colorants sont globalement formés de deux formes tautomères en équilibre :



Les bandes de vibrations de (C=N) située autour de  $1558 \text{ cm}^{-1}$ , pour les bandes de vibration aromatiques il y a (C=C) vers  $1550 \text{ cm}^{-1}$  avec (C-C) entre  $1500 \text{ cm}^{-1}$  et  $1514 \text{ cm}^{-1}$ , la bande de vibration de H aromatique observé vers  $3055 \text{ cm}^{-1}$ .

Les vibrations (N-H) se situent entre  $3288$  et  $3442 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres des composés :  $C_{16}H_{12}N_2OS$ ,  $C_{16}H_{11}N_2OBr$ ,  $C_{16}H_{11}N_2OCl$ ,  $C_{16}H_{11}N_2OF$ ,  
 Les bandes de vibrations (C-Cl) se trouve vers 750.3, les bandes de vibrations (C-F)  
 se trouve vers 1099.3, les bandes de vibrations (C-Br) se trouve vers 750.3, les bandes  
 de vibrations (S-H) se trouve vers  $2500\text{ cm}^{-1}$ .

**Tableau 2 : Bandes IR caractéristiques de quelques groupement fonctionnels des colorants synthétisés.**

Composés	C=O	C=C	C-C	C-H	N-H	C=N	S-H	C-Br	C-Cl	C-F
AZO I <sub>1</sub>	1620.1	1539.4	1502.4	3051.2	3411.8	1578.9	/	/	/	/
AZO I <sub>2</sub>	1622.0	1550.7	1504.4	3052.6	3421.0	1592.1	/	/	750.3	/
AZO I <sub>3</sub>	1618.2	1558.4	1506.3	3026.3	3413.8	1558.4	/	/	/	1099.3
AZO I <sub>4</sub>	1622.0	1548.7	1500.5	3058.9	3442.7	1565.7	/	750.3	/	/
AZO I <sub>6</sub>	1633.6	1604.7	1514.0	3027.7	3288.4	1569.4	2500.0	/	/	/
AZO I <sub>7</sub>	1638.8	1606.6	1510.2	3055.0	3333.3	1569.4	/	/	/	/

# **Chapitre IV**

## **Etude Solvatochromique**

### III. Etude Solvatochromique de l'Equilibre Azo-Quinonehydrazone de Dérivés d'Azonaphtols Chromogènes.

#### III.1. Généralité.

On sait depuis longtemps que certains groupes d'une molécule donnent naissance à des bandes d'absorption dans des régions données du spectre électromagnétique plus ou moins indépendantes du reste de la molécule [51-52].

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

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

Il s'ensuit que les électrons  $\pi$  mis en jeu dans les transitions concernent la molécule tout entière. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de conjugaison ou de résonance, s'explique par le fait que les électrons non localisés sont bien plus éloignés des noyaux atomiques et sont plus faiblement liés dans les grosses molécules: les niveaux d'énergie sont de ce fait plus rapprochés et les bandes spectrales se situent à des longueurs d'onde plus grandes [53].

#### 1.1. Loi de l'absorption

Les lois de l'absorption ont d'abord été formulées vers 1730 par Lambert puis Bouguer et sont ensuite étendues aux solutions de concentrations variables par Beer aux environs de 1850. Nous allons dans ce qui suit discuter la loi de *Beer-Lambert* [54].

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

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

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

On l'appelle coefficient d'extinction moléculaire ou molaire, ou encore capacité d'absorption molaire ( $\epsilon$  ou  $\epsilon_{mol}$ ) lorsque les concentration et épaisseur sont exprimées respectivement en *mole/l* et *cm*. Sa valeur varie avec la longueur d'onde de



la lumière utilisée.

$t$  : transmittance

$I_0$  : intensité incidente.

$I$  : intensité transmise.

$l$  : épaisseur du porte échantillon (cellule)

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

$$D = \epsilon_1 c_1 l_1 + \epsilon_2 c_2 l_2 + \dots$$

## 1.2. Les bandes d'absorption.

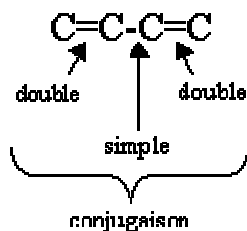
On distingue 4 types de bandes d'absorption dans les spectres UV des molécules organiques. Elles sont caractérisées par la longueur d'onde de leur maximum d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) et par l'intensité de ce maximum [55].

### -Bandes R :

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

### -Bandes K (Konjugierte) :

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



- dans les spectres de molécules aromatiques possédant des substituant chromophoriques



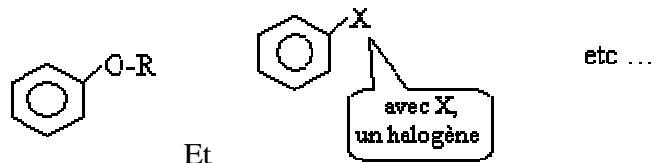
- Caractéristiques de ces bandes K : forte absorption molaire;  $\epsilon_{\max} > 10000$ .

• **Bandes B (Benzénoïdes) :**

- Elles sont également dues à une transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$ .
- Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques ou hétéroatomiques.
- Caractéristiques de ces bandes B :  $\epsilon_{\max} < 1000$  avec une structure fine.

• **Bandes E (Ethyléniques) :**

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



- Caractéristiques de ces bandes E : leurs  $\epsilon_{\max}$  varient entre 2 000 et 14000.

**Applications.**

**Application qualitative :**

- Les spectres UV fournissent généralement moins de renseignements sur la structure moléculaire de composés comparés aux spectres RMN ou IR.
- Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce à des règles empiriques et à la comparaison avec des spectres-références.

**Application quantitative:**

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

**1.3. Effets dus aux solvants (solvatochromie).**

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution, diffèrent lorsqu'on change de solvant. C'est une des raisons qui rendent les bibliothèques de spectres UV difficilement exploitables. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté / solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité. L'étude de ces modifications permet de tirer quelques règles générales [56].

**Terminologie usuelle en spectroscopie UV-Visible**

Un certain nombre d'allocutions terminologiques courantes sont souvent utilisées en spectrométrie UV-Visible; il s'agit essentiellement des termes suivants:

**- *Effet hypsochrome.***

Il existe des transitions pour lesquelles la polarité du chromophore diminue quand on passe de l'état fondamental à l'état excité. Il en est ainsi pour la transition du carbonyle des cétones en solution. Avant absorption, la polarisation  $C^+ - O^-$  sera d'autant plus stabilisée que le composé sera en présence d'un solvant polaire dont les molécules seront attirées par effet électrostatique autour du soluté. Ceci aura pour effet de nécessiter plus d'énergie pour provoquer la transition électronique  $n \rightarrow \pi^*$ , d'où un déplacement du maximum d'absorption correspondant vers les courtes longueurs d'ondes (effet hypsochrome) comparativement à la position de la bande d'absorption de ce chromophore dans un solvant non-polaire. L'état excité étant atteint rapidement, la cage de solvant qui entoure le carbonyle n'a pas le temps de se réorienter pour stabiliser la situation après absorption du photon. Cet effet s'observe également pour la transition  $n \rightarrow \sigma^*$ . Il est accompagné d'une variation du coefficient d'absorption  $\epsilon$ .

- ***Effet bathochrome.***

Pour les solutés peu polaires, il n'y a pas d'effet d'orientation des molécules de solvant autour des molécules de soluté. Si le moment dipolaire du chromophore augmente au cours de la transition, l'état final sera plus solvato. On rencontre cette situation pour la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des hydrocarbures éthyléniques dont la double liaison de départ est moins polaire avant qu'après absorption du photon. Un solvant polaire a donc pour effet de stabiliser la forme excitée, ce qui favorise la transition: on observe un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes. Cet effet bathochrome est défini par rapport au spectre obtenu dans un solvant non polaire. En résumé, l'étude du déplacement et des variations d'intensité des bandes d'absorption par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaître la nature électronique des transitions observées.

- ***Effet sur le coefficient d'absorption.***

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

- ***Chromophores des systèmes conjugués.***

Si plusieurs chromophores sont juxtaposés dans une même molécule, l'ensemble forme un système conjugué de chromophores. Le spectre est fortement perturbé par rapport à la simple superposition des effets produits par les chromophores isolés. Plus le nombre d'atomes sur lequel le système conjugué s'étend, plus la délocalisation spatiale des électrons est importante et plus l'écart entre niveau fondamental et niveau excité diminue. Le spectre d'absorption est déplacé "vers le rouge" (effet bathochrome) avec augmentation d'intensité (effet hyperchrome); ce phénomène est appelé stabilisation par résonance de l'état excité. Cet effet est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels dont les formules semi-développées présentent des chromophores conjugués étendus [57].

L'absorption des composés aromatiques est beaucoup plus complexe que celle des éthyléniques. Plusieurs transitions,  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont observées et elles présentent une

structure fine. La substitution du noyau modifie les bandes d'absorption de manière très importante.

#### 1.4. Principales classes de solvants.

Il existe deux grandes classes de solvants:

- **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 hétéroatomes tels que O ; N ; S ...

A noter que pour ces solvants, il existe deux autres paramètres caractéristiques importants:

- **La constante diélectrique ( $\epsilon$ ).**

Le constant diélectrique indique la capacité, d'un solvant, à séparer les charges.

- **Le moment dipolaire ( $\mu$ ).**

Le moment dipolaire dépend de la distance qui sépare deux charges.

Les solvants aprotiques sont donc séparés en deux catégories, les solvants **aprotiques apolaires** ( $\epsilon$  et  $\mu$  sont faibles) et **aprotiques polaires** ( $\epsilon$  et  $\mu$  sont élevés).

### III.2. Etude Solvatochromique de l'Equilibre Azo-Quinonehydrazone.

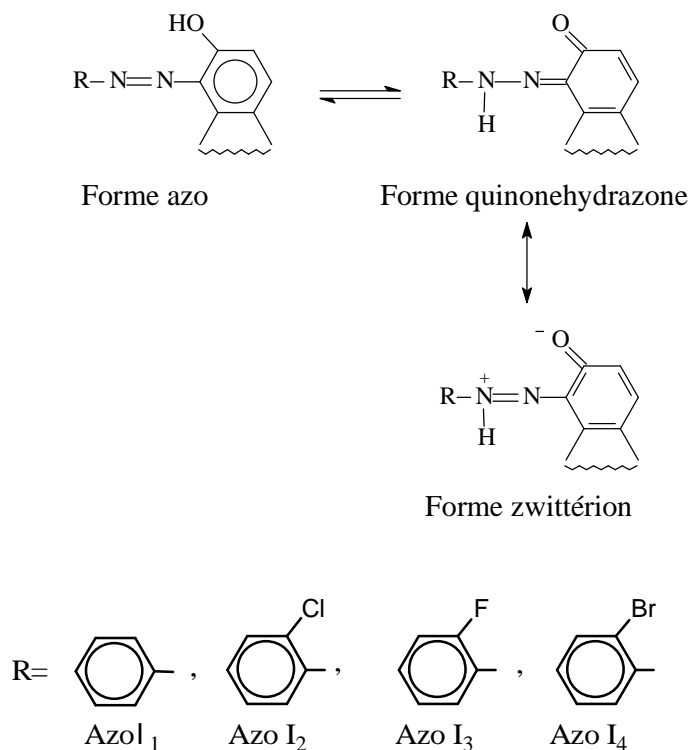
En synthèse organique, les colorants azoïques peuvent, sous réserve d'un choix de solvant adéquat, être utilisés comme référence interne pour contrôler les réactions d'ozonolyse sélectives de substrats poly-insaturés. En effet, leur introduction à l'état de trace dans le mélange réactionnel, permet par le changement de leur teinte, d'indiquer la fin de la réaction. Leur particularité d'absorber à faible concentration ( $10^{-5}$  M) dans le domaine U.V-Visible leur confère un intérêt essentiel dans l'étude de la détermination de leurs propriétés spectroscopiques [47].

### L'objectif de ce travail

Après la synthèse d'azo-composé est l'étude de leurs propriétés d'absorption électronique par spectroscopie U.V-Visible, et évaluation et illustration quantitatives, par spectroscopie U.V-Visible, des formes tautomères azo et quinonehydrazone en fonction de la nature du solvant impliqué.

Parmi les azo-composés tinctoriaux qui ont été préparés par la réaction classique de diazotation d'arylamines primaires suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphтол [58-59].

On a choisi quatre composés pour cette étude solvatochromique, chacun des azo-composés obtenus précédemment est mis en solution dans une série de solvants organiques, il s'établit alors un équilibre entre les formes azo et quinonehydrazone dont les structures –théoriquement possibles- peuvent être schématisées comme suit :



Les intervalles d'absorptions caractéristiques des deux formes tautomères en équilibre, donnés par la littérature, se situent respectivement dans les zones UV - Visible suivantes [60]:

Forme	Zone de $\lambda_{\max}$
Azo	350-450 nm
Quinonehydrazone	470-500 nm

Ces zones de  $\lambda_{\max}$  sont utilisées comme repères analytiques pour l'identification des bandes d'absorption des deux principales entités en équilibre.

### Analyse UV-Visible et point de fusion

Les spectres d'absorption électroniques sont enregistrés avec un spectrophotomètre UV-Visible de type spectrophotomètre SHIMADZU, U.V 310. Les longueurs d'onde  $\lambda$  des bandes d'absorption sont exprimées en nanomètre.

Les portes échantillons sont des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les points de fusion sont mesurés à l'aide d'un banc Kofler à commande électronique préalablement étalonné, avant chaque mesure, avec les substances respectives suivantes : azobenzène:68°C; acétanilide: 114,5°C ; benzanilide: 163°C; salophène: 191°C

### Techniques de séchage des produits

#### Séchage des solvants.

Le séchage des solvants a une importance fondamentale pour la plupart des réactions de la chimie organique et organométallique. Une teneur en eau de 0,18% correspond à une concentration de 0,1 M. Pour de nombreux modes opératoires, cela représente un équivalent d'eau par mole de réactif. Il est aisé de comprendre que dans ces conditions, le séchage des solvants par les sels formant des hydrates (MgSO<sub>4</sub>...) n'est pas suffisant. Des méthodes efficaces sont couramment utilisées pour le séchage des solvants les plus usuels.

**Méthanol:** Eb= 64,6 °C.

Le produit Merck 99,9 % est porté à reflux sur de la tournure de magnésium, en présence d'iode comme catalyseur, pendant 6 heures puis distillé. Le distillat obtenu est ensuite laissé sécher, pendant une nuit, sur tamis moléculaire 3A (10% w/v) puis distillé à nouveau sur la pâte de méthylate de magnésium pour enlever les

dernières traces d'eau [61].

**Acétone:** Eb = 56°C.

Le produit Flucka de pureté 99,9 % est séché sur tamis moléculaire 3A (10% w/v) pendant une nuit; il est ensuite mis sous agitation avec l'anhydride borique B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% w/v) pendant 24 heures puis distillé. En effet B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un excellent agent desséchant pour l'acétone et l'acétonitrile [62].

**Ethanol:** Eb = 78°C.

Le produit commercial Aldrich 99,9% (absolu) est purifié selon la même procédure que le méthanol en utilisant les tamis moléculaires type 3A (5% w/v) [63].

**Toluène:** Eb = 111°C.

Le produit Merck de qualité 99,9% est préalablement séché sur du chlorure de calcium puis distillé. Le distillat obtenu est ensuite stocké sur sodium pendant une nuit avant d'être distillé à nouveau sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [64].

**Hexane :** Eb = 69°C.

Le produit commercial Merck de qualité 99 % est mis sous agitation dans l'acide sulfurique concentré, il est ensuite lavé à l'eau, séché sur sodium puis distillé [65].

**A.cétate d'éthyle:** Eb = 77,1°C.

Le produit commercial Prolabo 97% est porté à reflux sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pendant 24 heures, il est ensuite distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [66].

### ***Préparation des solutions pour analyse spectroscopique.***

Une série de solutions 10<sup>-5</sup> M des composés [ Azo I<sub>1</sub>; Azo I<sub>2</sub> ; Azo I<sub>3</sub>; Azo I<sub>4</sub>], sont préparées à température ambiante ( 25°C) , dans une série de solvants rigoureusement anhydres et purs de polarité variable avant l'enregistrement de leurs spectres UV-Visible .

La solution 10<sup>-5</sup> M est préparée à partir d'une solution mère 10<sup>-3</sup> M, on sait que:

$$C = n/V \Rightarrow n = C.V \text{ pour } V = 50.10^{-3} \text{ et } C = 10^{-3} \text{ mol/l} \Rightarrow n = 10^{-5} \text{ mol.}$$



Donc pour chaque colorant on a pesé  $m[\text{g}] = M [\text{g/mol}] \cdot [\text{Mol}]$  qu'on solubilise dans un solvant donné. Ceci nous permet d'obtenir une solution « mère » de concentration  $10^{-3}$  mol/l. Par dilution la solution « mère » sont ensuite utilisées pour préparer des solutions diluées  $10^{-5}$  M.

Pour obtenir la solution diluée de concentration  $10^{-5}$  mol/l, on prend 0.25ml de la solution mère ( $10^{-3}$  mol/l) et on complète à 25 ml par le solvant [67].

Les solvants choisis pour réaliser cette étude sont rassemblés dans le tableau 1 :

**Tableau 1. Caractéristiques physiques des solvants utilisés [68].**

Solvants	Nature	Polarité	Force	$\epsilon$	$\mu(\text{D})$	Limite de transparence
Acétone	Polaire aprotique	5.1	0.56	20.7	2.70	330 nm
Acétate d'éthyle	Polaire aprotique	4.4	0.58	6.0	1.85	256 nm
THF	Apolaire aprotique	4.2	0.45	7.58	1.75	220 nm
Dichlorométhane	Apolaire aprotique	3.1	0.42	8.93	1.44	245 nm
Xylène (isomeric mixture)	Apolaire aprotique	2.5	0.26	2.58	0.45	290 nm
Toluène	Apolaire aprotique	2.4	0.29	2.40	0.4	285 nm

**La polarité du solvant** traduit son pouvoir solvatant qui dépend à son tour de la somme de toutes les interactions intermoléculaires dont le solvant et le siège [69].

**La force du solvant** caractérise l'aptitude quantitative des forces de transfert de charge intermoléculaires, on distingue les solvants  $\pi$ -donneurs comme les hydrocarbures aromatiques et oléfiniques, les solvants n-donneurs comme les alcools, les amines, les éthers ... et enfin les solvants  $\sigma$ -donneurs comme les halogénures d'alkyles ... [70].

Les  $\lambda_{\text{max}}$  en nanomètre (nm) et les densités optique (DO) des bandes d'absorption U.V-Visible caractéristiques des deux formes tautomères respectives azo

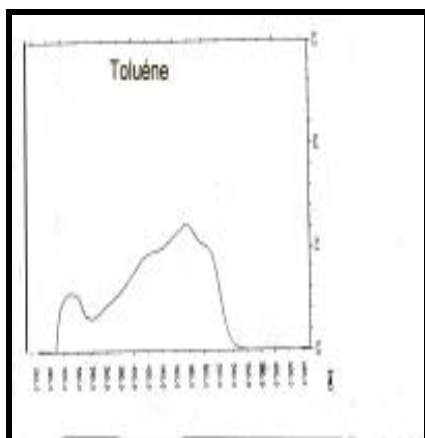
et quinonehydrazone pour chacun des azo-composés considérés dans les différents solvants sont rassemblés dans le tableau 2.

En effet l'action ou l'influence du solvant sur le spectre d'absorption électronique d'une substance est connu depuis longtemps. Hantzsch a baptisé le phénomène de la variation de la position, de l'intensité et de la forme des bandes d'absorption d'un composé en fonction du solvant impliqué sous la dénomination de « solvatochromie » [71].

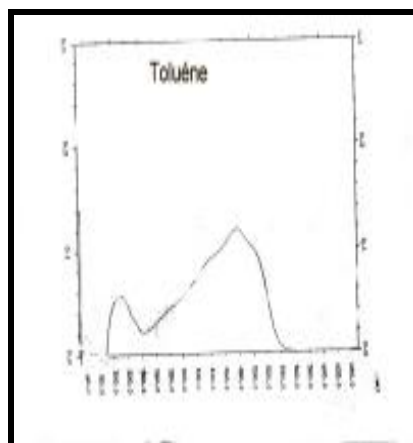
L'effet combiné soluté-solvant-spectre d'absorption permet dans certains cas bien définis d'étudier qualitativement ou quantitativement les équilibres azo-hydrazone et caractériser par le biais de courbes solvatochromiques d'absorption l'abondance relative des formes tautomères mises en jeu en fonction des solvants impliqués et de la concentration de l'azo-composé pris comme soluté à température constante [72-73].

**Tableau 2. Maximum d'absorption  $\lambda_{\max}$  en (nm) et densité optique des formes azo et quinonehydrazone des différents composés**

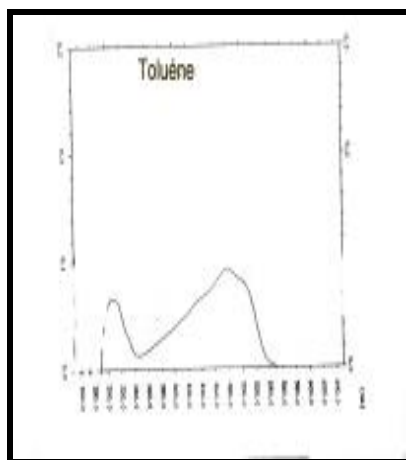
Composés		Azo I <sub>1</sub>		Azo I <sub>2</sub>		Azo I <sub>3</sub>		Azo I <sub>4</sub>	
Solvants	Forme	$\lambda_{\max}$	(D.O)	$\lambda_{\max}$	(D.O)	$\lambda_{\max}$	(D.O)	$\lambda_{\max}$	(D.O)
Acétone	Azo	X	X	430	0.114	426	0.150	X	X
	hydrazo	X	X	470	0.145	468	0.181	X	X
Acétate d'éthyle	Azo	X	X	420	0.181	430	0.140	424	0.166
	hydrazo	X	X	470	0.227	470	0.169	472	0.227
THF	Azo	420	0.157	432	0.100	428	0.170	440	0.080
	hydrazo	472	0.184	476	0.160	470	0.240	474	0.110
Dichloro-méthane	Azo	450	0.141	434	0.049	426	0.098	426	0.081
	hydrazo	476	0.173	480	0.131	480	0.163	480	0.131
Xylène	Azo	424	0.100	436	0.105	430	0.173	432	0.089
	hydrazo	476	0.126	480	0.152	474	0.257	476	0.121
Toluène	Azo	420	0.092	438	0.066	428	0.130	434	0.090
	hydrazo	476	0.120	478	0.096	476	0.180	476	0.120



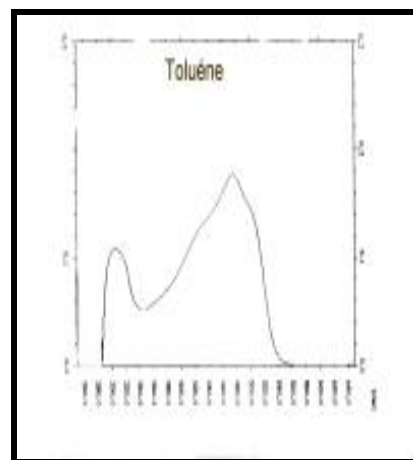
Azo I<sub>1</sub>



Azo I<sub>4</sub>



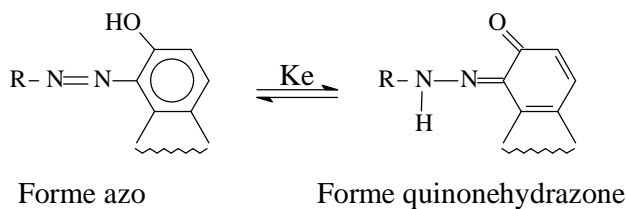
Azo I<sub>2</sub>



Azo I<sub>3</sub>

**Figure 1 : Aspect de l'allure des spectres UV-V des quatre azo-composés dans un solvant apolaire aprotique : le Toluène.**

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



La méthode de calcul utilisée pour déterminer les pourcentages relatifs des deux formes tautomères est la suivante [74-77] :

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

$$[azo] / [hydrazo] = D.O_{azo} / D.O_{hydrazo}$$

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

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

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

*D.O*: densité optique,  $\varepsilon$  coefficient d'extinction molaire.

*C*: concentration en mol/l.

*l* : l'épaisseur de la cellule = 1 cm.

*[azo]*: concentration de la forme azo .

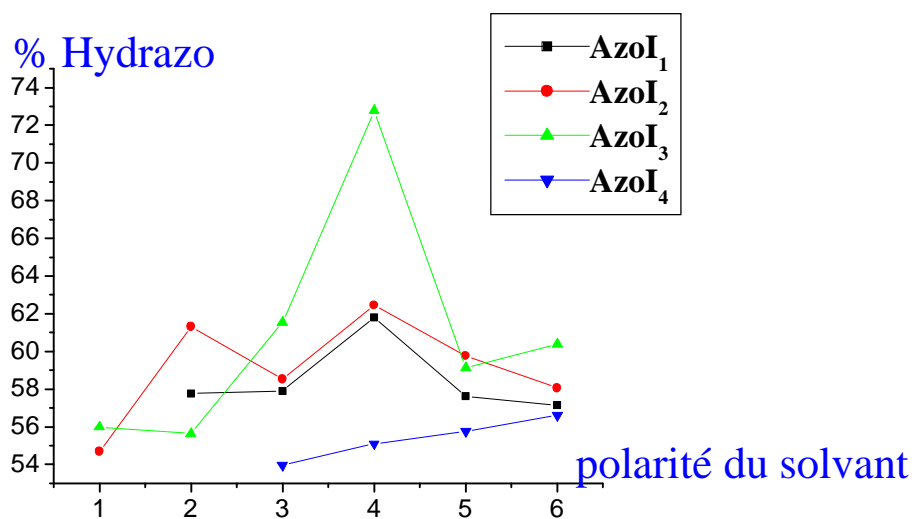
*[hydrazo]* : concentration de la forme quinonehydrazone.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.

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

Solvants	Composés							
	Azo I <sub>1</sub>		Azo I <sub>2</sub>		Azo I <sub>3</sub>		Azo I <sub>4</sub>	
	Azo%	Hyd%	Azo%	Hyd%	Azo%	Hyd%	Azo%	Hyd%
Acétone	X	X	44.015	55.984	45.317	54.682	X	X
Acétate D'éthyle	X	X	44.362	55.637	38.674	61.325	42.239	57.760
THF	46.041	53.958	38.461	61.538	41.463	58.536	42.105	57.894
Dichlorométhane	44.904	55.095	27.222	72.777	37.547	62.452	38.207	61.792
Xylène	44.247	55.752	40.856	59.143	40.232	59.767	42.380	57.619
Toluène	43.396	56.603	39.622	60.377	41.935	58.064	42.857	57.142

X : n'est pas soluble dans ce solvant.



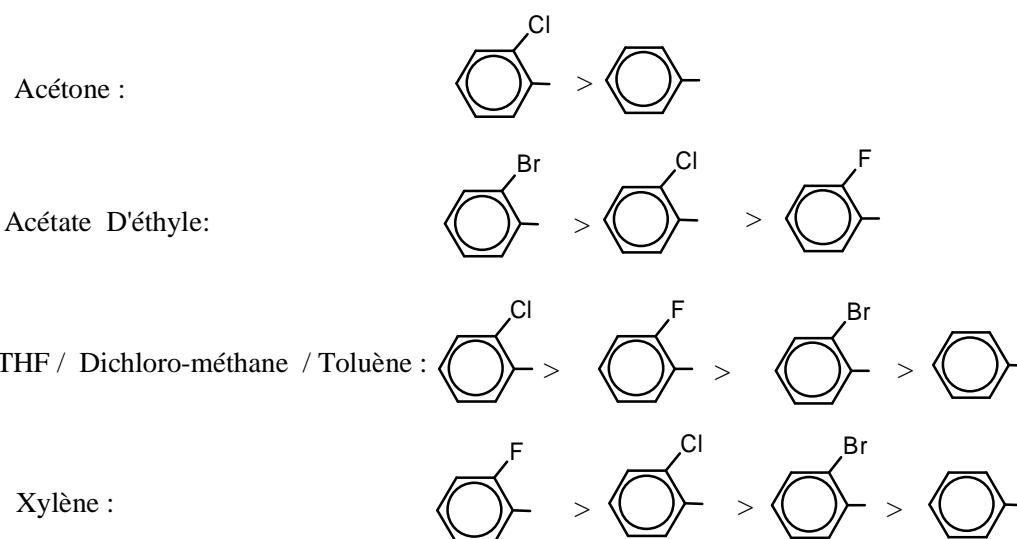
*Figure 2. Représentation quantitative des formes quinonehydrazone en fonction de la polarité du solvant.*

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

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

Solvants	$K_e = \text{Hydrazo \%} / \text{Azo \%}$			
	Azo I <sub>1</sub>	Azo I <sub>2</sub>	Azo I <sub>3</sub>	Azo I <sub>4</sub>
Acétone	X	1.271	1.206	X
Acétate D'éthyle	X	1.254	1.207	1.367
THF	1.171	1.600	1.411	1.374
Dichloro-méthane	1.226	2.673	1.663	1.617
Xylène	1.260	1.447	1.485	1.359
Toluène	1.304	1.523	1.384	1.333
<b><math>K_e</math> moyenne</b>	1.240	1.628	1.392	1.410

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



La représentation graphique de  $K_e$  en fonction de la polarité du solvant, pour chacun des quatre azo-composés considérés, conduit à l'obtention de courbes, à variation non régulière, dont les allures sont illustrées par les courbes respectives de la figure 3.

L'examen des différentes courbes relatives aux quatre azo-composés montre que :

Pour le composé **Azo I<sub>1</sub>**, la forme quinonehydrazone est d'autant plus favorisée que la polarité du solvant diminue c'est-à-dire que la prédominance décroissante de cette dernière, en fonction du solvant utilisé, suit l'ordre :

Toluène > Xylène > Dichloro-méthane > THF.

Pour le composé **Azo I<sub>2</sub>**, on observe une variation progressive croissante de la forme quinonehydrazone quand la polarité du solvant diminue dans les solvants de polarité élevé comme le Dichloro-méthane, le THF, l'Acétone et l'Acétate D'éthyle, soit:

Dichloro-méthane > THF > Acétone > Acétate D'éthyle.

Par contre dans le cas de solvants de faible polarité, comme le Toluène et l'Xylène, on observe une diminution relativement accentuée avec cependant une légère augmentation de la forme quinonehydrazone

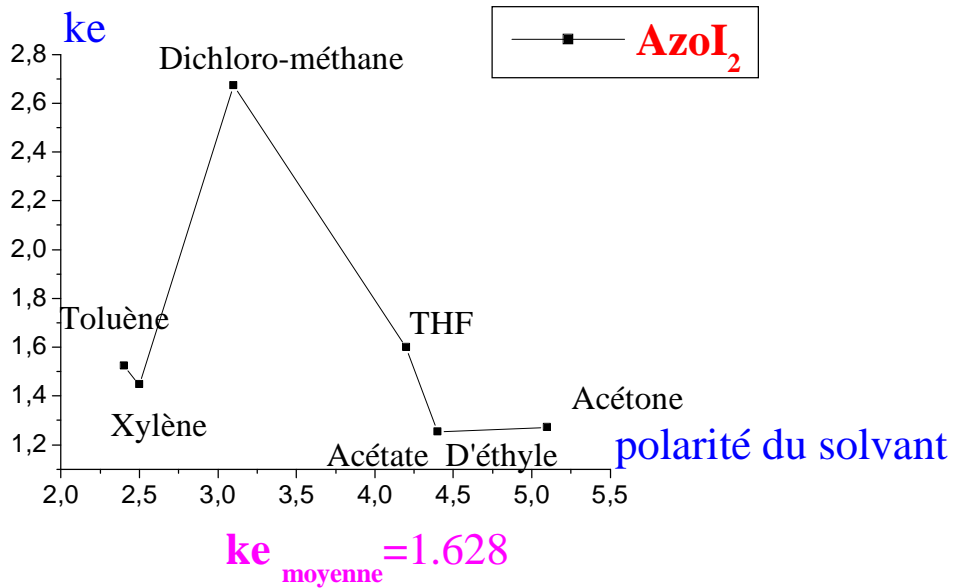
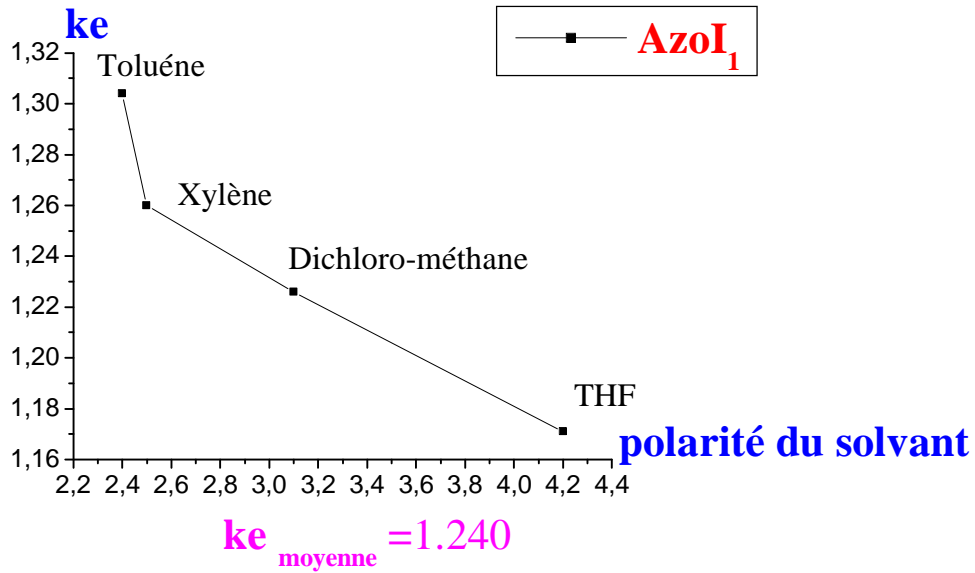
Toluène > Xylène

Pour le composé **Azo I<sub>3</sub>**, et à l'exception du Toluène et de l'Xylène la forme quinonehydrazone est d'autant plus favorisée que la polarité du solvant diminue c'est-à-dire que la prédominance décroissante de cette dernière, en fonction du solvant utilisé, suit l'ordre:

Dichloro-méthane > Xylène > THF > Toluène > Acétate D'éthyle > Acétone

Pour le composé **Azo I<sub>4</sub>**, et à l'exception du Toluène et de l'Xylène la forme quinonehydrazone est d'autant plus favorisée que la polarité du solvant diminue c'est-à-dire que la prédominance décroissante de cette dernière, en fonction du solvant utilisé, suit l'ordre:

Dichloro-méthane > THF > Acétate D'éthyle > Xylène > Toluène.





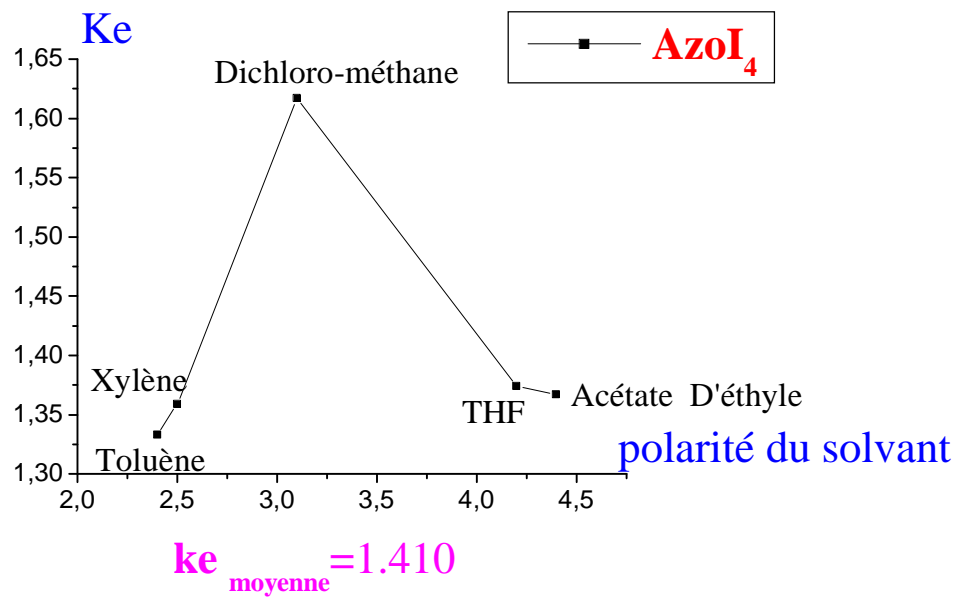
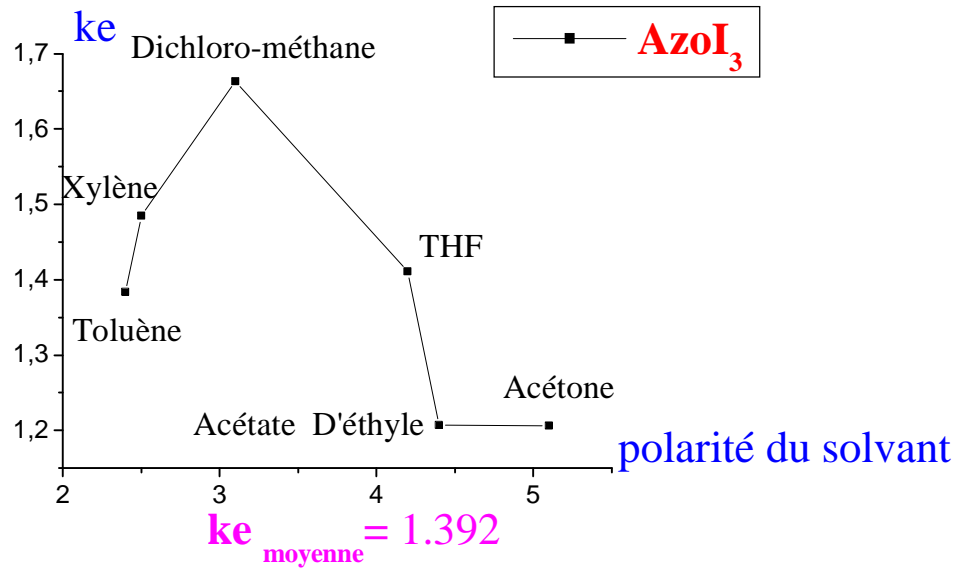


Figure 3. Courbes représentatives de  $K_e$  en fonction de la polarité du solvant.

**Conclusion :**

La forme quinonehydrazone est influencée par la nature du solvant et ainsi de la nature structurale du groupement R.

Cette dernière forme est d'autant plus favorisée pour les solvants ou les composés qui contiennent un halogénure dans la nature structurale, par rapport aux autres solvants et les autres composés.

La présence de ce groupement halogénure dans la nature structurale du composé est influencée de façon plus précise quand il se présente dans la structure du solvant.

# **Chapitre V**

## **Etude Cristallographique de Dérivé d'Azonaphtol**

## 1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons les structures par diffraction des rayons X d'un colorant azoïques 1-(2-fluorophenylazo)-2-naphtol, obtenus par voie de synthèse au laboratoire de Chimie Moléculaire du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-chimiques de l'université de Constantine selon la méthode de synthèse classique de colorants azoïque, par réaction de diazotation de fluoroaniline suivi d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol sous forme de poudre de couleur rouge. Les cristaux ont été obtenu par recristallisation de se dernier dans l'hexane/acide acétique glaciale (4V/1V), ils sont de couleur rouge et se présentent sous forme d'aiguilles, stable à l'air déjà évoquée dans la partie expérimentale [78].

## 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 [79] 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 [80].

## 3. Hypothèse et affinement de la structure :

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

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 [81].

Les méthodes dites de Patterson et directes (programme SHELXS) [82] sont les plus utilisées et elles conduisent à une structure partielle, c'est à dire aux coordonnées xyz de certains atomes, et ceux qui manquent sont localisés par des Fourier différences tridimensionnelles. 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) [83], jusqu'à leur convergence.

La fonction minimisée est :

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

Où : G : la différence entre les  $F_{obs}$  et  $F_{cal}$

$F_o$  : facteurs de structure observés

$F_c$  : facteurs de structure calculés

$\omega$  : le facteur de pondération

K : le 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 facteur de reliabilité, qui sont calculés après chaque cycle d'affinement [84].

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

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

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

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

Où : (m-n) est le degré de liberté, il est 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  $F_{\text{obs}}$  et  $F_{\text{cal}}$  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 angle intra et inter moléculaires.
- Facteur d'agitation thermique isotropes et anisotropes.
- Coordonnées atomiques.
- Plans et angles de torsion.

**Fonction des différents programmes dans la figure 1 :**

CAD4 : détermination, optimisation des paramètres de maille et de la matrice d'orientation et collection des intensités diffractées.

XCAD4 : donne directement les  $F^2_{\text{obs}}$  et  $\sigma(F^2_{\text{obs}})$  corrigées du facteur de Lorentz polarisation.

SHELXS : donne une premier 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 de la structure par la méthode des moindre carrée.

ORTEP3 Sous Windows : Illustration graphique des structures.

CIFAB : affichage des résultats en format CIF.

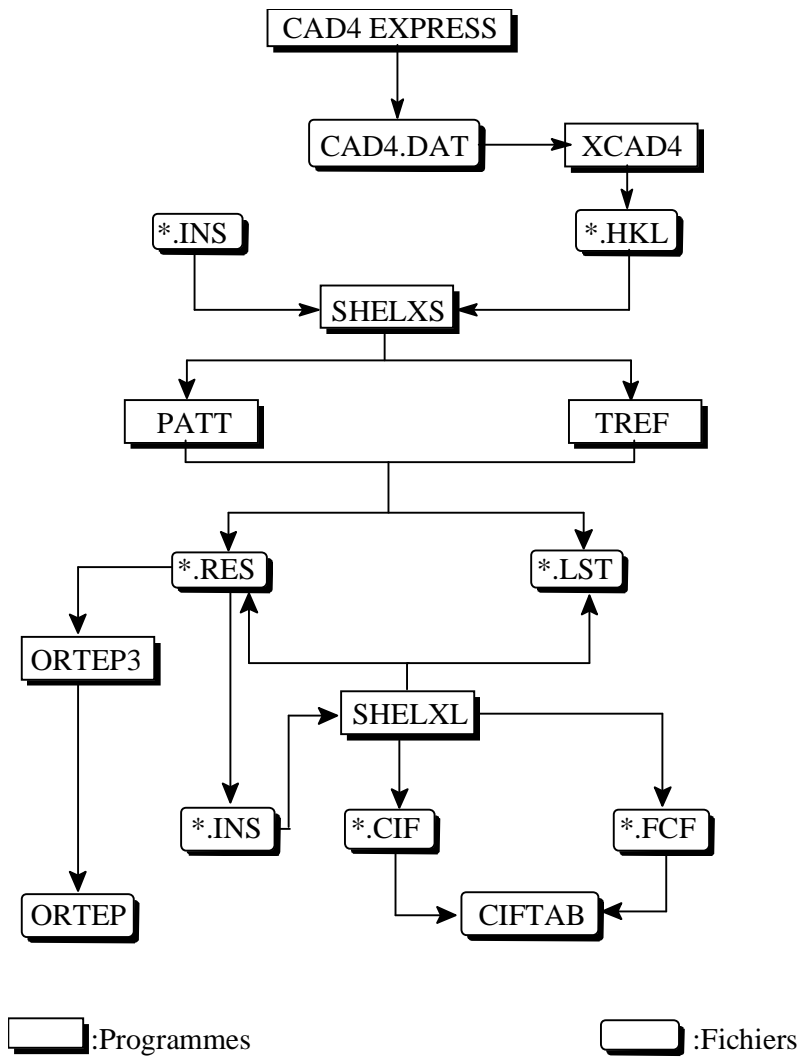


Figure 1

#### IV. Etude cristallographique du composé 'C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>FN<sub>2</sub>O'

##### a. Partie expérimentale

Le composé C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>FN<sub>2</sub>O cristallise dans le système Orthorhombique dans le groupe d'espace Pc2<sub>1</sub>b avec les paramètres de maille **a= 7.2891 (2) A°**, **b= 7.3297 (2) A°**, **c=23.7846 (8) A°** et **α=β=γ=90°** et un nombre de motifs **Z=4**.

L'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal qui se présente sous forme d'aiguille de couleur rouge a été effectué sur un diffractomètre automatique à quatre cercles muni d'un détecteur bidimensionnel CCD, utilisant la radiation K<sub>α</sub> du Molybdène, à l'Université de Renne. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau 1:

**Tableau 1** : Données cristallographiques d'enregistrement du composé C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>FN<sub>2</sub>O

Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>2</sub> O	
Masse moléculaire	267.28	
Système cristallin	Orthorhombique	
Groupe d'espace	Pc2 <sub>1</sub> b	
Paramètres de la maille	a= 7.2891(2)A°	α=90°
	b= 7.3297(2) A°	β=90°
	c=23.7846(8) A°	γ=90°
Volume	1270.74 (7)	
Z	4	
d <sub>c</sub>	1.397 mg/m <sup>3</sup>	
coefficient d'absorption	9.90cm <sup>-1</sup>	
F (000)	556	

##### b. Enregistrement et traitement des intensités diffractées

Les conditions d'enregistrements des 2209 intensités diffractées par le monocristal sont regroupées dans le tableau 2.

Le contrôle de la stabilité du monocristal au cours de l'enregistrement se fait par la mesure périodique des intensités de trois réflexions dites standards.



**Tableau 2:** Conditions d'enregistrement du composé  $C_{16}H_{11}FN_2O$ 

Température	293(2) K
Radiation utilisée	Mo K $\alpha$ ( $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$ )
Monochromateur	Lampe de graphite
Mode de balayage	$\omega - 2\theta$
Limite en $\theta$	$0.998 < \theta < 25.350$
Limites h, k, l	$-8 < h < 8$
	$-8 < k < 8$
	$-28 < l < 28$
Réflexions collectées	2209
Réflexions utilisées	1493
R (int)	0.0000
R (sigma)	0.0445
Angle de balayage	$1 + 0.35 \text{tg}\theta$
Ouverture de compteur (mm)	$2 + 0.5 \text{tg}\theta$
wR2	0.1398
R1(all data)	0.0827
R1(obs data)	0.0493
Goof	0.959

### c. Résolution et affinement de la structure

Les 2209 réflexions indépendantes enregistrées et corrigées du facteur Lorentz-polarisation à l'aide d'un programme XCAD4, sont réduites en 1493 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé  $C_{16}H_{11}FN_2O$ , en se basant sur les méthodes directes. L'analyse systématique des extinctions des réflexions h, k, l a montré que cette structure peut appartenir au groupe d'espace  $Pc2_1b$  ou  $Pcmb$  du système orthorhombique mais, on n'a pu résoudre cette structure que dans le groupe d'espace  $Pc2_1b$ .

La structure a été résolue par la méthode directe au moyen de l'ensemble des programmes du logiciel Wingx. A l'aide d'un programme de moindres carrés SHELX-97,

L'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotropes donne aux facteurs de reliabilité pondéré  $\omega R_2$  la valeur 0.2871 et non pondéré  $R_1$  la valeur 0.1226. L'affinement des paramètres d'agitation thermique anisotropes de ces atomes réduit les valeurs de  $\omega R_2$  à 0.1398 et de  $R_1$  à 0.0493.

Les atomes d'hydrogènes sont localisés à partir des cartes des Fourier différence. Avec une estimé de variance G.O.F.= 0.959.

Les coordonnées fractionnaires de tous les atomes ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique avec les écarts-types entre parenthèses sont représentés dans le tableau 3, le tableau 4 représente les distances interatomiques, le tableau 5 représente les angles de liaison, le tableau 6 représente l'anisotropie Displacement Paramètres, le tableau 7 représente l'angle Torsion en degré.

La numérotation des atomes correspond à celle de la figure 2, vue en perspective de la molécule dessinée à l'aide du programme ORTEP3 [84].

La représentation en perspective du contenu de la maille figure 3, montre la disposition dans l'espace des molécules.

#### **d. Description de la structure et discussion**

La structure moléculaire de  $C_{16}H_{11}FN_2O$  est représentée sur la figure 2 sous sa forme hydrazo. Cette figure montre que la molécule est constituée d'un cycle benzénique est d'un cycle  $\beta$ -naphtol liés entre-eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote  $N_1$  et  $N_2$ . Les longueurs de liaisons C-C dans le cycle phénylique varie entre 1.369 Å et 1.385 Å autour d'une valeur moyenne de 1.375 Å. Les angles internes de ce cycle ont une valeur moyenne de 119.65°

La longueur de liaison moyenne dans les deux autres cycles du  $\beta$ -naphtol est de 1.421 Å, dans le premier cycle, et de 1.389 Å dans le deuxième cycle. Pour les angles internes, les valeurs moyennes dans le premier et le deuxième cycle sont 120.00° et 120.00° respectivement.

La distance F-C<sub>2</sub> à une valeur de 1.359 Å, la liaison C<sub>8</sub>-O à une valeur de 1.275 Å.

La distance N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> à une valeur de 1.298 Å, la liaison N<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> à une valeur de 1.341 Å, ainsi que la distance N<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> qui est 1.407 Å.

La distance C-H à une valeur constante de 0.93 Å

**Tableau 3:** coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents.

atome	x	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
F	0.4991	0.3284	0.0163	0.1108 (16)
O	0.7101	0.1365	0.1463	0.0852 (12)
N1	0.39	0.2531	0.1203	0.0637 (11)
N2	0.3414	0.2567	0.1738	0.0609(11)
C2	0.2565	0.3117	0.0819	0.0600(12)
C3	0.0725	0.3393	0.095	0.0730(14)
H3	0.0275	0.3134	0.1307	0.056
C13	0.2379	0.2907	0.2855	0.0700(14)
H13	0.1548	0.3226	0.2575	0.114
C7	0.4699	0.2092	0.2119	0.0557(11)
C14	0.1872	0.3045	0.3436	0.0826(17)
H14	0.0702	0.3409	0.3545	0.102
C4	-0.0429	0.4074	0.0527	0.0793(16)
H4	-0.1661	0.4258	0.0612	0.051
C15	0.3257	0.2596	0.3843	0.0846(18)
H15	0.296	0.2713	0.4222	0.116
C1	0.3105	0.3538	0.0278	0.0716 (15)
C12	0.4162	0.2278	0.271	0.0616 (13)
C11	0.5488	0.1845	0.3131	0.0712 (16)
C8	0.661	0.1472	0.1968	0.0702(14)
C16	0.4969	0.2013	0.371	0.0779(16)
H16	0.5801	0.1724	0.3993	0.05
C6	0.1959	0.42	-0.0141	0.0856(18)
H6	0.2408	0.4439	-0.05	0.195
C9	0.7828	0.0973	0.2421	0.0754(15)
H9	0.8984	0.0507	0.2339	0.083
C5	0.0183	0.4489	-0.0016	0.0799(16)
H5	-0.0621	0.4954	-0.0283	0.049
C10	0.7322	0.1168	0.2952	0.0823(17)
H10	0.8165	0.0864	0.3231	0.055
H1	0.5265	0.2277	0.0973	0.12

**Tableau 4** : Résumée des distances interatomiques

Atomes	Distance intera-tomique (Å°)	Atomes	Distance intera-tomique (Å°)
F- C2	1.359(4)	C11-C16	1.402(5)
O - C8	1.275(4)	C11-C12	1.415(4)
N1- N2	1.298(3)	C12-C13	1.399(4)
N1 - C1	1.407(4)	C13-C14	1.380(4)
N2 - C7	1.341(4)	C14-C15	1.380(5)
N1 -H1	0.8600	C15-C16	1.361(6)
C1 - C2	1.376(4)	C3-H3	0.9300
C1 -C6	1.385(4)	C4 -H4	0.9300
C2- C3	1.369(5)	C5-H5	0.9300
C3 - C4	1.378(6)	C6-H6	0.9300
C4 -C5	1.377(5)	C9-H9	0.9300
C5 - C6	1.369(5)	C10-H10	0.9300
C7 -C8	1.444(4)	C13-H13	0.9300
C7- C12	1.455(4)	C14-H14	0.9300
C8 - C9	1.451(5)	C15-H15	0.9300
C9-C10	1.333(5)	C16-H16	0.9300
C10-C11	1.429(5)		

**Tableau 5** : Résumé des angles des liaisons correspondantes.

Atomes	Angle de liaison (degré)	Atomes	Angle de liaison (degré)
N2-N1-C1	118.5(2)	C7-C12-C11	118.9(3)
N1-N2-C7	118.2(2)	C7-C12-C13	122.4(3)
C1-N1-H1	121.00	C12-C13-C14	120.3(3)
N2-N1-H1	121.00	C13-C14-C15	120.9(3)
N1-C1-C6	123.2(2)	C14-C15-C16	119.9(3)
C2-C1-C6	118.1(3)	C11-C16-C15	121.2(3)
N1-C1-C2	118.7(3)	C2-C3-H3	121.00
C1-C2-C3	122.6(3)	C4-C3-H3	121.00
F-C2-C1	117.6(3)	C3-C4-H4	120.00
F-C2-C3	119.7(3)	C5-C4-H4	120.00
C2-C3-C4	118.6(3)	C4-C5-H5	119.00
C3-C4-C5	119.6(4)	C6-C5-H5	119.00
C4-C5-C6	121.2(3)	C1-C6-H6	120.00
C1-C6-C5	119.8(3)	C5-C6-H6	120.00
C8-C7-C12	120.5(3)	C8-C9-H9	119.00
N2-C7-C8	123.5(3)	C10-C9-H9	119.00
N2*C7-C12	116.0(3)	C9-C10-H10	118.00
C7-C8-C9	117.1(3)	C11-C10-H10	118.00
O-C8-C9	120.8(3)	C12-C13-H13	120.00
O-C8-C7	122.1(3)	C14-C13-H13	120.00
C8-C9-C10	121.5(3)	C13-C14-H14	120.00
C9-C10-C11	123.1(3)	C15-C14-H14	120.00
C12-C11-C16	119.0(3)	C14-C15-H15	120.00
C10-C11-C12	118.9(3)	C16-C15-H15	120.00
C10-C11-C16	122.1(3)	C11-C16-H16	119.00
C11-C12-C13	118.7 (2)	C15-C16-H16	119.00

**Tableau 6** anisotropic Displacement Parameters

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F	0.086(2)	0.177(5)	0.069(2)	0.011(2)	0.0162(17)	0.006(3)
O	0.074(3)	0.100(3)	0.081(3)	-0.001(2)	0.0117(19)	-0.007(2)
N1	0.062(2)	0.074(3)	0.055(2)	-0.0038(19)	0.0073(17)	-0.007(2)
N2	0.061(2)	0.063(2)	0.059(2)	0.0011(17)	-0.0046(17)	-0.015(2)
C2	0.063(3)	0.066(3)	0.051(2)	-0.005(2)	-0.003(2)	-0.008(2)
C3	0.066(3)	0.092(4)	0.061(3)	-0.002(3)	-0.001(2)	0.000(3)
C13	0.069(3)	0.080(4)	0.060(3)	0.005(3)	-0.005(2)	-0.015(3)
C7	0.052(2)	0.053(2)	0.062(3)	0.0048(19)	0.000(2)	-0.009(2)
C14	0.090(4)	0.099(4)	0.058(3)	0.001(3)	-0.001(3)	-0.005(4)
C4	0.067(3)	0.092(4)	0.080(4)	-0.003(3)	-0.005(3)	0.011(3)
C15	0.119(5)	0.075(4)	0.060(3)	0.003(3)	-0.015(3)	-0.010(4)
C1	0.071(3)	0.084(4)	0.060(3)	-0.008(3)	0.009(2)	-0.005(3)
C12	0.065(3)	0.061(3)	0.059(3)	0.000(2)	-0.008(2)	-0.015(2)
C11	0.083(4)	0.050(3)	0.080(4)	0.008(2)	-0.031(3)	-0.011(2)
C8	0.065(3)	0.062(3)	0.084(4)	0.000(3)	0.004(3)	-0.006(3)
C16	0.098(5)	0.069(3)	0.067(4)	0.007(2)	-0.017(3)	-0.003(3)
C6	0.119(5)	0.081(4)	0.056(3)	0.005(3)	-0.011(3)	-0.005(4)
C9	0.070(3)	0.066(3)	0.090(4)	0.000(3)	-0.012(3)	0.003(3)
C5	0.081(4)	0.080(4)	0.079(4)	0.001(3)	-0.014(3)	0.001(3)
C10	0.076(4)	0.067(3)	0.104(4)	0.011(3)	-0.020(3)	-0.001(3)

**Tableau 7** Angle Torsion (Degré)

tomes	Angles torsion (degré)
C1-N1-N2-C7	177.4 (2)
N2-N1-C1-C2	164.1 (3)
N2-N1-C1-C6	14.7 (4)
N1-N2-C7-C8	1.0 (4)
N1-N2-C7-C12	177.1 (2)
N1-C1-C2-F	0.5 (5)
C6-C1-C2-C3	2.4 (5)
N1-C1-C2-C3	176.5 (3)
C6-C1-C2-F	179.3 (3)
C2-C1-C6-C5	0.9(5)
N1-C1-C6-C5	177.9(3)
C1-C2-C3-C4	2.3(6)
F-C2-C3-C4	179.2(3)
C2-C3-C4-C5	0.8(5)
C3-C4-C5-C6	0.6(6)
C4-C5-C6-C1	0.6(5)
N2-C7-C8-O	0.2(5)
N2-C7-C8-C9	179.0(3)
C12-C7-C8-O	178.2(3)
C12-C7-C8-C9	1.0(4)
N2-C7-C12-C11	177.9(3)
N2-C7-C12-C13	0.4(4)
C8-C7-C12-C11	0.3(4)
C8-C7-C12-C13	178.6(3)
O-C8-C9-C10	177.5(3)
C7-C8-C9-C10	1.7(4)
C8-C9-C10-C11	1.1(5)
C9-C10-C11-C12	0.2(5)
C9-C10-C11-C16	179.1(3)
C10-C11-C12-C7	0.9(4)
C10-C11-C12-C13	179.3(3)
C16-C11-C12-C7	178.5(3)
C16-C11-C12-C13	0.1(4)
C10-C11-C16-C15	179.1(3)
C12-C11-C16-C15	0.3(5)
C7-C12-C13-C14	178.6(3)
C11-C12-C13-C14	0.3(4)
C12-C13-C14-C15	0.6(5)
C13-C14-C15-C16	0.8(6)
C14-C15-C16-C11	0.6(6)

**Tableau 8** Distances intermoléculaires les plus courtes relativement à la molécule.

Nr	At(1)	At(2)	d(min)	code de la symétrie
1	O	.H6	2.7100	1+x, y, z
2	F	.H15	2.7300	2-x, y, -1/2+z
3	O	.H3	2.7300	2-x, 1/2+y, -z
4	N1	.C16	3.357(4)	x, -1/2+y, 1/2-z
5	C6	.H4	3.0200	1-x, 1/2+y, -z
6	H4	.C6	3.0200	1-x, -1/2+y, -z
7	H6	.O	2.7100	-1+x, y, z
8	C15	.C1	3.405(5)	x, 1/2+y, 1/2-z
9	H3	.O	2.7300	2-x, -1/2+y, -z
10	H15	.F	2.7300	2-x, y, 1/2+z

Tableau 9 - liaisons Hydrogènes (Angstrom, Deg)

	D-H	H...A	D...A	D-H...A (°)
N1-H1 ...F	0.8600	2.4000	2.681(3)	100.00
N1-H1...O	0.8600	1.8500	2.539(3)	136.00
C6-H6...O	0.9300	2.710	3.304(3)	122.48



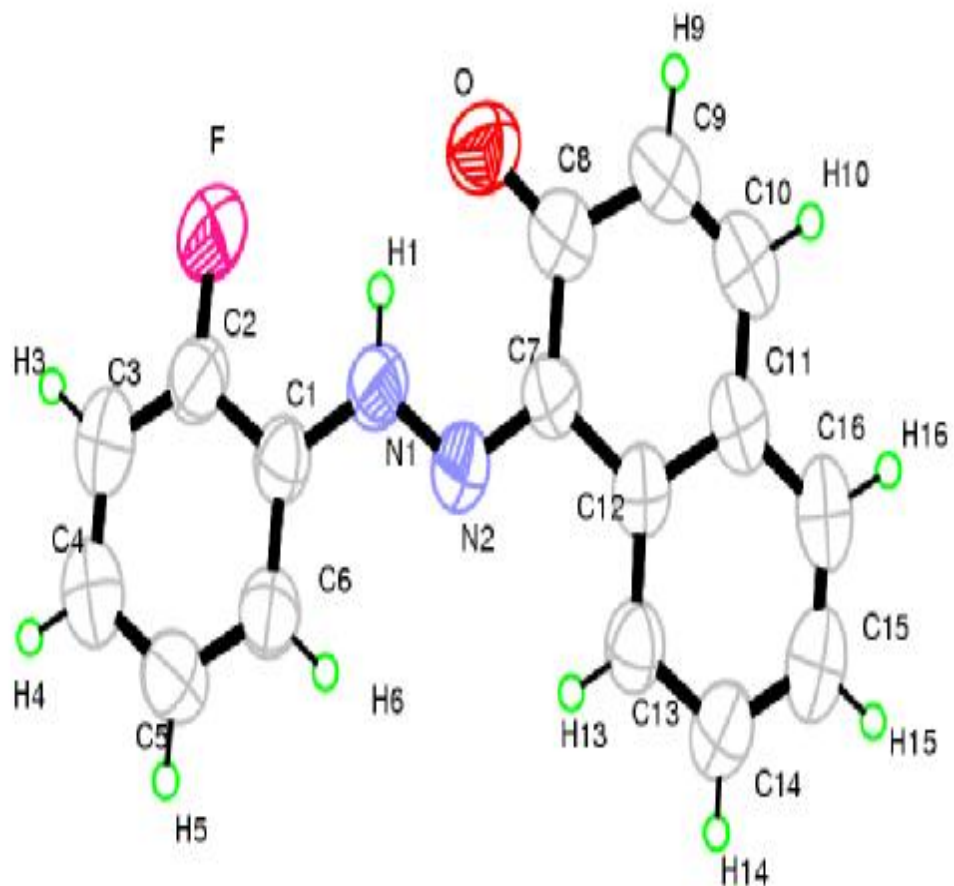
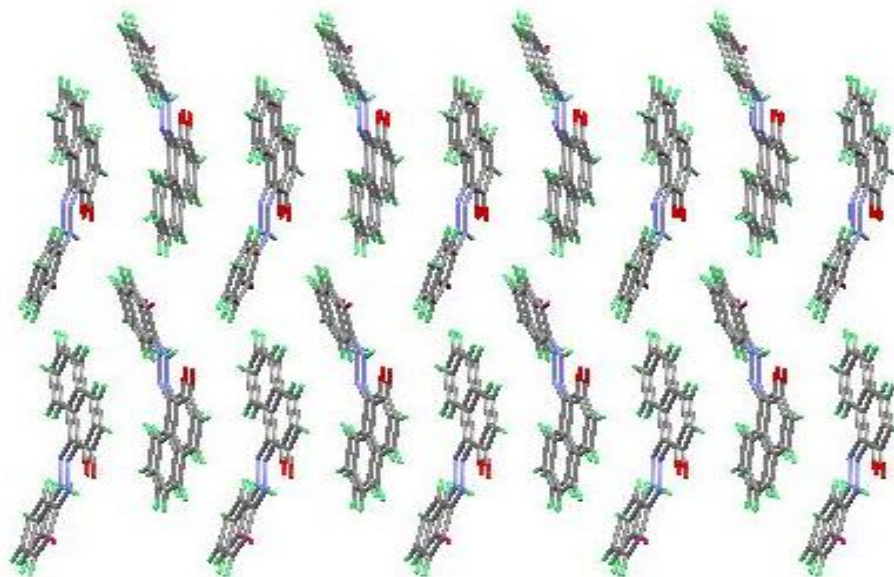
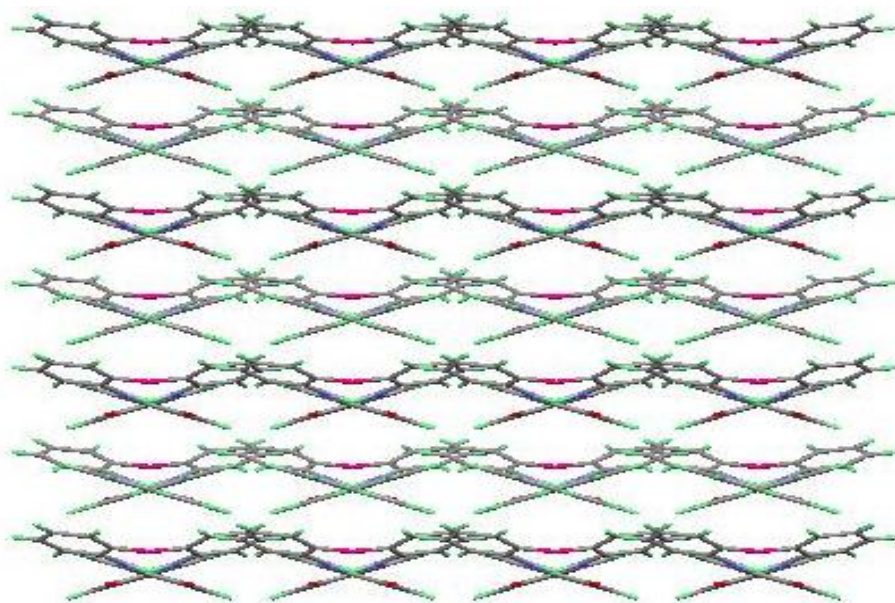


Figure2. Vue en perspective de la molécule  $C_{16}H_{11}FN_2O$



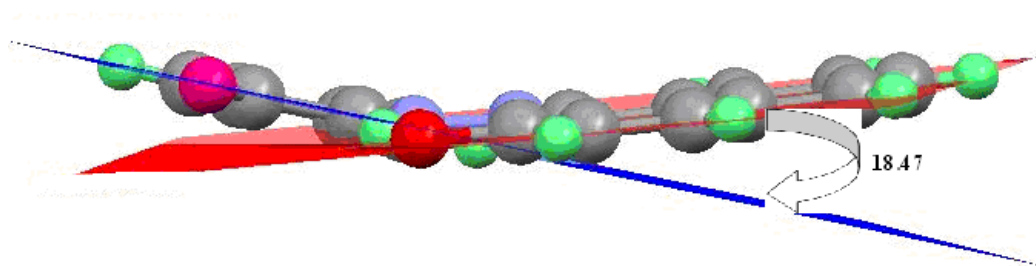
**Figure 3. Empilement de la structure suivant l'axe a.**



**Figure 4. Empilement de la structure suivant l'axe c.**

L'empilement est formé d'entités de notre composé qui s'enchaînent selon les trois directions de l'espace et forme un grillage suivant c.

Les cycles aromatiques qui constituent ces entités forment entre eux un angle de 18.47. Cette déviation influence la planéité de la molécule, (**Figure5**).



**Figure5. Angle entre les cycles.**

### e. Définition et catégories des liaisons hydrogène

La liaison d'hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Elle est formée quand l'électronégativité définie par Pauling (*Pauling, 1939*), de D relativement à H dans la liaison covalente D-H est de telle sorte que l'électron de H est déplacé vers D de façon à ce que l'atome d'hydrogène soit partiellement chargé. Pour qu'un atome A soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons  $\pi$  polarisables.

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente alors qu'une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : D-H.
- L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

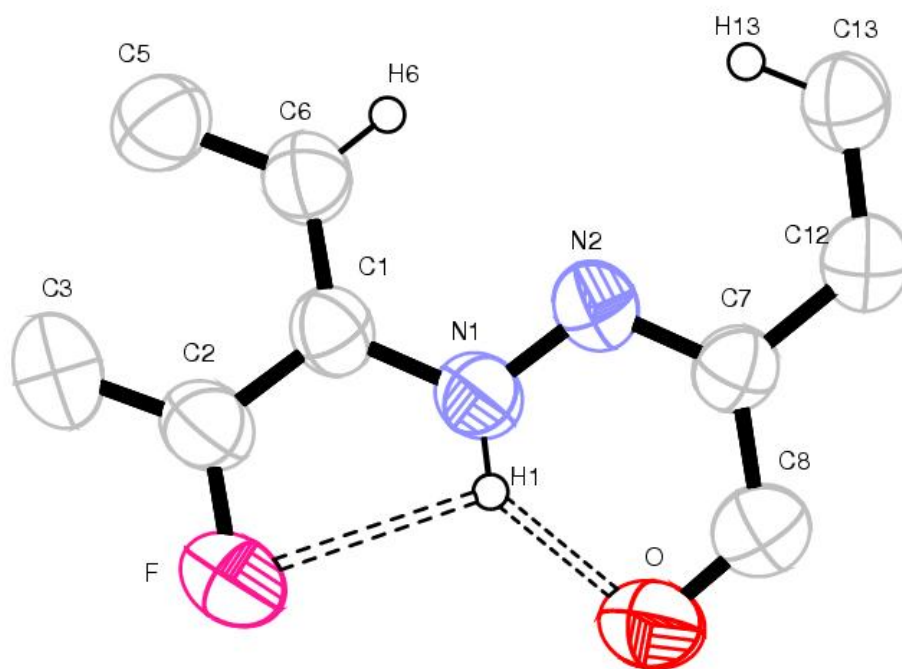
Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit.

Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires et quand D et A sont différents elles sont dites hétéronucléaires.

### Liaisons hydrogène du composé $C_{16}H_{11}FN_2O$

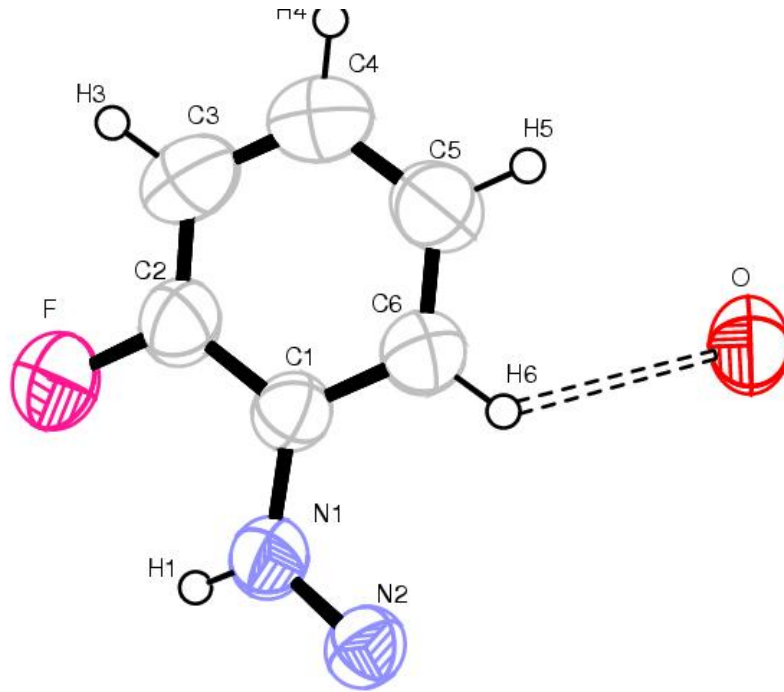
Dans notre structure, il y a trois types de liaison hydrogène :

- Deux liaisons s'établissent autour de l'atome d'hydrogène H1, étant que F et O sont deux accepteurs de proton dans cette liaison. (**Figure 6**).



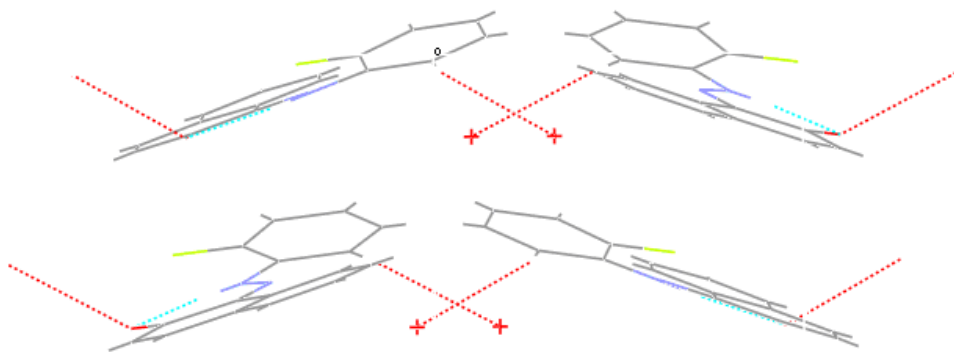
**Figure 6: liaison N-H...X dans le composé**

- La troisième liaison est faible de type C-H...O, dont l'atome C6 est l'atome donneur de cette liaison (**Figure 7**).



**Figure 7 liaison C-H...O dans le composé**

- La liaison C-H...O assure la cohésion entre les plans parallèles ces liaisons hydrogènes sont représentées suivant c, dans la Figure 8.



**Figure 8: liaison C-O...H dans l'empilement**

## **Conclusion**

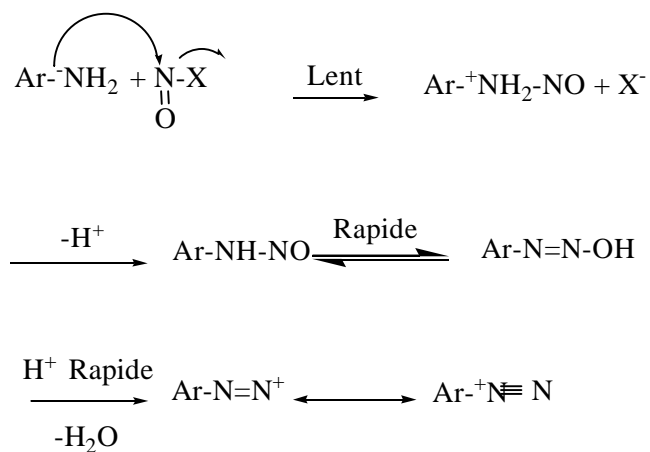
La résolution structurale par diffraction des rayons X du composé 1-(2-fluorophenylazo)-2-naphtol a confirmé que l'équilibre entre la forme azo et hydrazo est déplacé vers la forme hydrazo.

## 1. Généralités

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 et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine [9].

## 2. Diazotation

Lorsqu'on fait réagir  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NOCl}$  ou  $\text{N}_2\text{O}_3$  sur une amine en milieu acide et aqueux, on introduit un deuxième atome d'azote dans la molécule avec formation d'un sel de diazonium selon la réaction [10-12] :



Où  $\text{X} = \text{OH}$  (acide nitreux)  
 $\text{X} = \text{ONO}$  (anhydride nitreux)  
 $\text{X} = \text{Cl}$  (chlorure de nitrosyle).

En milieu faiblement acide, on obtient le véritable agent nitrosant  $\text{N}_2\text{O}_3$  selon la réaction:



Si l'acidité du milieu croît, l'agent nitrosant est d'abord l'acide nitreux protoné

## Conclusion générale.

A l'issue de ce travail consacré à la synthèse, l'étude solvatochromique, la caractérisation et la détermination structurale d'un dérivé d'azonaphtol.

En premier lieu, nous avons tiré parti des réactions de la synthèse pour obtenir les dérivés d'azonaphtol en utilisant la méthode de diazotation, suivie par une copulation diazoïque. Seize dérivés ont été retenus.

L'étude solvatochromique a permis de montrer, qu'en solution, les quatre azo-composés étudiés sont bien le siège d'un équilibre chimique entre les deux principales formes azo et quinonehydrazone et que cette dernière structure est quantitativement prédominante dans l'ensemble des solvants considérés par rapport à la forme azo.

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

Caractérisation des structures obtenues par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN<sup>13</sup>C, RMN<sup>1</sup>H, UV-Visible... de quelques colorants nous a poussé à procéder à une étude cristallographique pour déterminer leur structure.

La résolution structurale a montré que:

Le 1-(2-fluorophénylazo)-2-naphtol cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pc2_1b$ , avec les paramètres:  $a = 7.2891(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.3297(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.7846(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ .

A partir de l'étude cristallographique de cette structure, on a confirmé que l'équilibre entre la forme azo et hydrazo est déplacé vers la forme hydrazo, sur laquelle notre produit est cristallisé.



**Références**

**Bibliographiques**

**Références.**

- [1]. Othmer K., «*Encyclopedia of Chemical Technology*», Vol.5, John Wiley and Sons, 1975. +Encyclopédie Encarta **2005**.
- [2]. Abrahart E.N., «*Dyes and Their Intermediates*», Edward Arnolds Ed., **1987**.
- [3]. Venkataraman K., «*The Chemistry of Synthetic Dyes*», Vol.III. John Xiley and Sons, New York, **1987**. + Encyclopédie Encarta **2005** (CD).
- [4]. <http://www.dotapea.com/excelents> site sur les couleur.
- [5]. H.Breuer, «*Atlas de la Chimie*», **2000**, Librairie Générale Française.
- [6]. Flett, M.St.C.,*J.Chem.Soc.*, **1948**,p. 1441.
- [7]. M.L.Josien, N.Fuson, J.M.Lebas and T.M.Gregory, *J.Chem.Phys.*,**1952**,21,p.331.
- [8].[http:// Isimamomba.free.fr/additifs/additifs.htm](http://Isimamomba.free.fr/additifs/additifs.htm).
- [9]. K.Maclaren, «*The Colour Science of Dyes and Pigments* », Adam Hilger Ltd.,Boston,**1985**..
- [10].Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V.A3, completely rev. ed.**1996**, pp.247- 248.
- [11]. Abrahath E.N., «*Dyes and Their Intermediates* », Edward Arnold Ed., **1977**,
- [12]. M. Hedayatullah, «*Les Colorants Synthétiques* », P.U.F., **1976**, pp. 54-55.
- [13]. Weaver M.A. and Shuyleworth L., *Dyes and Pigments*, 3, **1982**, pp. 81-85.
- [14]. M. Hedayatullah, «*Les Colorants Synthétiques* », P.u.F., **1976**, p. 56.
- [15]. Saunders KH. and Allen R.L.M., «*Aromatics Diazo Coumpounds* », 3<sup>rd</sup>. Ed., Edward Arnold, London, **1985**.
- [16]. Butler R.N, *Chem. Rev.* 75, **1975**, pp. 241-44.
- [17]. M. Hedayatullah, «*Les Colorants Synthétiques* », P.U.F., **1976**, p. 57.
- [18]. Abrahath E.N., «*Dyes and Their Intermediates* », Edward Arnold Ed., 1977.p. 78.
- [19]. Bourne J.R., Ravindranath K and Thoma S., *J.Org.Chem.*, 53, **1988**, pp. 5166- 69.
- [20]. Abrahath E.N., «*Dyes and Their Intermediates* », Edward Arnold Ed., **1977**.p. 81.
- [21]. M. Hedayatullah, «*Les Colorants Synthétiques* », P.U.F., **1976**, p. 58.
- [22]. Griffiths J., «*Colour and Constitution of Organic Molecules* », Academic Press, New York, **1976**.
- [23]. Abrahath E.N., «*Dyes and Their Intermediates* », Edward Arnold Ed., **1977**.pp. 79-80.

- [24]. Kishimoto S., Okushi T. and Hirashima T., *Chem. Abstr.*, **1985**, 102,23756q.
- [25]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V.A3, completely rev. ed. **1996**, pp. 248-249.
- [26]. Abrahath E.N., « *Dyes and Their Intermediates* », Edward Arnold Ed., **1977**.p. 85.
- [27]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », P.U.F., **1976**, p. 63.
- [28]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V.A3, completely rev. ed. **1996**, pp. 252-253.
- [29]. Abrahath E.N.,« *Dyes and Their Intermediates* », Edward Arnold Ed., **1977**.p. 84.
- [30]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », P.U.F., **1976**, pp. 64-66.
- [31]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V.A3, completely rev. ed. **1996**, pp. 256-261.
- [32]. M. Hedayatullah,« *Les Colorants Synthétiques* », P.U.F., **1976**, pp. 71-73.
- [33]. Abrahath E.N.,« *Dyes and Their Intermediates* », Edward Arnold Ed., **1977**.pp. 88-89.
- [34]. M. Hedayatullah,« *Les Colorants Synthétiques* », P.U.F., **1976**, p. 74.
- [35]. Abrahath E.N.,« *Dyes and Their Intermediates* », Edward Arnold Ed., 1977.p. 107.
- [36]. Fennerty M.B. , *Gastrointest. Endosc.*, **1998**,47;3, pp.313-15.
- [37]. Shaffer R.T., Francis, J.M., Carrouger J.G., Root S.S., Angueira C.E., Szykowski R., Kadakia S.e., *Gastrointest. Endosc.*, **1998**,47;3, pp.257-60.
- [38]. Papazian A, Descombes P., Capron I-P., Lorriaux A, *Gastroentero. Clin. Biol.*, **1985**,9, pp.16-22.
- [39]. Ghautier (J.-A), Kiger (J.-G.), (J.-L) et Pellerin (F.), «*Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire*». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, **1964**.
- [40]. Lederer J, «*Encyclopédie Moderne de l'Hygiène Alimentaire* », Maloine S.A. Ed., **1987**.
- [41]. Dawsey S.M., Fleischer D.E., Wang G.Q., Zhou B., Kidwell J.A, Lu N., Lewin K.J, *China. Cancer*, **1998**, 83, 2, pp. 220-31.
- [42]. Niveloni S., Fiorini A, Dezi R., Pedreira S., Smecuol E., Vazquez H., Cabanne A, Boerr L.A., Valero I, Kogan Z., Maurino E., Bai le. , *Gastrointest Endosc.*, **1998**, 47,3, pp.223- 9.
- [43]. M. Ravaille. « *Chimie Générale* », **1968**. Ed. Baillièrè. Paris.
- [44]. J.Zrzallier., C.Mesnil., «*Chimie Organique 2*», **1987**, p. 490.
- [45]. C. Ouahes, « *Chimie Organique* », **1988**, O.P.U, p. 296.

- [46]. K.L. Williamson, *Macroscale and Microscale. «Synthesis Of The Dye Sudan 1: Addition Of Benzene Diazonium Ion to 2-Naphthol»* **1994**, 2nd Ed., From Organic Experiments, Houghton Mifflin, Boston revised 3/21/01.
- [47]. M.Hedayatullah, «*Les Colorants Synthétiques*», **1976**, P.U.F.
- [48]. L. Duberthet , « *Le Soleil et la Peau. Pour la Science* ». **1996**. pp. 44-50 .
- [49]. G. Socrates, « *Infrared Characteristic Group Frequency*». **1980**. Ed., Wiley Interscience, Pub, 17, 73.
- [50]. M.L. Martin and G.J. Martin,« *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*», 1971, Ed., A. Zoulay, 40.
- [51]. R.P. Bauman, « *Absorption Spectroscopy* », **1962**, Wiley, New York et Londres, p.316.
- [52]. AE. GILLAM and E.S. STERN, « *Electronic Absorption Spectroscopy* », **1958**, Arnold, Londres.
- [53].W. west, « *Chemical Absorption of Spectroscopy: Technique of Organic Chemistry* », **1956**, Vol.9, Ed., A Weissberger, Interscience, Londre, p.644.
- [54].J.R. Dyer, «*Spectroscopie d'Absorption Appliquée aux Composés Organiques* », 1967, Dunod, Paris.
- [55]. M. Laurence, Harwood, D. W. Timothy and Claridge, « *Introduction to Organ Spectroscopy*», Oxford Chemistry Primers 43 Oxford Sciences Publication.
- [56].P.W. Atkins, « *Physical Chemistry* », Oxford University Press.
- [57]. H. Dudley, Williams and I. Fleming, «*Spectroscopy Methods In Organic Chemistry* », McGraw-HILL Book Compagny (UK).
- [58]. F. Serratos and.J. Xicart., *Organic Chemistry In Action: The Design of Organic Synthesis, 1996*, 2<sup>nd</sup> Ed. Elseviers Publishers, 58.
- [59]. A.I. Vogel, « *Pratical Organic Chemistry* », **1 991**, 3<sup>rd</sup> Ed, 946.
- [60]. M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima and M. Matsuoka, « *A Handbook of Data of Selected Dyes for Electro-optical Applications* », **1988**, Kodansha Ltd., Tokyo, 114.
- [61]. J. Leonard, B. Lygo and G. Procter, « *Advanced Pratical Organic Chemistry* », **1996**, 2<sup>nd</sup> .Ed. Blackie Academie and Professional, Chapman and Hall, New York, 64.
- [62]. D.R. Burfield and R.H. Smithers,J.*Org.Chem.*, **1978**, 43, 3966.

- [63]. D.R. Burfield and R.H. Smithers, *J.Org.Chem.* , **1983**, 48, 2420.
- [64]. D. Perrin, W.L.F. Armarego and D.R. Perrin, « *Purification of Laboratory Chemicals* », **1980**, 2<sup>nd</sup> Ed., Pergamon Press, New York, 436.
- [65]. J.A. Riddick and W.B. Bunger, « *Technics of Chemistry: Organic Solvents* », **1970**, Vo1 II . 3th. Ed., John Wiley Interscience, New York, pp.594-595.
- [66]. A.I. Vogel, *J.Chem.Soc.* , **1948**,p.624.
- [67]. D. Perrin, W.L.F. Armarego and D.R. Perrin, « *Purification of Laboratory Chemicals* », **1988**, 3<sup>rd</sup> Ed., Pergamon Press, Oxford.
- [68]. B. Elvers, S. Hawkins and W. Russey, «*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Analytical Methods 1* », **1994**, VoI.B5, 5<sup>th</sup> Ed., VCH Publishers, New York, 259.
- [69]. R.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* , **1952**, 74, 811.
- [70]. R.J.W. Lefèvre, D.V. Radford, G. Ritchie and J.P. Stiles, *Chem. Comm.*, **1967**.1221.
- [71]. A Hantzsch, *Chem. Ber.*, **1922**, 55, 953.
- [72]. O. Dimroth, *Ann. Chem.*, **1913**, 399, 91.
- [73]. K.H. Meyer, *Chem. Ber.*, **1914**, 47, 826.
- [74]. R.A. Cox. and E. Buncl, « *The Chemistry of Hydrazo,Azo and Azoxy Groups*», **1975**, S. Patai Editor, John Wiley and Sons, New York, 838.
- [75]. A. Lycka, *Dyes and Pigments*, **1999**, 43, (1), 27.
- [76]. G.D. Christian,« *Analytical Chemistry* »,**1980**, 3rd Ed., Wiley, New York, 411.
- [77]. L.C. Abbott, P.M. Faul, L. Jansen, J. Oakes, J.R. Smith and .J.N. Moore, *Dyes and Pigments*, **2001**,48, (1),49.
- [78]. Zollinger H., « *Color Chemistry* », 2<sup>nd</sup> Ed., VCH Publishers Inc., New York, **1991**.
- [79]. XCAD4 \_ CAD4 Data Reduction. K Harms and S. Wocadlo, University of Marburg, Marburg, Germany, **1995**.
- [80]. Phase Annealing in SHELXS - G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr.*, Sect A **1990**, 46, pp. 467-473.
- [81]. J.Karle, H.Hauptman, *Acta Cris.*, **1950**,3, p.181.
- [82]. G. M. Sheldrick, *Phase Annealing in SHELXS*, *Acta Cryst.*, **1990**, Sect A 46, pp. 467-473.
- [83]. G. M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Refinement (SHELXL93)*,

**1993**, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany

[84]. ORTEP3 for Windows. L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30,565.

## **Annexe 1.**

**Structure de  
1-(2-Fluorophenylazo)-2-naphtol.**

Table 1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for:

**F in P c 21 b****Crystal Data**

Identification code	F
Formula	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> F N <sub>2</sub> O
Formula Weight	266.27
Crystal System	Orthorhombic
Space group	Pc 2 <sub>1</sub> b
Unit cell dimensions	a = 7.2891(2) Å alpha= 90 deg. b = 7.3297(2) Å beta=90 deg. c = 23.7846(8) Å gamma= 90 deg.
V [Å <sup>3</sup> ]	1270.74(7)
Z	4
D (calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.392
Mu(MoKa) [ /mm ]	0.099
F (000)	552
Crystal Size [mm]	0.1 x 0.2 x 0.3

**Data Collection**

Temperature (K)	293(2)
Radiation [Angstrom] MoKa	0.71073
Theta Min-Max [Deg]	0.998, 25.350
Limites h, k, l	-8<h<8, -8<k<8, -28<l<28
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflection collected	2209
Independent reflection	1493
R (int)	0.000
R (sigma)	0.0445

**Refinement**

Final R indices [I>2sigma (I)]	R1 = 0.0493
R indices (all data)	R1 = 0.0827, wR2 = 0.1398
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.959
Largest diff. peak and hole	0.130 and -0.162 e.Å <sup>-3</sup>



Table 2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement

Parameters of the non-Hydrogen atoms for: F in P c 21 b

Atomes	x	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
F	1.0000(3)	0.0240(4)	0.01636(8)	0.1087(12)
O	1.2072(3)	0.2166(4)	0.14625(10)	0.0844(9)
N1	0.8894(3)	0.1002(3)	0.12127(9)	0.0641(8)
N2	0.8447(3)	0.0963(3)	0.17406(9)	0.0596(8)
C1	0.7599(4)	0.0412(4)	0.08137(11)	0.0595(9)
C2	0.8187(4)	0.0019(5)	0.02774(12)	0.0715(11)
C3	0.7041(6)	-0.0654(5)	-0.01285(14)	0.0840(13)
C4	0.5213(6)	-0.0887(5)	-0.00001(16)	0.0817(14)
C5	0.4590(5)	-0.0462(5)	0.05307(15)	0.0793(12)
C6	0.5758(4)	0.0173(5)	0.09366(13)	0.0699(11)
C7	0.9713(4)	0.1458(4)	0.21200(12)	0.0568(9)
C8	1.1537(4)	0.2060(4)	0.19720(14)	0.0675(11)
C9	1.2764(4)	0.2522(4)	0.24305(17)	0.0770(13)
C10	1.2247(5)	0.2354(5)	0.29656(16)	0.0797(14)
C11	1.0463(4)	0.1746(4)	0.31292(14)	0.0660(11)
C12	0.9171(4)	0.1304(4)	0.27067(11)	0.0610(10)
C13	0.7433(4)	0.0690(4)	0.28690(11)	0.0670(11)
C14	0.6995(5)	0.0529(5)	0.34312(12)	0.0784(11)
C15	0.8260(6)	0.0951(5)	0.38425(14)	0.0858(13)
C16	0.9958(6)	0.1556(5)	0.36950(14)	0.0807(14)
H1	0.99580	0.13800	0.11089	0.0962
H3	0.74873	-0.09470	-0.04835	0.1259
H4	0.44045	-0.13293	-0.02702	0.1226
H5	0.33524	-0.06097	0.06149	0.1190
H6	0.53162	0.04431	0.12939	0.1050
H9	1.39372	0.29443	0.23494	0.1154
H10	1.30878	0.26454	0.32457	0.1195
H13	0.65681	0.03895	0.25968	0.1001
H14	0.58309	0.01313	0.35343	0.1174
H15	0.79531	0.08215	0.42199	0.1283
H16	1.07994	0.18491	0.39747	0.1207

**Table 3 - Bond Distances (Angstrom) for: F in P c 21 b**

Atomes	Distance intera-tomique (A°)	Atomes	Distance intera-tomique (A°)
F- C2	1.359(4)	C11-C16	1.402(5)
O - C8	1.275(4)	C11-C12	1.415(4)
N1- N2	1.298(3)	C12-C13	1.399(4)
N1 - C1	1.407(4)	C13-C14	1.380(4)
N2 - C7	1.341(4)	C14-C15	1.380(5)
N1 -H1	0.8600	C15-C16	1.361(6)
C1 - C2	1.376(4)	C3-H3	0.9300
C1 -C6	1.385(4)	C4 -H4	0.9300
C2- C3	1.369(5)	C5-H5	0.9300
C3 - C4	1.378(6)	C6-H6	0.9300
C4 -C5	1.377(5)	C9-H9	0.9300
C5 - C6	1.369(5)	C10-H10	0.9300
C7 -C8	1.444(4)	C13-H13	0.9300
C7- C12	1.455(4)	C14-H14	0.9300
C8 - C9	1.451(5)	C15-H15	0.9300
C9-C10	1.333(5)	C16-H16	0.9300
C10-C11	1.429(5)		

Table 4 - Bond Angles (Degrees) for: F in P c 21 b

Atomes	Angle de liaison (degré)	Atomes	Angle de liaison (degré)
N2-N1-C1	118.5(2)	C7-C12-C11	118.9(3)
N1-N2-C7	118.2(2)	C7-C12-C13	122.4(3)
C1-N1-H1	121.00	C12-C13-C14	120.3(3)
N2-N1-H1	121.00	C13-C14-C15	120.9(3)
N1-C1-C6	123.2(2)	C14-C15-C16	119.9(3)
C2-C1-C6	118.1(3)	C11-C16-C15	121.2(3)
N1-C1-C2	118.7(3)	C2-C3-H3	121.00
C1-C2-C3	122.6(3)	C4-C3-H3	121.00
F-C2-C1	117.6(3)	C3-C4-H4	120.00
F-C2-C3	119.7(3)	C5-C4-H4	120.00
C2-C3-C4	118.6(3)	C4-C5-H5	119.00
C3-C4-C5	119.6(4)	C6-C5-H5	119.00
C4-C5-C6	121.2(3)	C1-C6-H6	120.00
C1-C6-C5	119.8(3)	C5-C6-H6	120.00
C8-C7-C12	120.5(3)	C8-C9-H9	119.00
N2-C7-C8	123.5(3)	C10-C9-H9	119.00
N2-C7-C12	116.0(3)	C9-C10-H10	118.00
C7-C8-C9	117.1(3)	C11-C10-H10	118.00
O-C8-C9	120.8(3)	C12-C13-H13	120.00
O-C8-C7	122.1(3)	C14-C13-H13	120.00
C8-C9-C10	121.5(3)	C13-C14-H14	120.00
C9-C10-C11	123.1(3)	C15-C14-H14	120.00
C12-C11-C16	119.0(3)	C14-C15-H15	120.00
C10-C11-C12	118.9(3)	C16-C15-H15	120.00
C10-C11-C16	122.1(3)	C11-C16-H16	119.00
C11-C12-C13	118.7 (2)	C15-C16-H16	119.00

**Table 5 - Torsion Angles (Degrees) for: F in P c 21 b**

tomes	Angles torsion (degré)
C1-N1-N2-C7	177.4 (2)
N2-N1-C1-C2	164.1 (3)
N2-N1-C1-C6	14.7 (4)
N1-N2-C7-C8	1.0 (4)
N1-N2-C7-C12	177.1 (2)
N1-C1-C2-F	0.5 (5)
C6-C1-C2-C3	2.4 (5)
N1-C1-C2-C3	176.5 (3)
C6-C1-C2-F	179.3 (3)
C2-C1-C6-C5	0.9(5)
N1-C1-C6-C5	177.9(3)
C1-C2-C3-C4	2.3(6)
F-C2-C3-C4	179.2(3)
C2-C3-C4-C5	0.8(5)
C3-C4-C5-C6	0.6(6)
C4-C5-C6-C1	0.6(5)
N2-C7-C8-O	0.2(5)
N2-C7-C8-C9	179.0(3)
C12-C7-C8-O	178.2(3)
C12-C7-C8-C9	1.0(4)
N2-C7-C12-C11	177.9(3)
N2-C7-C12-C13	0.4(4)
C8-C7-C12-C11	0.3(4)
C8-C7-C12-C13	178.6(3)
O-C8-C9-C10	177.5(3)
C7-C8-C9-C10	1.7(4)
C8-C9-C10-C11	1.1(5)
C9-C10-C11-C12	0.2(5)
C9-C10-C11-C16	179.1(3)
C10-C11-C12-C7	0.9(4)
C10-C11-C12-C13	179.3(3)
C16-C11-C12-C7	178.5(3)
C16-C11-C12-C13	0.1(4)
C10-C11-C16-C15	179.1(3)
C12-C11-C16-C15	0.3(5)
C7-C12-C13-C14	178.6(3)
C11-C12-C13-C14	0.3(4)
C12-C13-C14-C15	0.6(5)
C13-C14-C15-C16	0.8(6)
C14-C15-C16-C11	0.6(6)

**Table 6 - Contact Distances (Angstrom) for: F in P c 21 b**

F	.N1	2.680(3)	C8	.C10_d	3.492(5)
F	.H1	2.4000	C10	.C8_h	3.492(5)
F	.H5_a	2.7400	C10	.C7_h	3.536(5)
F	.H15_b	2.7300	C11	.N2_h	3.437(4)
O	.N1	2.540(4)	C11	.C8_d	3.531(4)
O	.N2	2.863(3)	C11	.C7_h	3.547(4)
O	.C6_a	3.304(4)	C12	.C7_d	3.599(4)
O	.H1	1.8500	C13	.C7_d	3.520(5)
O	.H6_a	2.7100	C15	.C1_h	3.406(5)
O	.H3_c	2.7200	C16	.N1_h	3.358(5)
N1	.F	2.680(3)	C16	.C1_h	3.508(5)
N1	.O	2.540(4)	C1	.H4_e	3.0800
N1	.C16_d	3.358(5)	C6	.H4_e	3.0100
N2	.O	2.863(3)	C8	.H1	2.4100
N2	.C11_d	3.437(4)	H1	.F	2.4000
N2	.H6	2.5500	H1	.O	1.8500
N2	.H13	2.4900	H1	.C8	2.4100
C1	.C15_d	3.406(5)	H3	.O_i	2.7200
C1	.C16_d	3.508(5)	H4	.C1_f	3.0800
C4	.C5_f	3.585(5)	H4	.C6_f	3.0100
C5	.C4_e	3.585(5)	H5	.F_g	2.7400
C6	.O_g	3.304(4)	H6	.O_g	2.7100
C7	.C10_d	3.536(5)	H6	.N2	2.5500
C7	.C12_h	3.599(4)	H10	.H16	2.4800
C7	.C13_h	3.520(5)	H13	.N2	2.4900
C7	.C11_d	3.547(4)	H15	.F_j	2.7300
C8	.C11_h	3.531(4)	H16	.H10	2.4800

**Table 7 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: F in P c 21 b**

N1	--	H1	..	F	0.8600	2.4000	2.680(3)	100.00	.
N1	--	H1	..	O	0.8600	1.8500	2.540(4)	136.00	.

Translation of Symmetry Code to Equiv .Pos

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

$$b = [4754.00] = 2-x, y, -1/2+z$$

$$c = [2755.00] = 2-x, 1/2+y, -z$$

$$d = [3545.00] = x, -1/2+y, 1/2-z$$

$$e = [2655.00] = 1-x, 1/2+y, -z$$

$$f = [2645.00] = 1-x, -1/2+y, -z$$

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

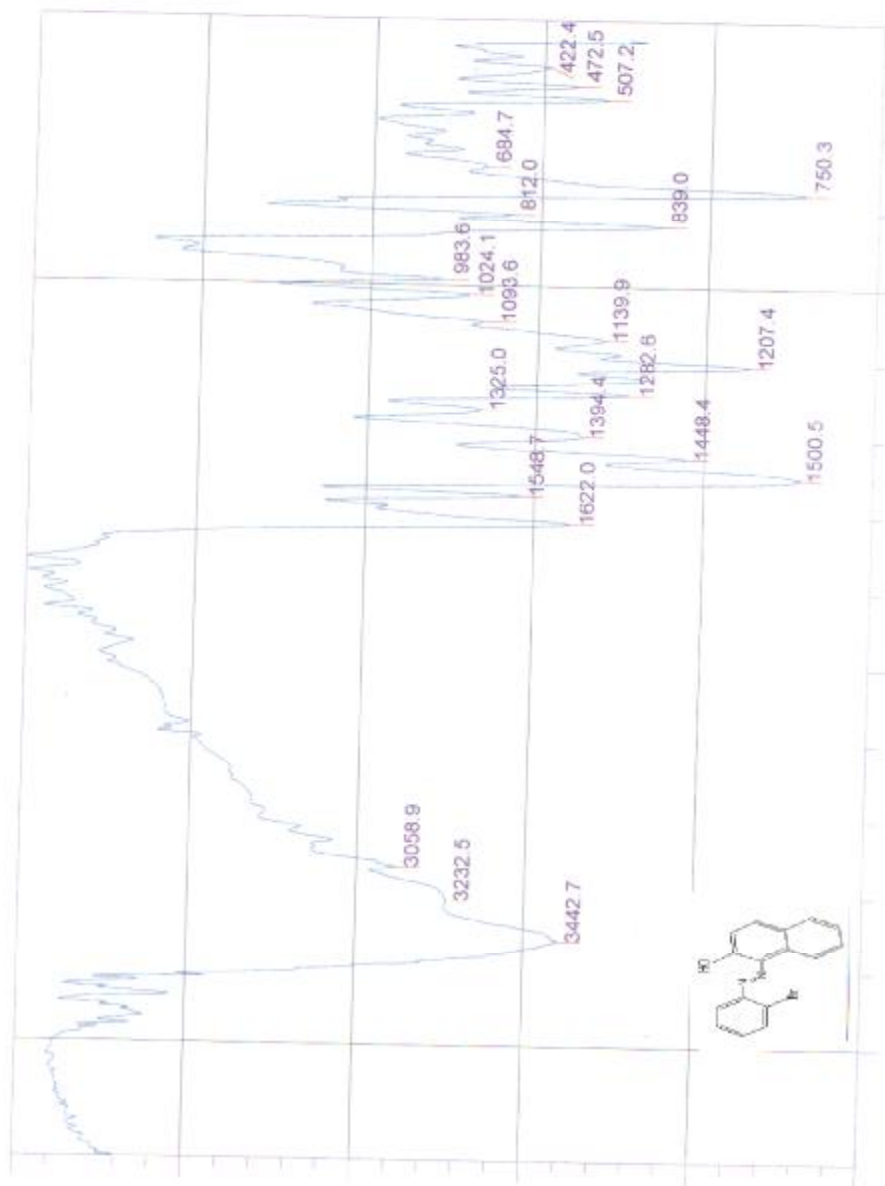
$$h = [3555.00] = x, 1/2+y, 1/2-z$$

$$i = [2745.00] = 2-x, -1/2+y, -z$$

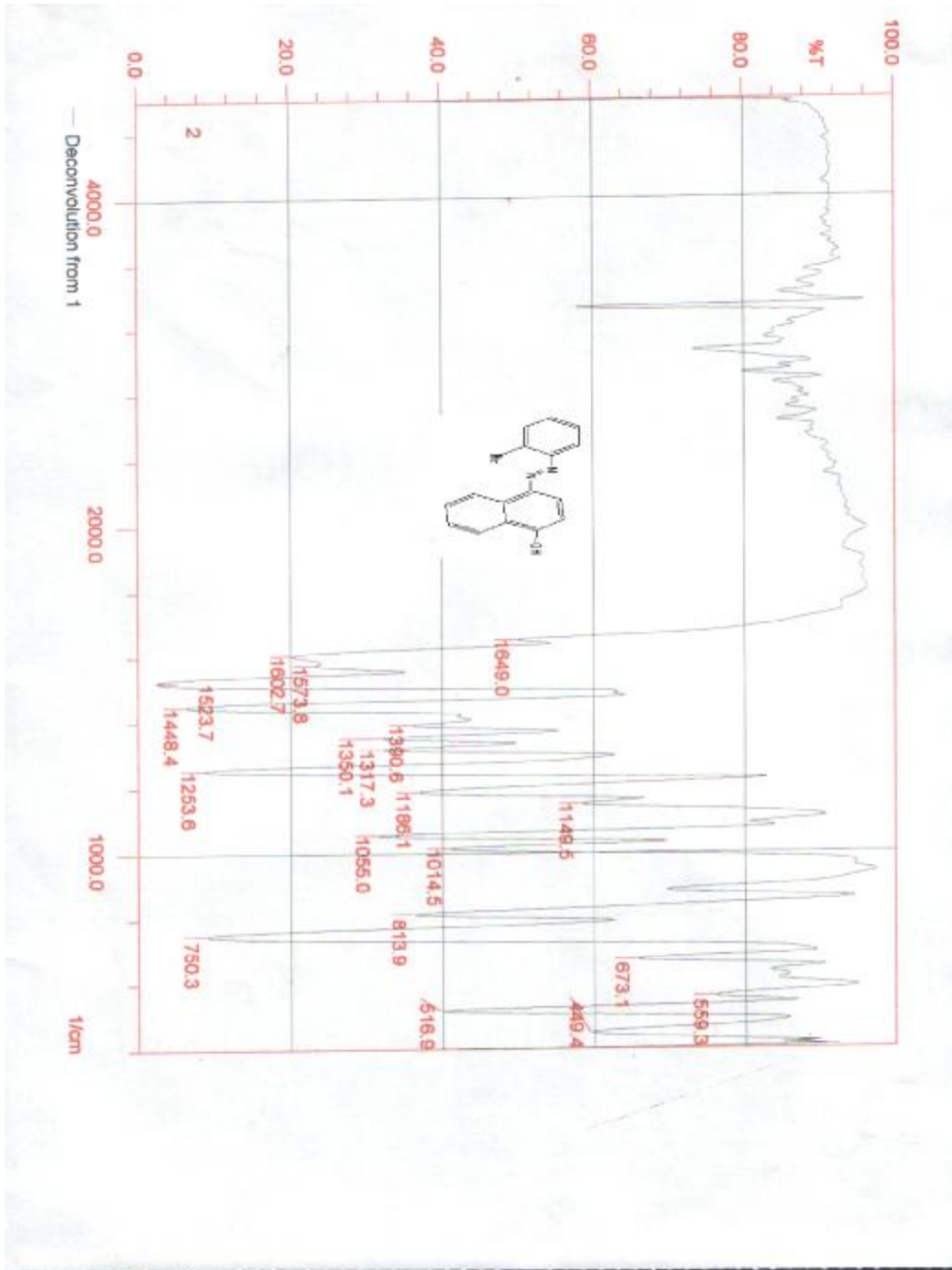
$$j = [4755.00] = 2-x, y, 1/2+z$$

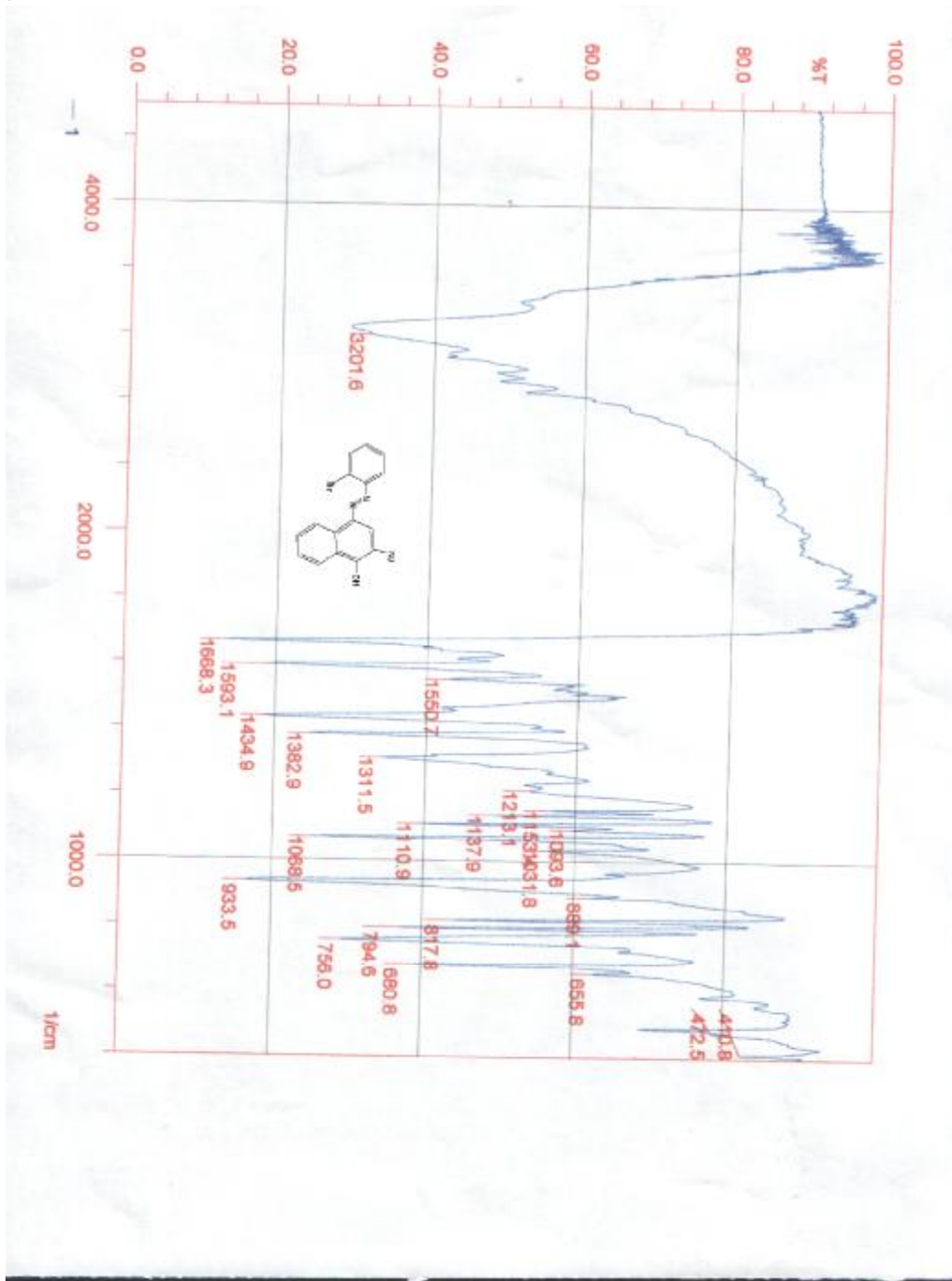
## **Annexe 2**

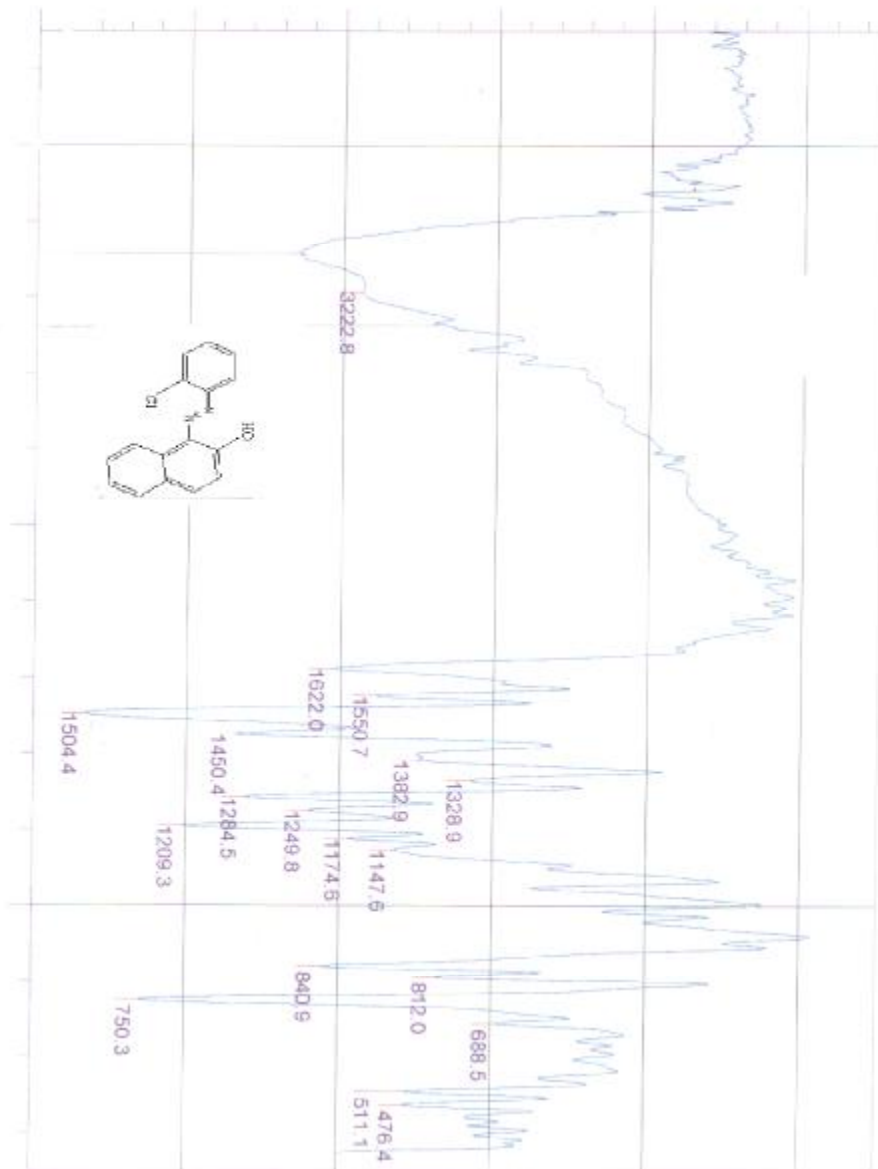
### **Principaux Spectres**

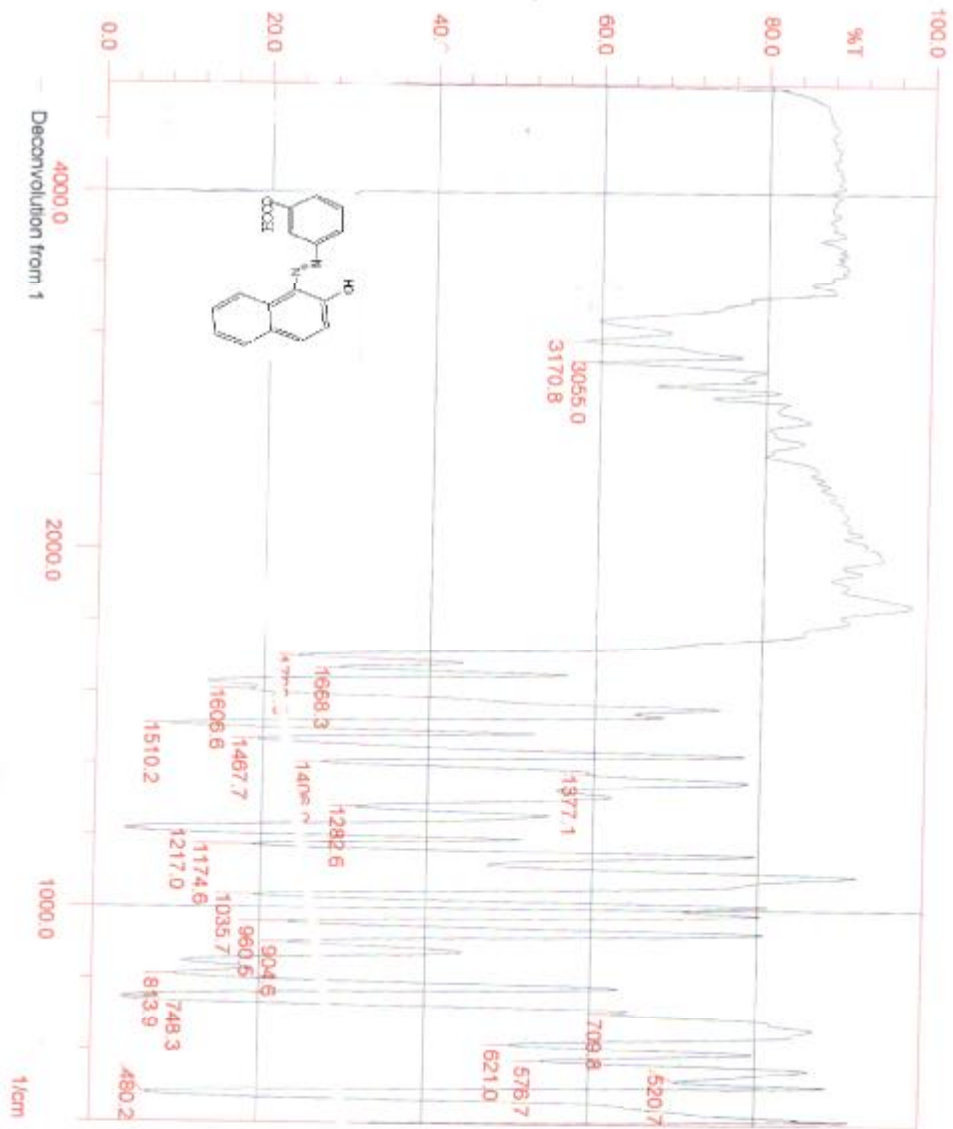


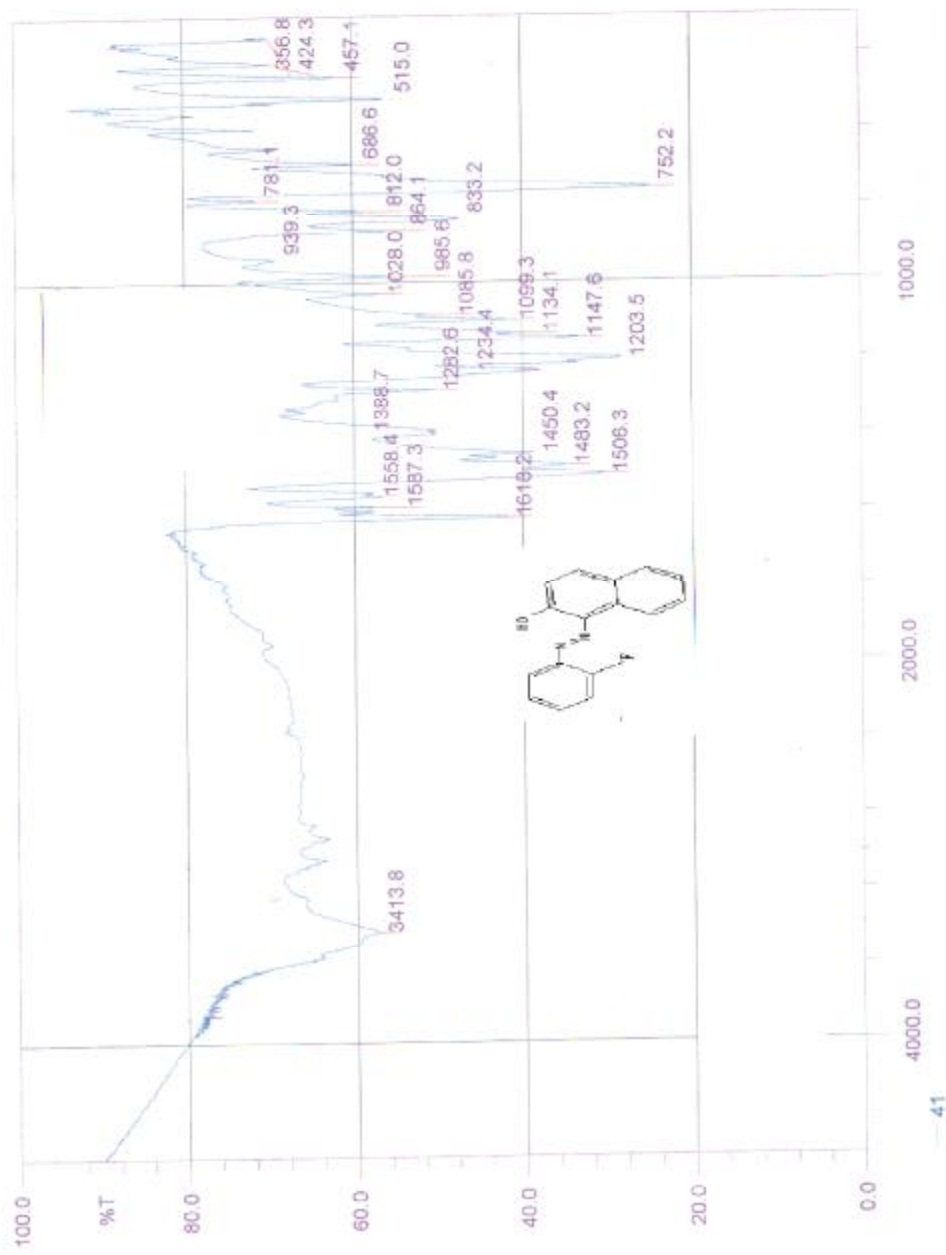


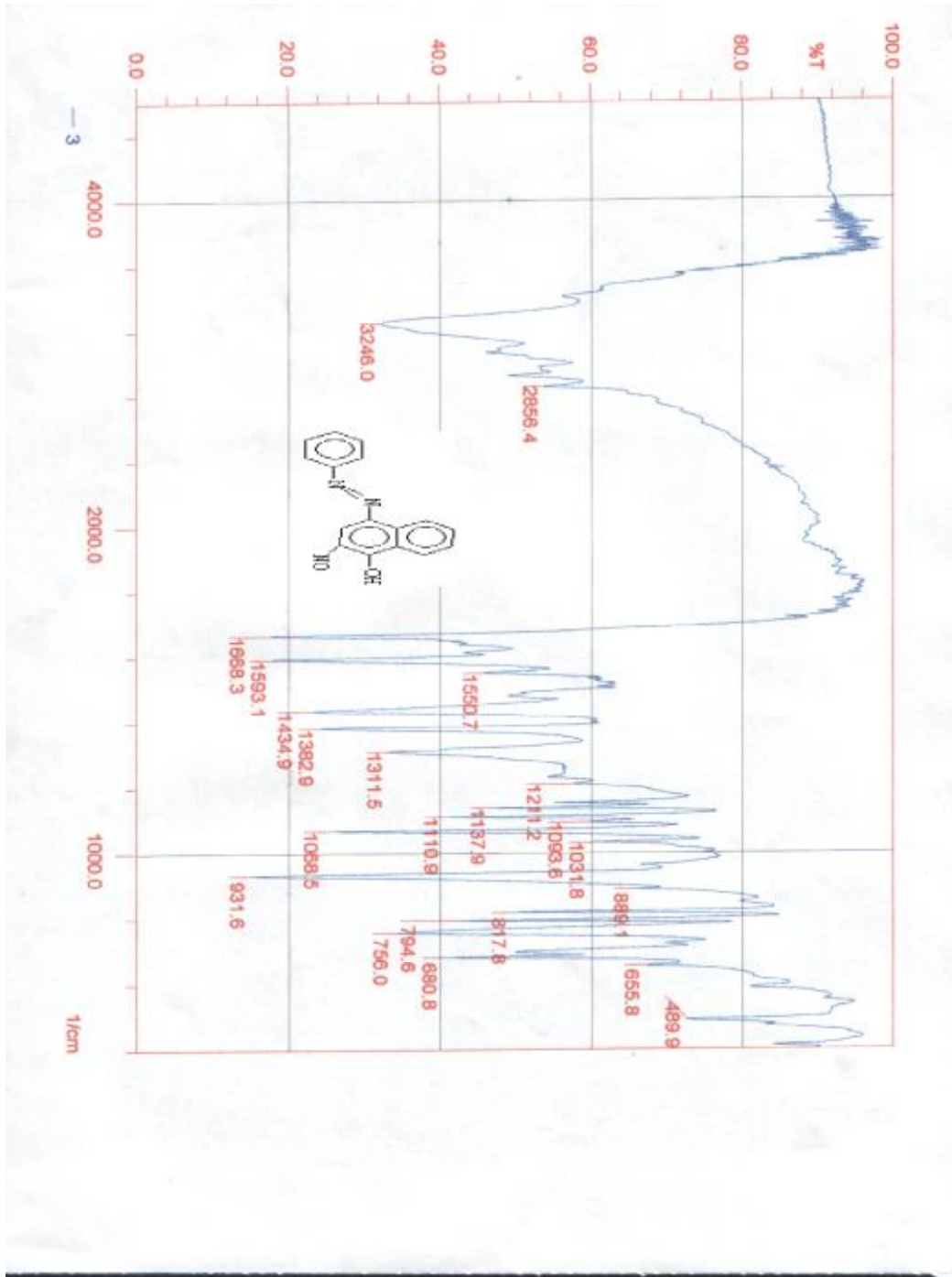


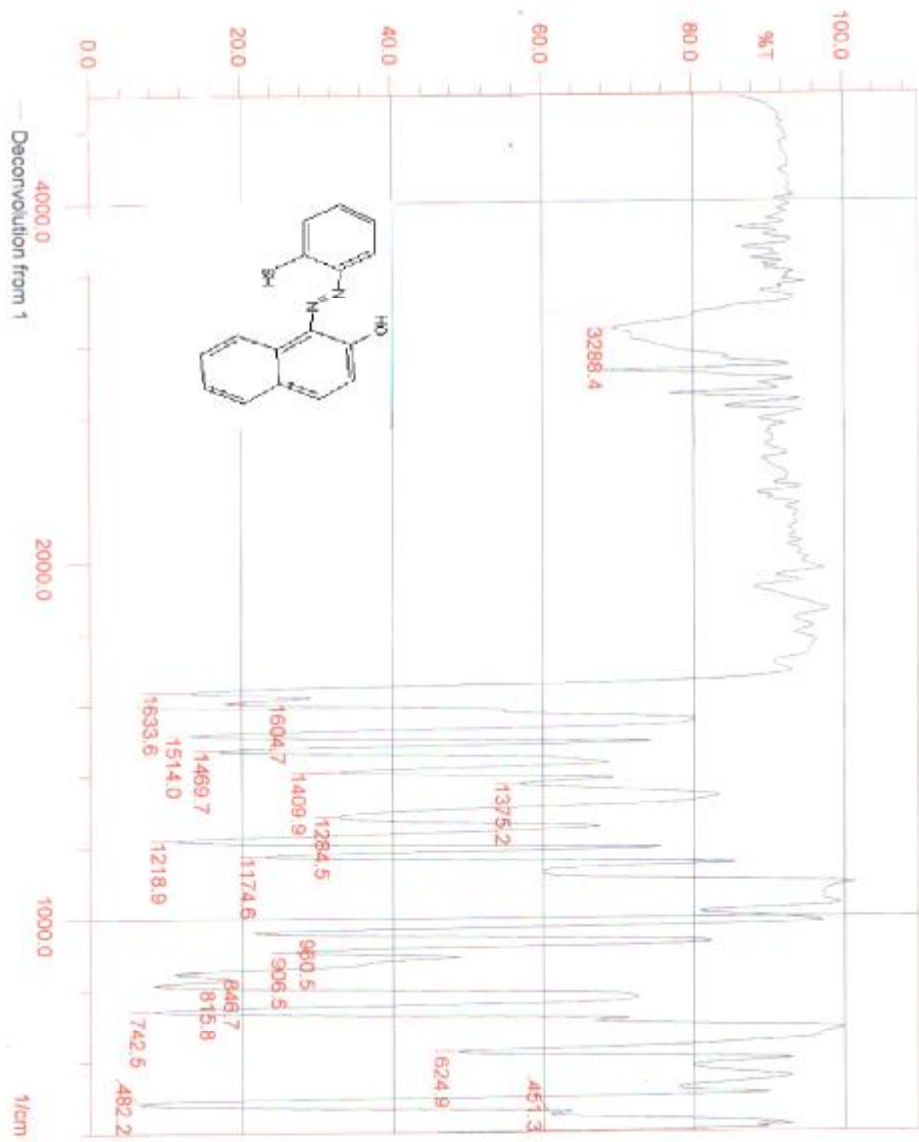


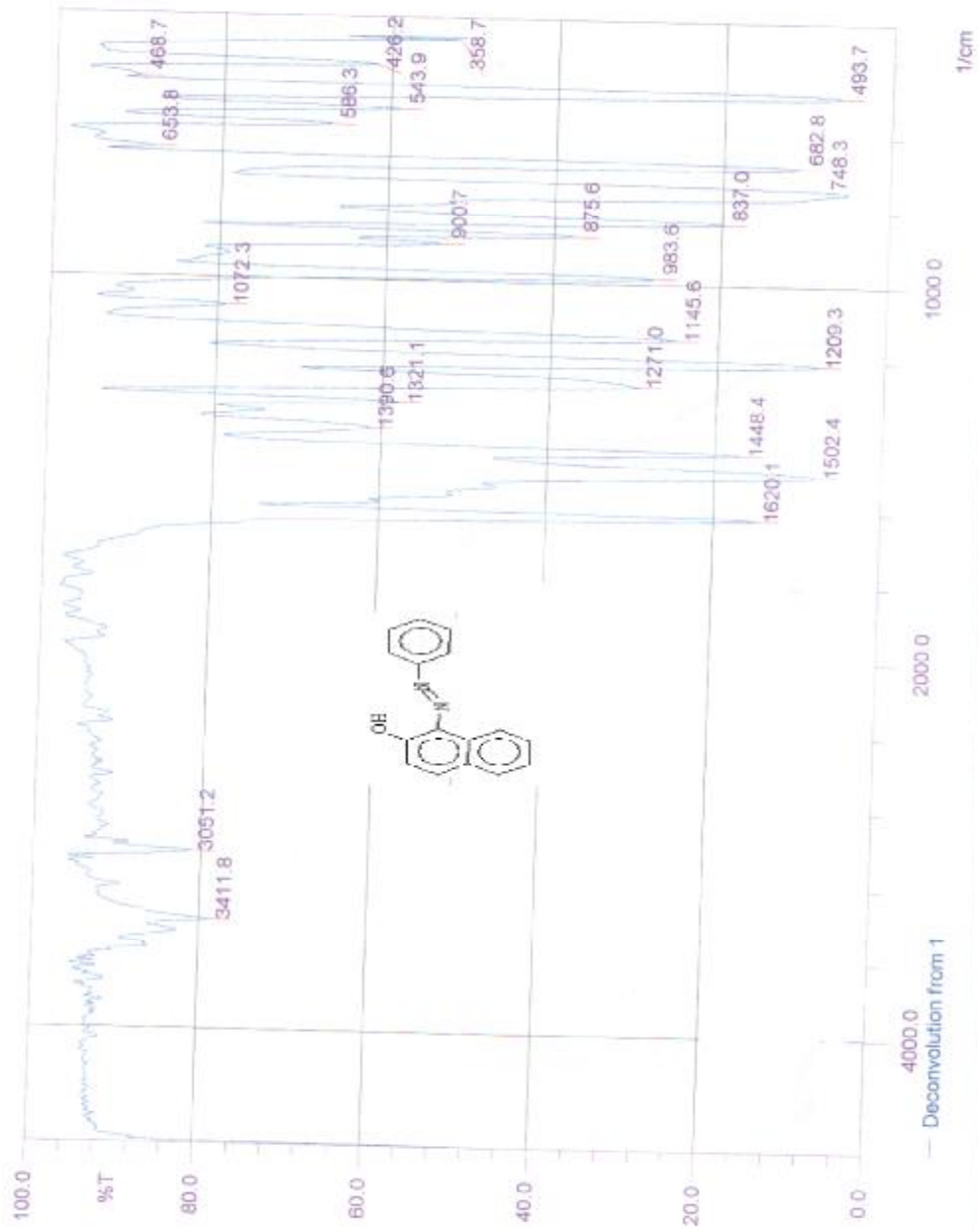














# Résumé

Ce mémoire de magistère intitulé «*Essais de Synthèse et de Caractérisation de Substances Tinctoriales* » est consacré à l'étude des dérivés de colorants azoïques. Il commence par une vue d'ensemble du domaine portant sur des substances tinctoriales qui ne cessent de se développer et d'attirer l'attention des chimistes suivi d'une étude bibliographique qui retrace les caractéristiques, l'usage alimentaire et pharmaceutique de ces colorants, avec quelques voies de synthèse citées dans la littérature.

En premier lieu, nous nous sommes intéressés aux réactions de synthèse de dérivés d'azonaphtol axées sur la méthode de diazotation, suivie par une copulation diazoïque. Seize dérivés ont été retenus et caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles : Infra Rouge, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , UV- Visible.

Ensuite une présentation d'une étude solvatochromique, qui a permis de montrer, qu'en solution, quatre azo-composés choisis sont bien le siège d'un équilibre chimique entre deux principales formes azo et quinonehydrazone et que cette dernière structure est quantitativement prédominante dans l'ensemble des solvants considérés par rapport à la forme azo. Elle dépend de la nature structurale de l'azo-composé considéré et de la polarité du solvant utilisé.

Enfin l'étude spectroscopique de ces colorants par Infra Rouge et RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) a été complétée par une étude cristallographique, en utilisant le SHELX 97, pour déterminer la structure d'un colorant. Cette résolution a montré que :

-Le 1-(2-fluorophénylazo)-2-naphtol s'est cristallisé dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pc2_1b$ , avec les paramètres de maille:

$$a = 7.2891 (5) \text{ \AA}, b = 7.3297 (5) \text{ \AA}, c = 23.7846 (5) \text{ \AA}, \\ \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ, Z = 4.$$

**Mot-clés:** Synthèse, Colorants azoïques, Azonaphtol, Diazotation, Copulation, chromophores, UV-Visible, Solvatochromie, DRX.

## ملخص

أطروحة الماجستير هذه و المعنونة ب:

### «Essais de Synthèse et de Caractérisation de Substances Tinctoriales »

مخصصة إلى بعض الدراسات المتعلقة بأصبغ الأزويك-(N=N)- بدءا بالقيام بالبحث في مجال المواد الصابغة لا ينفك عن التطور و جلب أنظار الكيميائيين 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.

أولا قمنا باصطناع ستة عشر مشتقا من أصباغ الأزويك،بعدها تحديد خصائص نسبة المركبات المحصل عليها بطرق التحليل الطيفي المستعملة  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , RMN Infra Rouge, UV- Visible.

بعدها عرض دراسة لخصائص الامتصاص الالكتروني بين قطبية المذيب و الأفعال البنيوية لأربعة مشتقات من بين المركبات المصطنعة و بينا نسب الشكليين ازو و كينون هيدرازو بيانيا بدلالة قطبية المذيب المستعمل في الدراسة البيانية في المجال فوق البنفسجي-المرئي.

أخيرا الدراسة البيانية بواسطة الرنين النووي المغناطيسي للهيدروجين و للكربون و بواسطة الأشعة الحمراء لم تكن كافية لإعطاء النسبة المفصلة لهذه المركبات فلجانا إلى إجراء دراسة بنيوية بواسطة الأشعة السينية لمركب من بين هذه المركبات المصطنعة , هذه الدراسة قادتنا إلى النتائج التالية :

المركب 1-(2-فليورو فينيل أزو)-2-نافتول الذي يتبلور في المجموعة الفضائية  $Pc$

$b_1$  للنظام البلوري الأرتوميك بأبعاد الخلية التالية :

$a = 7.2891(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.3297(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.7846(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ .

الكلمات المفتاحية: اصطناع- الأزوملونات- الأزونافتول فوق البنفسجي-المرئي- الأشعة السينية.

## Summary

This work untitled: «Synthesis and Characterization of Tinctorial Substances »consecrate a study of the derivatives of azo dyes. We start with a research in this domain was very developed and attract the attention of chemists and a library search which gives the characteristics, the food and pharmaceutical use of these dyes with some ways of synthesis quoted in the literature.

Initially, we benefited from the reactions of the synthesis to obtain the derivatives of azonaphtol by using the method of diazotization followed by the azo coupling. Sixteen derivatives were retained.

Then, a characterization of structures by usual spectrometric methods: IR,  $^{13}\text{C}$ , NMR  $^1\text{H}$ , RX, UV-visible...

Then, a solvatochromic study of the properties of electronic absorption between the polarity of solvent and the structural effects of four dyes synthesized was made. This study showed the contribution of the two tautomeric forms azo and quinonehydrazone, in hypso displacements and bathochromes, which is highlighted by corresponding curves of quantitative variation according to the polarity of solvent used.

Finally, the spectroscopic study of these dyes by infrared and NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) was supplemented by a crystallographic study, by using the SHELX 97, to determine the structure of a dye. This resolution showed that:

The compound: 1-(2-fluorophenylazo)-2-naphthol crystallized in the orthorhombic space group  $Pc2_1b$ , with the parameters of asymmetric unit:

$$a = 7.2891 (5) \text{ \AA}, b = 7.3297 (5) \text{ \AA}, c = 23.7846 (5) \text{ \AA},$$

$$\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ, Z = 4.$$

**Key words:** Synthesis, Azo dyes, Azonaphtol, Diazotation, Coupling, Chromophore, UV-visible, Solvatochromism, RX diffraction.