

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mentouri Constantine. Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :/..../2010
Série :/...../2010

MEMOIRE DE MAGISTER

Pour l'obtention du titre de Magister
En Chimie
Option : Cristalochimie

Intitulé :

Etude par diffraction RX de métallo-dentates
d'organoligands chromogènes

Présenté par :
BENAOUIDA Mohamed Amine

Devant le jury:

Mr MERAZIG Hocine, Professeur, Université Mentouri Constantine	Président
Mr BOUAOUD Salah Eddine, Professeur, Université Mentouri Constantine	Rapporteur
Mr BOUCHOUL Abdelkader, Professeur, Université Mentouri Constantine	Examineurs
Mr DJEBBAR Kamel Ezzine, Professeur, Université Mentouri Constantine	Examineurs

Soutenue le :...../ Dec /2010



Remerciements



Je remercie Allah, le tout puissant, le miséricordieux, de m'avoir appris ce que j'ignore, de m'avoir donné la santé et tout dont je nécessite pour l'accomplissement de ce travail.

Je remercie, en deuxième position mes chers parents, qui nous ont toujours comblé d'affection et de soutien moral dans les moments pénibles comme dans les moments de joie.

Ce travail intitulé «Etude par diffraction RX de métallo-dentates d'organoligands chromogènes » a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques de l'Université Mentouri de Constantine dirigé par Monsieur le Professeur S.E. BOUAOUD, avec la précieuse collaboration de L'universités de Rennes (France).

Mes sincères remerciements vont A Monsieur le Professeur S.E. BOUAOUD pour avoir accepté de diriger ce travail et d'être le Rapporteur, et qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide constante au cours de ce travail, ses conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard

Toute ma gratitude va au Professeur H.MERAZIG, pour avoir aimablement accepté de présider le jury, ainsi qu'aux Professeurs, A. BOUCHOUL et K.E. DJEBBAR, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur L. OUAHAB, Directeur de la Recherche au laboratoire LCSIM UMR 6511, CNRS, Rennes I (France), pour l'enregistrement RX et son aide précieuse dans la détermination structurale.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail, en particulier mes camarades de laboratoire: Souheila, Ali, Nadir, Mahdi, Hamza, Souad, Assia, et Hassiba, pour leur aide et leur présence amicale.





Dedicaces



بسم الله الرحمن الرحيم
ربّ أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت عليّ
و على والدي وأن أعمل صالحا ترضاه

C'est avec une grande joie que je dédie ce modeste mémoire, fruit de mes études en exprimant ma profonde reconnaissance à tous mes proches particulièrement :

*A mon seul et unique abri d'enfance, à celle qui n'a jamais cessé de me lancer l'appel d'amour et tendresse, de me soutenir dans les moments difficiles. A ma très chère mère.
A celui qui voulait toujours faire de moi un homme habile et courageux, qui s'est sacrifié afin que rien n'entrave le déroulement de mes études. A mon très cher père.*

A mes frères ABDELKADAR et YASSIN.

A mes sœurs, MANEL et HADJAR, IMANE et son mari SAID.

A ma chère tante et ses filles et à toute la famille.

A ma collègue SOUHEILA.

*A mes meilleurs amis TAHAR, MOHAMED, ZAKI, MAHDI,
DORIER, BOUBAKER, HAMZA,
NASREDDINE, et ZAKARIYA*



BENAOUIDA



AMINE



Table des matières

Introduction générale	01
Etude Bibliographique	
Chapitre I Colorants azoïques	
I. Généralités sur les colorants	
I.1. historique sur les colorants	03
I.2. Origine de la coloration	04
I.2.a La lumière visible	04
I.2.b Rappels sur les colorants	06
I.3.c Les cause de la couleur	07
I.3. Nature des principaux colorants	07
I.3.a. Les colorants naturels	07
I.3.a.1. Colorants naturels obtenus à partir de plantes	07
I.3.a.2. Colorants naturels obtenus à partir d'animaux	07
I.3.a.3. Colorants naturels obtenus à partir de minéraux	07
I.3.b. Colorants synthétiques	08
I.4. Les corrélations entre la structure chimique et la couleur	09
I.5. Classification des colorants	10
I.5.a. Les colorants nitrés et nitrosés	11
I.5.b. Le triphénylméthane	11
I.5.c. Les colorants xanthène	11
I.5.d. L'acridine	12
I.5.e. La quinoléine	12
I.5.f. Les colorants anthraquinoniques	12
I.5.g. Les colorants indigoïdes	12
I.5.h. Les phtalocyanines	13
I.5.i. Colorants de bases d'oxydation 'Colorants de cuve'	13

I.5.j. Les colorants azoïques	13
I.6. Applications industrielles	14
I.7. Aperçu général	14
II. Les azo-composés	
II.1. Introduction	17
II.2. Propriétés physico-chimiques	17
II.2.a. Toxicité	18
II.3. Préparation générale des azoïques	20
II.3.a. Diazotation	20
II.3.a.1. Stabilité des sels de diazonium	22
II.3.a.2. Réactivité des sels de diazonium	23
II.3.b. Copulation diazoïque	24
II.3.c. Les composants de copulation	26
II.3.c.1. Dérivés de benzène	26
II.3.c.2. Dérivés hydroxy	27
II.3.c.3. Dérivés de naphthalène	28
II.3.c.4. Methylphénylpyrazolone	31
II.3.c.5. Dérivé acetoacetanilide	32
II.4. Autre méthodes de formation des composés azoïques	32
II.5. Les différentes familles des colorants azoïques	33
II.5.a. Colorants monoazoïques	33
II.5.b. Colorants disazoïques	35
II.5.c. Les polyazoïques	37
II.5.d. Les azoïques aliphatiques	38
II.6. Structure et réactivité des azoïques	39
II.6.a. Géométriques	39
II.6.b. Tautomérie	41
II.7. Complexation des colorants azoïques	44
Conclusion	46

Etude expérimentale

Chapitre II Synthèses des quelques colorants azoïques

I. Introduction	47
II. Matériel	47
II.1. Paillasse	47
II.2. Réactifs	47
II.3. Les substrats chimiques utilisés	48
III. Synthèse de Quelques Colorants Azoïques	48
III.1. Principe de l'expérience	48
III.2. Protocole expérimental utilisé	48
III.2.a. Diazotation	49
III.2.b. Copulation	49
III.2.c. Recristallisation	49
III.3. Les mécanismes des réactions	51
IV. Méthodes spectroscopiques et appareillage d'analyse	52
IV.1. Méthodes spectroscopiques	52
IV.2. Appareillage d'analyse	54
V. Résultats expérimentaux et l'interprétation	54
V.1. L'interprétation	57

CHAPITRE III Étude Cristallographique de $C_6H_6N_2O_2$

I. Introduction	67
II. Détermination et résolution des structures cristallines	68
III.1. Hypothèse et affinement de structure	68
IV. Etude cristallographique du colorant $C_6H_6N_2O_2$	71
IV.1. Introduction	71
IV.2. Collecte des données	71
IV.3. Enregistrement et traitement des intensités diffractées	72

IV.4. Détermination de la structure	73
IV.5.1. Les liaisons hydrogène observés	80
IV.5. Description de la structure et discussions	83
V. Conclusion	84
Conclusion générale	85

Références Bibliographique.

Annexes.

Introduction générale

INTRODUCTION

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.

On a effectué notre recherche sur les colorants d'Azo, constituant de loin la classe chimique la plus importante de colorant organique commercial. Ils représentent environ 60 à 70% des colorants utilisés dans les applications traditionnelles du textile et ils occupent une position aussi importante dans la gamme de pigments organiques classiques.

Les colorants azoïques, comme son nom l'indique, contient comme élément structural commun azoïques (-N=N-) lien qui est joint à chaque côté de deux atomes de carbone sp^2 . Habituellement, mais pas exclusivement, le groupe azo relie deux systèmes cycliques aromatiques. La majorité des colorants azoïques commercialement importantes contient un groupe azo unique, ils sont donc appelés colorants azoïques ou des pigments, mais il y a beaucoup qui contiennent deux (diazoïques), trois (triazoiques) ou plusieurs de ces groupes. En termes de leurs propriétés de couleur, les colorants azoïques sont capables de fournir à peu près une gamme complète de couleurs. Il ne fait aucun doute cependant qu'ils sont beaucoup plus importants dans le commerce en jaune, orange et rouge (c.-à-dire absorbant à courtes longueurs d'onde), que dans les bleus et les verts. Toute fois, en raison de la recherche relativement récente, la gamme de longueur d'onde absorption des colorants azoïques a été étendue, conduisant à l'émergence d'un nombre important de colorants azoïques bleu commercialement importants, et il y a même quelques-uns des composés azoïques spécifiquement conçus qui absorbent dans la région proche infrarouge du spectre.

Ils sont capables de fournir à haute intensité de couleur, environ deux fois celle de l'antraquinone par exemple, et les couleurs vives sont raisonnablement. capables de fournir de très bonnes propriétés techniques, par exemple de solidité à la lumière, à la chaleur, d'eau

et d'autres solvants, bien qu'à cet égard, ils sont souvent inférieurs aux autres classes chimiques, par exemple carbonyle et des colorants de phtalocyanine, notamment en termes de résistance à la lumière.

Peut-être la principale raison de l'importance commerciale de colorants azoïques, c'est qu'ils ont le meilleur rapport coût-efficacité de toutes les classes chimiques de colorants et pigments organiques. Les raisons de ce qui peut être trouvé dans la nature des procédés utilisés dans leur fabrication. La synthèse de colorants azoïques, qui est examinée en détail plus loin dans ce travail, rassemble deux composants organiques, un composant diazo et un copulant dans une séquence en deux étapes de réactions connus sous le nom **diazotation** et **copulation azoïque**. La polyvalence de la chimie impliquée dans cette séquence synthétique signifie qu'un nombre immense de colorants azoïques peuvent être préparés, ce qui explique le fait qu'ils ont été adaptés de manière structurelle à répondre aux exigences des applications de couleur. Sur une échelle industrielle, les procédés sont simples, faisant usage de l'usine chimique simple multi-usages. Ils sont habituellement capables de produire en haut, souvent quasi-quantitative, les rendements et les opérations sont effectuées à ou en dessous de la température ambiante, ce qui présente de faibles besoins énergétiques. Le solvant dans lequel les réactions sont effectuées à l'eau, qui offre des avantages économiques évidents et environnementale sur tous les autres solvants. En effet, il est probable que dans les teintures azoïques futurs sont susceptibles de revêtir une importance encore plus grande que quelques-uns des types d'autres produits chimiques, notamment anthraquinones, deviennent de moins en moins économique.

Dans ce travail, présenté en trois chapitres, nous évoquerons, au premier chapitre, le rôle et l'importance des colorants et une présentation des colorants azoïques. En deuxième chapitre, on décrira la voie de synthèse qui nous a conduit à l'obtention de quelques dérivés d'azonaphtols, et d'azoamines, avec l'identification des groupements majeurs de ces dérivés par RMN.(¹H, ¹³C) et infra rouge, la méthode de préparation de ces colorants utilisée dans leur synthèse avec quelques voies de synthèse importantes citées dans la littérature, Le troisième chapitre sera consacré à l'étude cristallographique du 4-nitroaniline, qui nous permettra de fournir des données intéressantes du point de vue structural.

CHAPITRE I :

LES COLORANTS AZOIQUES

I. Généralités

Introduction

De tout temps, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat mais pouvant également devenir signe de reconnaissance, marque hiérarchique ou moyen d'expression de sentiments.

Colorants et pigments sont des substances qui donnent la couleur à un matériau. Le colorant terme est souvent utilisé pour les deux colorants (également appelé colorants) et de pigments. La différence majeure entre les colorants et pigments est la solubilité (la tendance à se dissoudre dans un liquide, en particulier l'eau). Colorants sont généralement solubles ou peuvent être faites pour être soluble dans l'eau. Une fois un colorant est dissous dans l'eau, la matière à teindre peut être immergé dans la solution de colorant. Comme le matériau absorbe le colorant et sèche, il développe une couleur. Si le matériau conserve alors cette couleur après avoir été lavé, le colorant est dit être teint.

Les pigments sont généralement pas solubles dans l'eau, d'huile ou d'autres solvants usuels. Pour être appliqué à une matière, ils sont d'abord broyés en une fine poudre et mélangé avec un peu de liquide, appelé l'agent de dispersion ou d'un véhicule. Le mélange d'agents de dispersion de pigment est ensuite étalé sur le matériau à être colorés. Comme le séchage d'agents de dispersion sur, le pigment est maintenu en place sur le matériau.

Dans la plupart des cas, les colorants sont utilisés pour les textiles à colorier, papier, et d'autres substances, tandis que les pigments sont utilisés pour colorer les peintures, les encres, les cosmétiques et les plastiques.

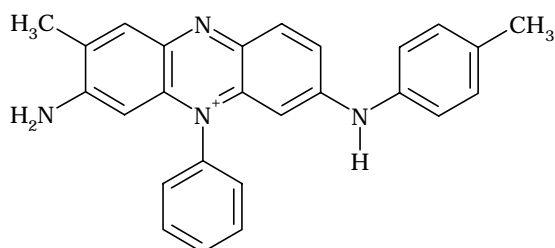
I. HISTORIQUE SUR LES COLORANTS

Les premiers colorants connus sont ceux qui ont été utilisés dans les **grottes de Lascaux**. Ils datent du Paléolithique (vers 15 000 av JC). C'était des colorants naturels (pigments minéraux).

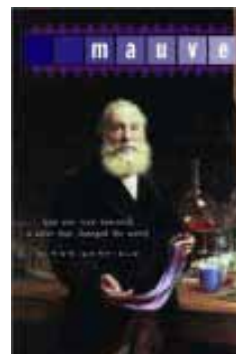
Vers 1500 av JC, les **Egyptiens** utilisaient comme colorants du safran, du pastel et de la garance.

Jusqu'en 1850, tous les colorants utilisés dans l'alimentation étaient **naturels** (chlorophylle pour le vert, charbon pour le noir,...).

La **mauvéine** est le premier colorant **artificiel**. Elle a été synthétisée par le chimiste anglais William Perkin en 1856. Le procédé de synthèse était basé sur l'oxydation de l'allyltoluidine (qui est un dérivé du pétrole). Ce colorant fut nommé pourpre aniline (ou mauvéine). Il fut utilisé dans la coloration des textiles.



Le colorant mauve



En 1859, le français Verguin effectua la synthèse de la **fuchsine** (rouge magenta) à partir de la toluidine. D'autres colorants seront obtenus à partir de ce colorant.

En 1882, le **jaune quinoléine** fut le premier colorant alimentaire à être synthétisé.

Dès lors, de nombreux autres colorants furent **synthétisés**, remplaçant peu à peu les colorants naturels

Aujourd'hui, la grande majorité des colorants et pigments sont produits par synthèse. Ces produits sont plus faciles et moins coûteux à fabriquer que des produits naturels. En outre, leurs couleurs sont plus uniformes d'un lot à l'autre que les divers échantillons de colorants naturels. ^[1]

II. Origine de la coloration

II.1. LA LUMIERE VISIBLE

La lumière visible Située entre les infrarouges et les ultraviolets, le spectre visible n'occupe qu'une toute petite place dans le spectre électromagnétique complet. On appelle lumière visible uniquement la zone des ondes électromagnétiques à laquelle nos yeux sont réceptifs. ^[3]

Il n'y a aucune limite exacte au spectre visible : l'œil adapté à la lumière possède généralement une sensibilité maximale à la lumière de longueur d'onde d'environ 550 nm, ce qui correspond à une couleur jaune-verte.

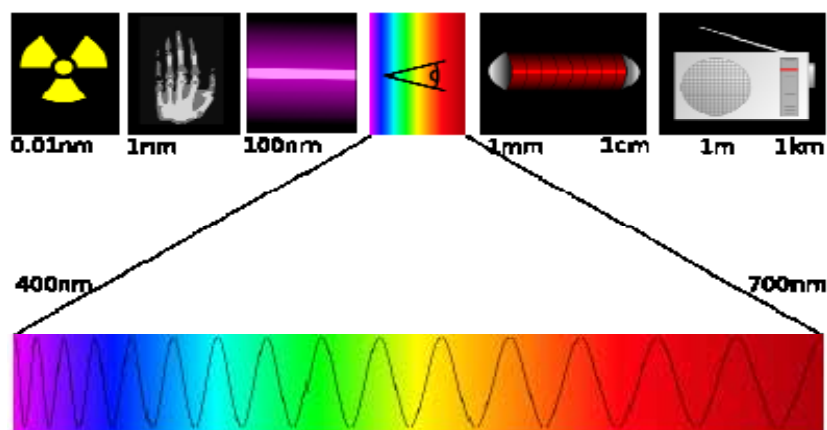


Figure 1: Le spectre électromagnétique (le spectre visible correspond aux couleurs en bas du schéma)

Généralement, on considère que la réponse de l'œil couvre les longueurs d'ondes de 380 nm à 780 nm bien qu'une gamme de 400 nm à 700 nm soit plus commune.

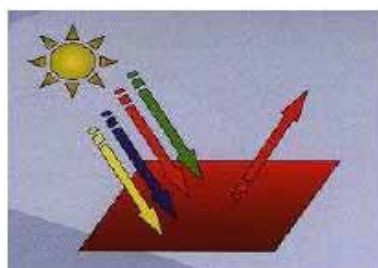
Les différentes longueurs d'ondes correspondent à des couleurs différentes :

Fréquence absorbée, nm	Couleur absorbée	Couleur transmise	$R(\text{CH}=\text{CH})_n$ n=
200-400	ultraviolet	---	< 8
400	violet	jaune-vert	8
425	bleu indigo	jaune	9
450	bleu	orange	10
490	bleu-vert	rouge	11
510	vert	pourpre	
530	jaune-vert	violet	
550	jaune	bleu indigo	
590	orange	bleu	
640	rouge	bleu	

Tableau 1 : Longueurs d'onde approximatives des différentes couleurs

Un composé chimique paraît coloré quand il absorbe, une énergie rayonnante correspondant au spectre visible. Dans ces conditions, la lumière transmise ou réfléchie par un corps donné produit la sensation de couleur.

La sensation rendue par une couleur est due au fait que l'encre correspondant à cette couleur absorbe tous les rayonnements sauf celui de la couleur en question. Par exemple l'encre rouge a la propriété d'absorber tous les rayonnements sauf celui correspondant au rouge.^[4]



II.2. RAPPELS SUR LES COULEURS

De façon simplifiée, on peut considérer la lumière blanche comme formée de la superposition des trois couleurs de base : Rouge (R), Bleue (B) et Verte (V). Il existe conventionnellement deux types de synthèse :^[5]

* Synthèse additive.

Quand deux "couleurs" sont transmises simultanément vers l'œil ou sur un écran, leur Superposition se traduit par les couleurs :

- Violet-Magenta (VM) pour R+B ;
- Cyan (C) pour B+V ;
- Jaune (J) pour R+V.

Ainsi :

- VM est dit complémentaire du V ;
- C est complémentaire du R ;
- J est complémentaire du B.

* Synthèse soustractive.

La couleur d'un colorant est complémentaire de celle qu'il absorbe à partir de la lumière naturelle (blanche).

Par exemple si un colorant est violet (permanganate ou vapeurs d'iode), il transmet le Violet (c'est à dire B+R) ce qui signifie qu'il absorbe les longueurs d'onde de la couleur complémentaire qui est le Vert.^[6]

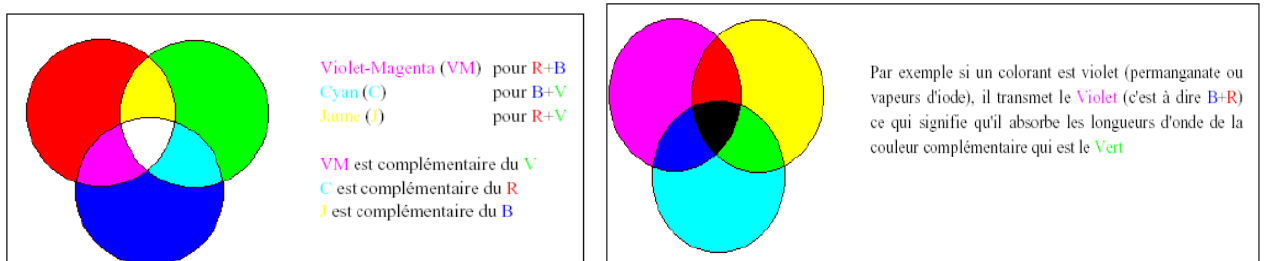


Figure 2 : Synthèse additive

Synthèse soustractive

II.3. LES CAUSES DE LA COULEUR

Il est communément dit qu'il y a quinze causes spécifiques de la couleur, résultant d'une variété de mécanismes physiques et chimiques. Ces mécanismes peuvent être recueillis en cinq groupes :

1. **Couleur des excitations simple:** la couleur de l'excitation du gaz (par exemple lampes à vapeur, des enseignes au néon), et la couleur des vibrations et des rotations (Halogènes de glace par exemple).
2. **la couleur des effets du champ de ligand:** couleur à partir de composés de métaux de transition et d'impuretés de métaux de transition.
3. **la couleur à partir des orbitales moléculaires:** la couleur à partir de composés organiques et de transfert de charge.
4. **la couleur de la théorie de la bande:** la couleur des métaux, des semi-conducteurs, en semi-conducteurs dopés et des centres de la couleur.
5. **la couleur de l'optique géométrique et physique:** la couleur de la dispersion, de diffusion, interférence et la diffraction.^[7]

III. NATURE DES PRINCIPAUX COLORANTS

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels (d'origine animale, végétale et minéral) 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.

III.1. Les colorants naturels:

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

III.1.a Colorants naturels obtenus à partir de plantes :

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

III.1.b. Colorants naturels obtenus à partir d'animaux :

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

III.1.c. Colorants naturels obtenus à partir de minéraux :

Ocre est un colorant obtenu à partir d'un minerai de terre impure de fer ou d'une argile ferrugineuse, habituellement rouge (hématite) ou jaune (limonite). En plus d'être le principal minerai de fer, l'hématite est un composant d'un certain nombre de produits abrasifs et de pigments.^{[8][9]}

III.2. Colorants synthétiques

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. À partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront ensuite à la fabrication du colorant final.^[1]

IV. Les corrélations entre la structure chimique et la couleur

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et / ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés **chromophore**, le chimiste Witt a introduit la notion du pouvoir colorant. Witt déduit que toute molécule colorée renferme des groupes d'atomes insaturés, c'est-à-dire qu'ils possèdent une ou plusieurs doubles liaisons (l'hydrogénation n'ayant lieu que dans les zones présentant des liaisons multiples. Ces groupes d'atomes responsables de la couleur des colorants sont appelés groupes chromophores. Ces groupes

chromophores peuvent renfermer des groupes azoïques ($-N=N-$), nitrés $\begin{array}{c} \text{—N—O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$, nitrosés, —N=O , carbonylés $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C=O} \end{array}$, fonctions alcènes $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C=C} \end{array}$, Ces doubles liaisons doivent être nombreuses pour que le corps soit coloré. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité croissante dans le tableau 2).

Les molécules ne possédant que des groupes chromophores sont appelés des chromogènes. Bien que colorés, les chromogènes ne sont pas des colorants, pour en devenir, ils doivent posséder des groupes salifiables (c'est à dire des groupes susceptibles de se transformer en sel). Ces groupes appelés groupes **auxochromes** permettent la fixation des colorants sur les aliments et peuvent modifier la couleur du colorant. Les groupes auxochromes peuvent être acides (**COOH, SO₃H, OH**) ou basiques (**NH₂, NHR, NR₂**).

Une autre contribution notable a été faite par Hewitt et Mitchell qui proposa en 1907 que la conjugaison est essentielle pour la couleur d'une molécule de colorant. En 1928, cette notion a été incorporée par Dilthey et Witzinger à leur perfectionnement de la théorie de Witt de chromophores et auxochromes. Ils ont reconnu que le chromophore est communément un électron groupe de retrait, qui sont généralement auxochromes électrons libérant des groupes et qu'ils sont liés les uns aux autres grâce à un système conjugué. En essence, le concept du chromogène donneur-accepteur est né. En outre, il a été observé qu'un effet bathochrome de la couleur, à savoir un déplacement de la bande d'absorption à

la longueur d'onde, peut être obtenue en augmentant la puissance des électrons du chromophore, en augmentant l'électron libérant la puissance de l'auxochromes et en étendant la longueur de la conjugaison.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, autochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde «effet bathochrome».

De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placée sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées. ^{[10][11][12]}

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

Tableau 2: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

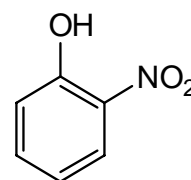
V. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc). L'ouvrage de référence les plus importantes relatives à la classification de colorants et de pigments est l'indice de couleur, une publication produite par la Société des teinturiers et des coloristes, Bradford, en Angleterre. Obtenus à partir du XIX^e siècle, par la chimie

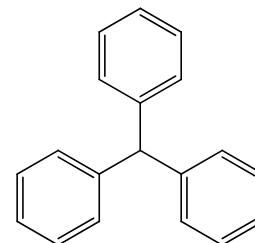
industrielle, dans la suite de l'aniline les colorants industriels sont classés aujourd'hui selon un plan dérivé du « Colour Index », en 10 rubriques et 6 sous-rubriques : ^[13]

1. nitro dérivés ;
2. dérivés du triphénylméthane ;
3. xanthoniques ;
4. dérivés de l'acridine ;
5. dérivés de la quinoléine ;
6. anthraquinoniques ;
7. indigoïdes ;
8. phtalocyanines ;
9. bases d'oxydation ;
10. azoïques :
 1. précurseurs des azoïques insolubles,
 2. pigments azoïques,
 3. azoïques de type « solvants »,
 4. de type « disperseur »,
 5. colorants monoazoïques avec groupe solubilisant,
 6. diazoïques et triazoïques.

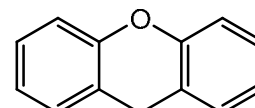
1. **Les colorants nitrés et nitrosés**: forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). ^[14]



2. **Le triphénylméthane** est hydrocarbure composés de trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés, tels que les colorants organiques ou encore les indicateurs de pH. ^[13]

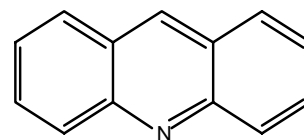


3. **Les colorants xanthène**: dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés



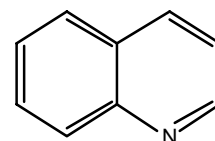
en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.^[13]

4. **L'acridine**: de formule chimique $C_{13}H_9N$, est un hétérocycle azoté. Le nom désigne aussi les composés contenant le cycle triple $C_{13}N$. Elle est apparentée structurellement à



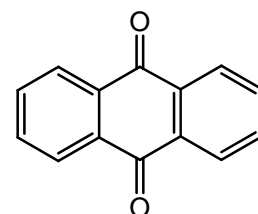
l'anthracène, dont on aurait remplacé un des groupes CH centraux par un azote. Elle a été originellement isolée de la houille. C'est une matière première utilisée pour la production de pigments et de quelques médicaments. De nombreuses acridines, comme la proflavine, ont aussi une activité antiseptique. L'acridine et ses dérivés se lient à l'ADN et à l'ARN, grâce à leurs propriétés d'intercalation. L'acridarsine est formellement dérivée de l'acridine par le remplacement de l'atome d'azote par un atome d'arsenic, et l'acridophosphine par un atome de phosphore.^[13]

5. **La quinoléine**, également nommée leucoline, 1-azanaphthalène, 1-benzazine, ou benzo[b]pyridine, est un composé organique

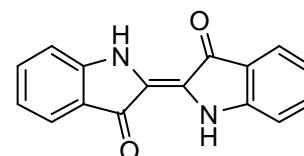


aromatique hétérocyclique de formule chimique C_9H_7N . Elle peut être décrite schématiquement comme étant formée par la "soudure" d'une molécule de benzène et d'une molécule de pyridine. C'est un liquide incolore hygroscopique possédant une odeur forte.^[13]

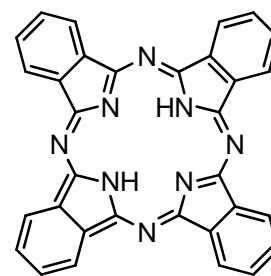
6. **Les colorants anthraquinoniques**: sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.^[14]



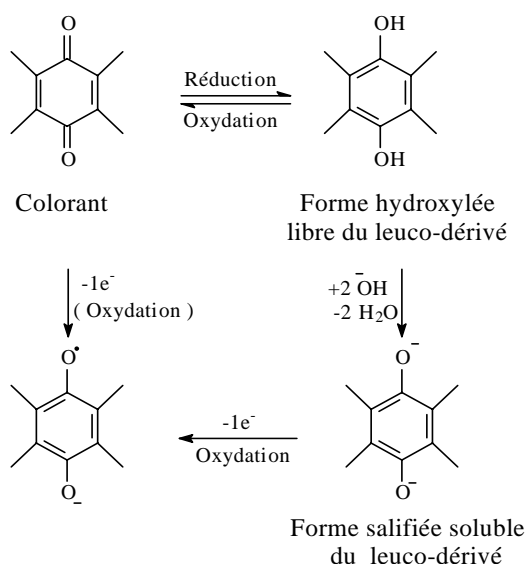
7. **Les colorants indigoïdes**: tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.^[14]

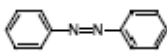


8. **Les phtalocyanines**: c'est un colorant synthétique employé dans l'industrie pour fabriquer des encres. On l'utilise aussi sous forme de colorant de cuve ou de colorant réactif pour teindre des fibres textiles. Mais cela coûte cher. La phtalocyanine se retrouve également dans la composition des disques enregistrables (CD-R / colorant phtalocyanine, couche d'or métallique).^[13]



9. **Colorants de bases d'oxydation 'Colorants de cuve'**: Initialement insolubles dans l'eau, ils sont rendus solubles après réaction de réduction. Le produit de cette réduction s'appelle **leuco-dérivé**. Il se fixe alors sur les fibres, mais lorsque celles-ci sont ensuite exposées à l'oxygène de l'air, ou tout autre oxydant, il devient insoluble dans l'eau ; ce qui permet donc d'obtenir des couleurs qui résistent à l'eau.



10. **Les colorants azoïques**: On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène :  sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$). Constituent le thème principal qui sera développé dans le prochain chapitre.

VI. Applications industrielles

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits mises en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (La gamme produite est complète, unique et identifiable. Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités).^[15]

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

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 t par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre.^[16]

Les colorants ont parfois une utilité autre que commerciale comme le caroténoïde qui est transformés en vitamine A1. La tartrazine stabilise la vitamine C dans les boissons. Les couleurs sombres font office d'écran solaire et protègent les éléments photosensibles.

Ils sont utilisés aussi dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (colorations des préparations microscopiques), les indicateurs colorés de pH, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariaires, etc.).

VII. Aperçu général

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leur mode d'application. Les produits commerciaux les plus importants sont les colorants azoïques, l'antraquinone, le soufre, les indigoïdes, le triphénylméthane et la phtalocyanine.

La figure 3 représente les principaux chromophores et le tableau 3 montre la classification des colorants par utilisation ou procédé d'application.

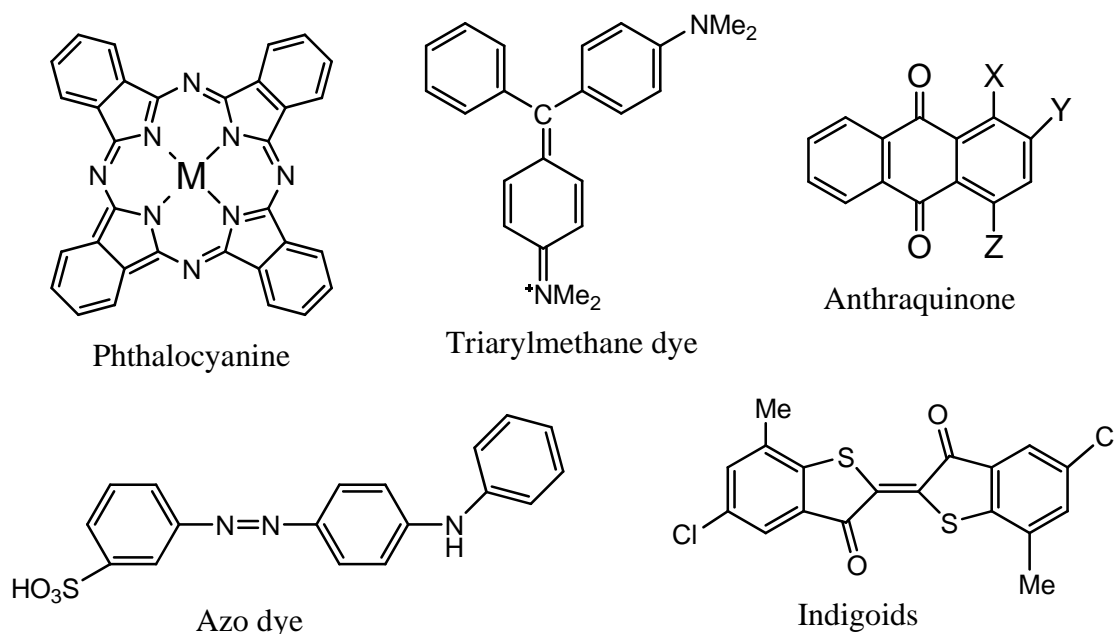


Figure 3 : principaux chromophores des colorants commerciaux importants

Procédé de teinture	Substrat préféré / application classique	Classe chimique principale	Solubilité dans l'eau
Colorants réactifs	Coton	Colorant azoïque, colorant azoïque métallisé, phtalocyanine, anthraquinone	Soluble
Colorants dispersés	Polyester, photographie électronique	Non ionique	Insoluble
Colorants directs	Coton, cellulose régénérée	Anionique, colorant polyazoïque	Soluble
Colorants de cuve	Fibres de cellulose	Anthraquinone, indigoïdes	Insoluble Sels blancs solubles
Colorants soufrés	Coton	Colorants soufrés	Soluble
Colorants cationiques ou basiques	Papier, polyacrylonitrile, polyesters	Triarylméthane	Soluble

Colorants acides	Nylon, laine, soie, cuir, papier, jets d'encre		Soluble
Colorants à solvant	Plastiques, essence, huiles, cires	Colorant azoïque, anthraquinone	Insoluble

Tableau 3: classification des colorants par utilisation ou procédé d'application

Hormis une ou deux exceptions notables, tous les types de colorants utilisés de nos jours ont été découverts dans les années 1880. L'introduction des fibres synthétiques comme le nylon, le polyester et le polyacrylonitrile entre 1930 et 1950 a constitué en son temps un défi important. En 1954, la découverte et le lancement commercial des colorants réactifs ont bouleversé la teinture du coton et pendant deux décennies, ces colorants ont fait l'objet d'une recherche intensive, qui se poursuit actuellement.

Aujourd'hui, l'un des thèmes importants de la recherche est le remplacement des chromogènes à faible pouvoir tinctorial, comme l'anthraquinone, par d'autres plus puissants, tels que les colorants azoïques (hétérocycliques). Les applications de haute technologie suscitent également une activité considérable, en particulier dans les industries de l'électronique et de l'impression sans impact.^[17]

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.

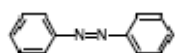
II. LES AZO-COMPOSES

I. Introduction

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azo-structure (azobenzène) $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne c'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (DEPA, 2001 ; Bauer et al, 2001) que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (Bauer et al, 2001).^[18]

II. Propriétés physico-chimiques

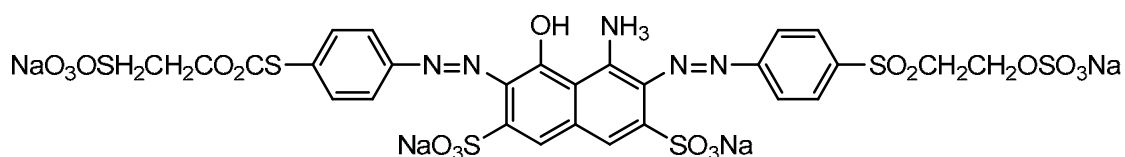
On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène :



sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$).

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

molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.



Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5)

Les substituants fixés sur les noyaux aromatiques ont une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons π du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électron ce qui favorise les attaques électrophiles. ^[19]

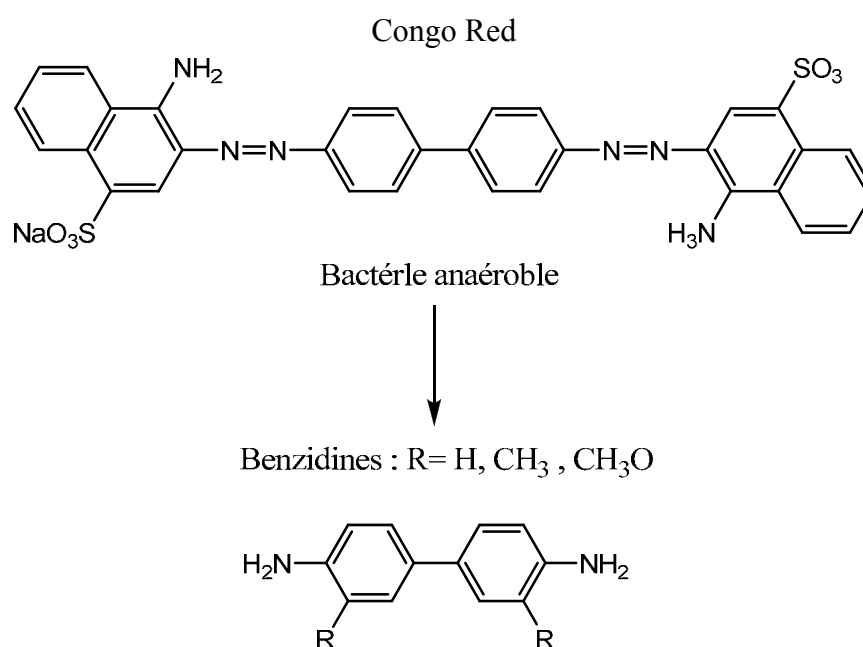
II.1. Toxicité

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

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

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

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µ g/L en colorant azoïque dans l'eau potable. ^[20]



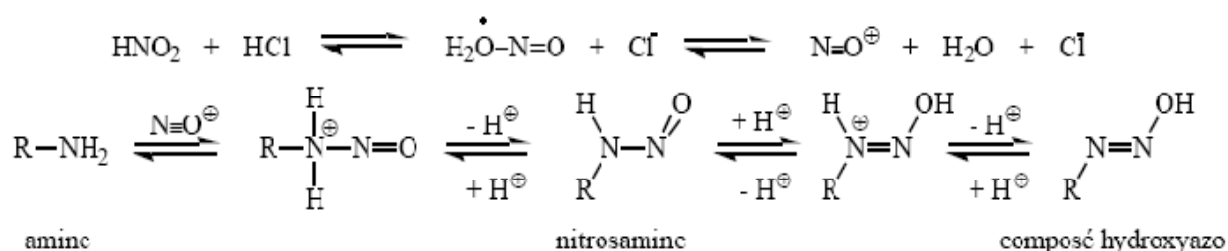
Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie (Brown et Devito, 1993)

En général on obtient un composé azoïque par réaction de diazotation d'amines primaires aromatiques suivie d'une réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols.

III. Préparation générale des azoïques

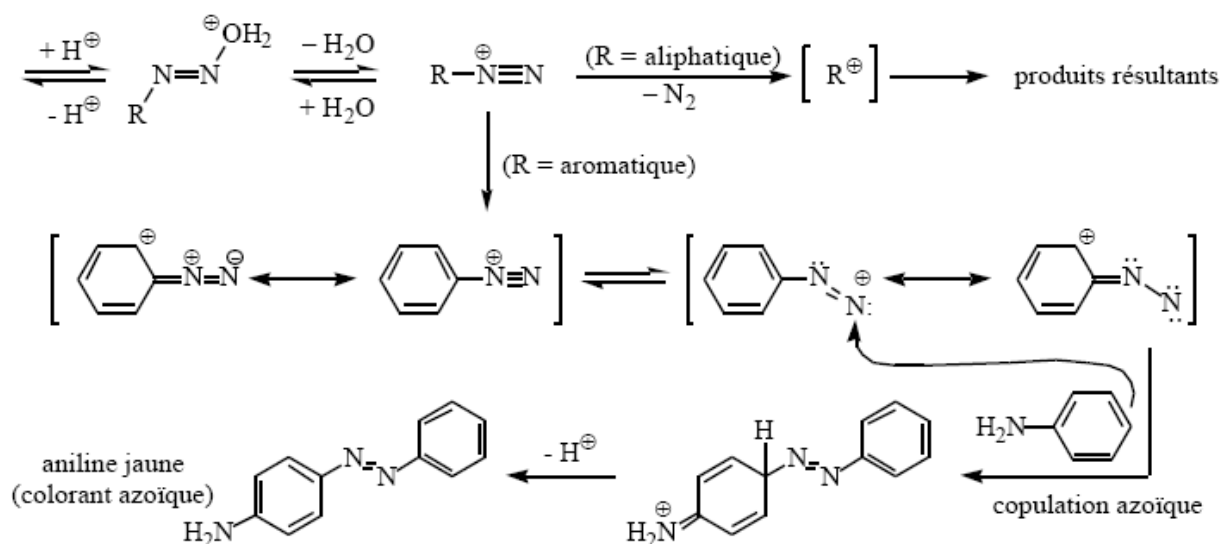
III.1. Diazotation

La synthèse de colorants à partir des amines aromatiques (70% des colorants de synthèse industrielle) joue un rôle important en chimie industrielle. Le groupe amine est transformé en ion diazonium, un électrophile très fort qui peut faire une substitution sur un aromatique activé. Le produit de substitution obtenu est formé par les deux systèmes aromatiques de départ reliés entre eux par un groupe diazo. Ces deux systèmes sont conjugués par le groupe diazo, ce qui provoque un déplacement des maximums d'absorption de ce composé vers la lumière visible. La diazotation est la transformation d'une amine primaire en un sel de diazonium. La diazotation passe par les étapes suivantes: l'amine qui est nucléophile attaque l'azote de l'ion nitrosonium. Celui-ci est formé après une élimination d'eau de l'acide nitreux (instable) dans une réaction catalysée par un acide. Le produit obtenu par l'attaque nucléophile est stabilisé par élimination d'un proton de l'amine, pour donner une nitrosamine. ^[21]



Les nitrosamines peuvent être formées à partir d'amines primaires ou secondaires, elles sont très cancérigènes. Les nitrites utilisés pour la conservation de la viande peuvent nitroser les amines primaires et secondaires des acides aminés ainsi que les enzymes et les peptides présents dans l'estomac acide, c'est pourquoi ils présentent un risque pour la santé.

Les nitrosamines formées à partir d'une amine primaire peuvent continuer la réaction: le proton porté par l'azote peut se fixer sur l'oxygène (analogue à la tautomérie céto-énolique) ce qui produit un composé hydroxyazo. Celui-ci peut être protoné dans des conditions acides et l'eau préformée peut être éliminée. Cette élimination produit un ion diazonium (les électrons de la troisième liaison de la triple liaison sont fournis par l'atome d'azote de l'amine originelle). Les ions diazoniums qui portent des substituants alkyles se décomposent en azote moléculaire et en ion carbénium (l'azote moléculaire est le meilleur nucléofuge). ^[22]

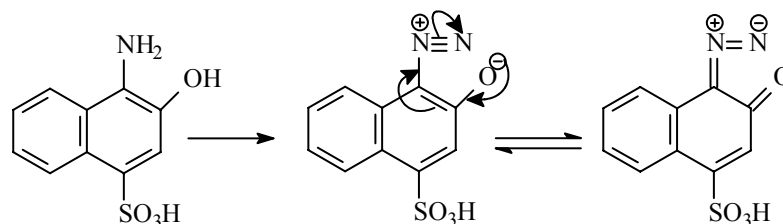


Les ions diazoniums aromatiques sont stabilisés par résonance. De tels composés sont temporairement stables aux environs de 5 °C. Ils réagissent comme nucléophile en présence d'aromatiques activés.

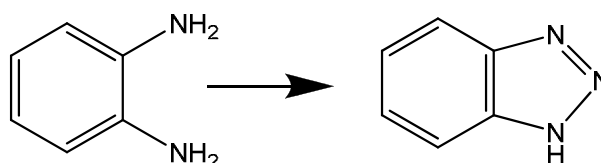
L'aniline en est un exemple: le substituant amine a un effet M+, ce qui augmente la réactivité par rapport au benzène. L'ion diazonium fait une substitution électrophile aromatique (également appelée couplage azoïque) qui donne un colorant. D'autres aromatiques réactifs peuvent également remplacer l'aniline. On utilise souvent des anilines substituées ou des phénols. Divers ions diazoniums peuvent être choisis, ce qui permet d'avoir une grande variété de couleurs. ^[22]

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.

Mais il existe des variantes de ce procédé que l'on applique aux composés aminosulfoniques aux aminophénols. Dans le cas de certains aminophénols très sensibles à l'action oxydante de l'acide nitreux, on doit recourir quelquefois à des techniques spéciales. Ainsi, l'amino-1-hydroxy-2-sulfo-4-naphtalène, intermédiaire important, est diazoté en absence d'acide minérale, en solution aqueuse vers 20°C, par le nitrite de sodium sous forte agitation. ^[23]



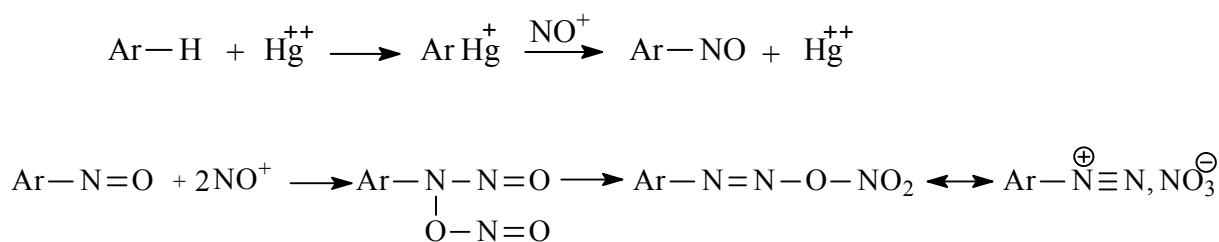
Ces diazooxydes, plus stables que les sels de diazonium ordinaires, peuvent être utilisés en solution aqueuse ou être isolés sous forme de sel de sodium. Dans le cas de certaines ortho diamines, la diazotation conduit non pas au sel de diazonium attendu mais à un benzotriazole qui ne copule pas.^[24]



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 :^[25]

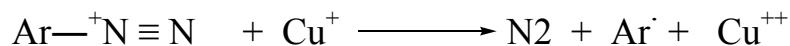


III.1.a. Stabilité des sels de diazonium

L'ion aryldiazonium est stable en raison d'une délocalisation électronique avec le noyau aromatique et semble porter sa charge de façon dominante sur l'azote lié au noyau.

On prend comme exemple le cation phényle diazonium, on a les mésomères suivants^[26]:

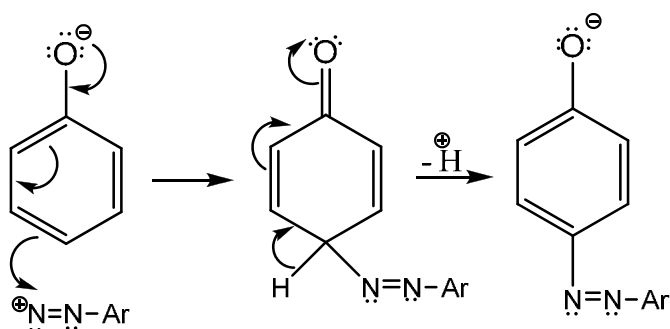
cation Ar^+ . Toutefois, cette décomposition n'est probablement pas toujours ionique; divers métaux et leurs sels, ceux de cuivre en particulier, la facilitent; dans ce cas, on admet une décomposition radicalaire. ^[28]



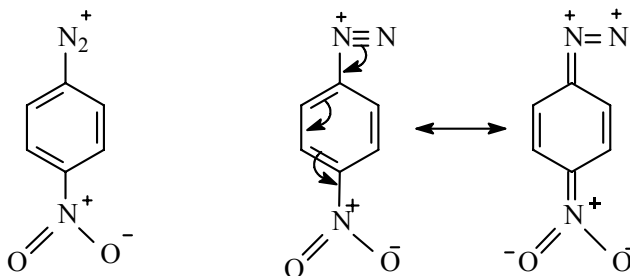
III.2. Copulation diazoïque

La réaction de couplage azoïque est une réaction de substitution électrophile du cation diazonium ArN_2^+ avec un composant de couplage $\text{R}'\text{H}$. Composants de couplage : phénols, naphols et amines...Ets.

Le cation diazonium est un réactif électrophile faible. Il ne peut attaquer que des systèmes aromatiques suffisamment riches en électrons. Ainsi, les arylamines et les phénates (mais pas le méthoxybenzène) sont facilement attaqués en position *para* en raison du volume de l'électrophile, ou *ortho*, si la position *para* est occupée. ^[29]



Toutefois, il est possible d'augmenter la réactivité de cet électrophile en substituant le cycle aromatique par des groupes électroattracteurs comme NO_2 . ^[30]



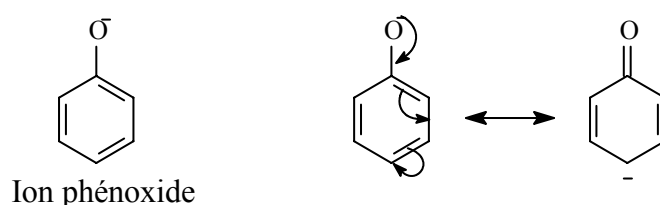
Les cations diazoniums n'existent qu'en solution acide ou faiblement basique.

En milieu basique faible, ils sont convertis en aryldiazohydroxydes, Ar-N=N-OH , puis en milieu basique plus fort, en anions diazotates, Ar-N=N-O^- . Pour chaque réaction de couplage, il existe un pH spécifique pour un rendement optimum. ^[30]

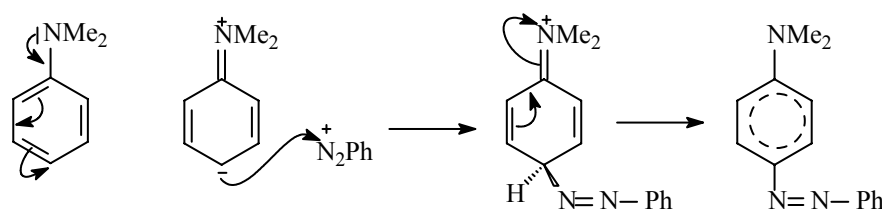
Les arylamines réagissent en milieu faiblement acide ou neutre. En milieu acide fort, la protonation de la fonction amine empêche une présence suffisante d'amines libres et la réaction devient difficile. Il est intéressant de remarquer que la diazotation des arylamines primaires s'effectue en milieu fortement acide afin d'éviter une réaction de couplage avec les arylamines présentes dans le milieu.

Les arylamines et les phénols ne réagissent pas en milieu faiblement basique en raison de la formation de Ar-N=N-OH à partir du cation aryldiazonium.

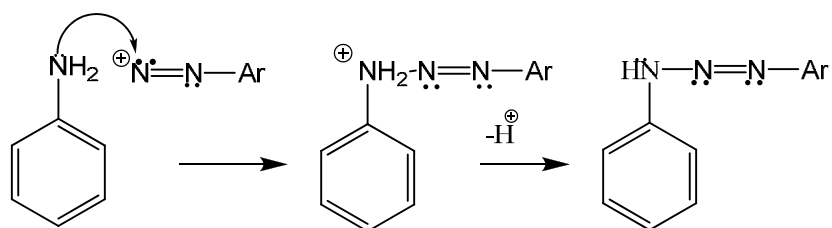
En milieu acide ou neutre, les phénols, ArOH , ne réagissent pas. Ils doivent être convertis en ion phénoxy, ArO^- , plus réactifs. L'attaque de l'ion phénoxy pourrait a priori être orientée aussi bien sur l'oxygène que sur le carbone mais, en fait, l'attaque est toujours orientée sur les carbones du cycle en raison de la plus grande stabilité de la liaison C-N par rapport à celle de O-N. ^[30]



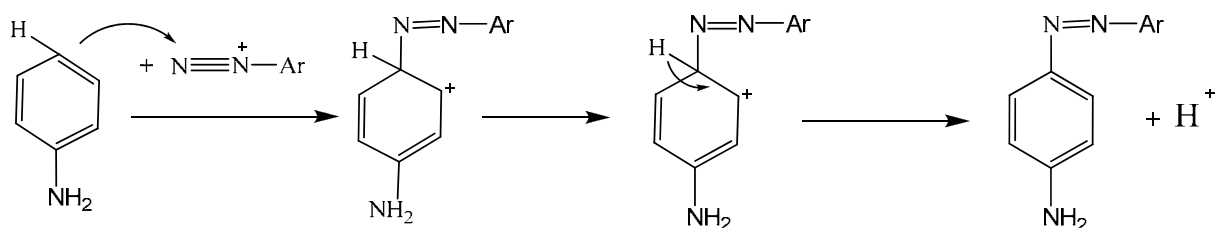
Les arylamines tertiaires ne sont attaquées que sur les carbones du cycle, le composé obtenu est le jaune de méthyle (car il était autrefois utilisé comme colorant des matières grasses). ^[30]



En milieu neutre ou acide faible (acide éthanoïque), la réaction avec des amines primaires ou secondaires conduit à un triazène : ^[31]



Elle peut également avoir lieu avec des amines primaires et secondaires mais il faut alors un excès d'amine et opérer en milieu acide: ^[32]

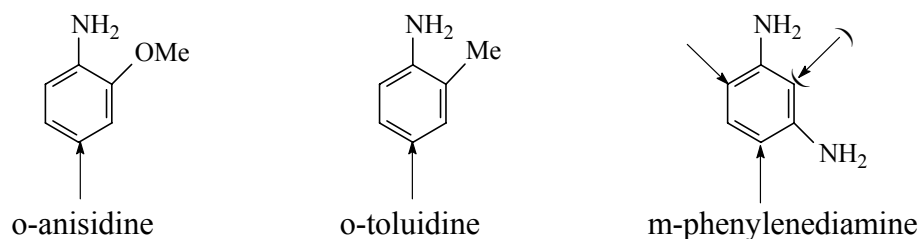


III.3. Les composants de copulation

III.3.a. Dérivés de benzène

Amines

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



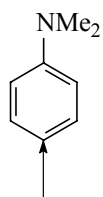
Les flèches indiquent la position habituelle de couplage. La copulation est habituellement effectuée en milieu acide.

Là où des composants diazoïques moins énergiques doivent être couplés à une amine, le groupe aminé peut être protégé en formant d'abord l'acide méthanesulphonique en permettant à l'amine de réagir avec du formaldéhyde et le bisulfate. Les composés résultants sont du type : ^[33]

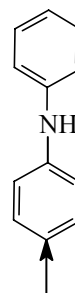


Le couplage peut s'effectuer dans des conditions alcalines et le groupe acide méthanesulphonique peut être ensuite enlevé par hydrolyse.

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



N-dimethylaniline

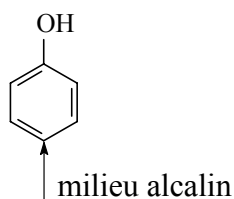


diphenylamine

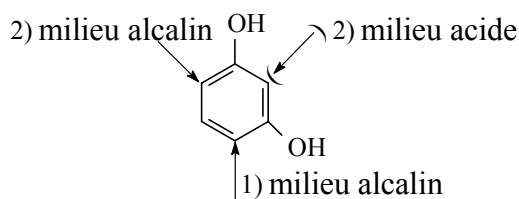
III.3.b. Dérivés hydroxy

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

Le résorcinol est également important ; le couplage se produit d'abord dans la position-4 et puis selon le pH auquel le deuxième couplage est fait, à savoir : pH 5-8, la position 2; pH > 8, position 6. ^[34]



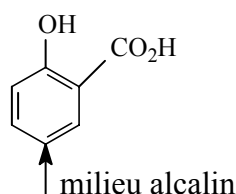
Phénol



Résorcinol

Acide salicylique

C'est un copulant largement répandu, particulièrement pour les colorants chromable et se produit en 179 colorants azoïques (de constitution connue) énumérés dans l'index de couleur, 72 étant disazoïque et 75 trisazoïque. ^[35]



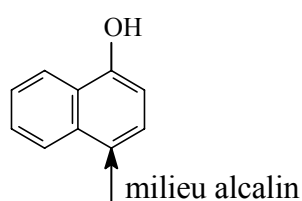
Acide salicylique

III.3.c. Dérivés de naphthalène

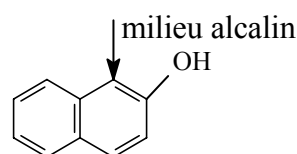
Naphtols

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

Le 1-naphtol couplera, dans des conditions fortement alcalines, en position 4, particulièrement avec des diazo-oxydes. ^[36]



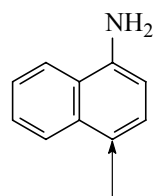
1-naphtol



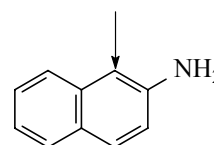
2-naphtol

Naphtylamines

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



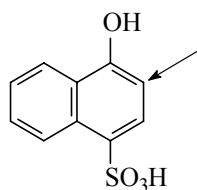
1-naphtylamine



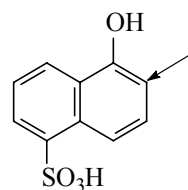
2-naphtylamine

Le 2-naphthylamine, un carcinogène puissant connu, n'est plus fabriqué de nos jours alors que le 1-naphthylamine est employé comme diazoïque ou copulant, ou par fois en tant que tous les deux. Les dérivés acides sulfoniques des naphthylamines, particulièrement ceux qui contiennent plus d'un groupe $-SO_3H$ ne sont pas cancérigènes et sont généralement appliqués dans la fabrication de colorants azoïques. ^[37]

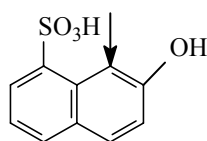
Les exemples de ces dérivés de naphthalène le plus intensivement utilisés comme composants de copulations sont énumérés ci-dessous :

-Acides de naphtolmonosulphonique.

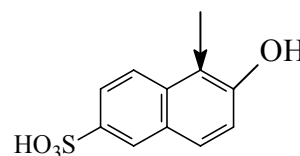
Acide Nevil et Winther



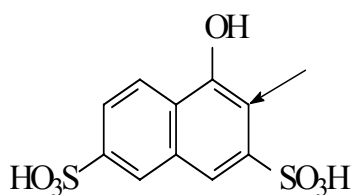
Acide 1-naphtol-5-sulphonique



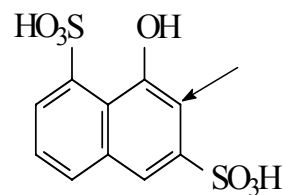
Acide Crocein



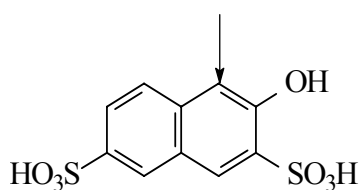
Acide Schäffer

Acides de naphtoldisulphonique

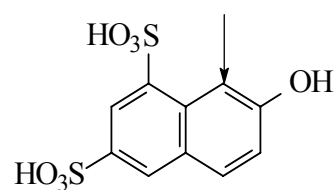
Acide 1-naphtol-3,6-disulphonique



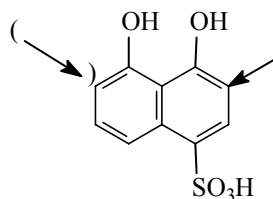
Acide Epsilon



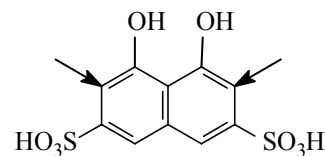
Acide R



Acide G

Acides de dihydroxynaphtalenesulphonique

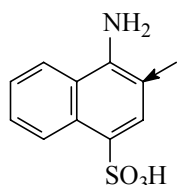
Acides 4,5-dihydroxynaphtalene-1-sulphonique



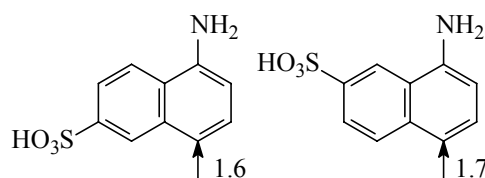
Acide chromatropique

Acides de naphthylaminesulphonique

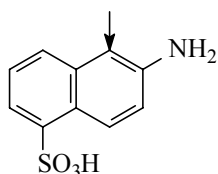
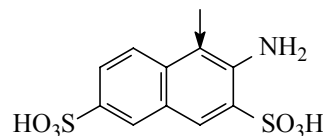
La présence de fonctions amines primaires dans les copulants permet la création d'un chromophore azo supplémentaire sur la structure de base (extension).



Acide naphthionique

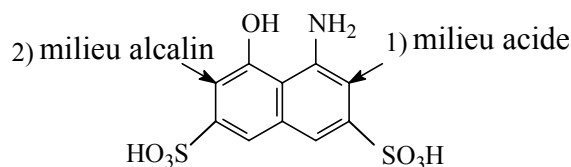


Acide de Cleve

Acide 2-aminonaphtalene-
5-sulphoniqueAcide 2-aminonaphtalene-
3,6-disulphonique

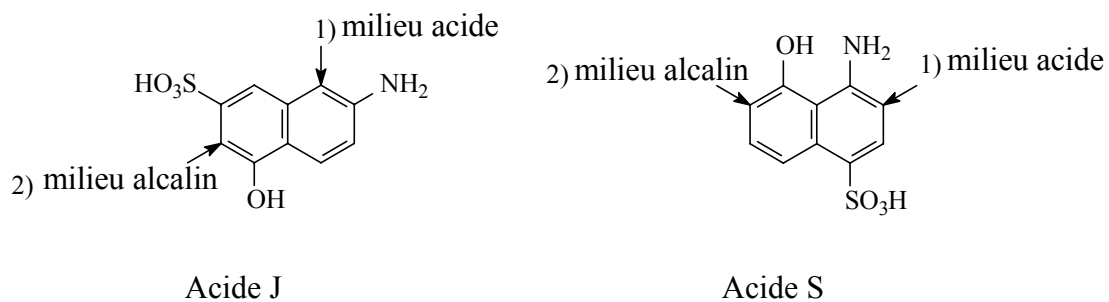
Acides d'aminonaphtolsulphonique

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



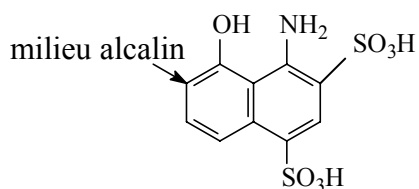
Acide H

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

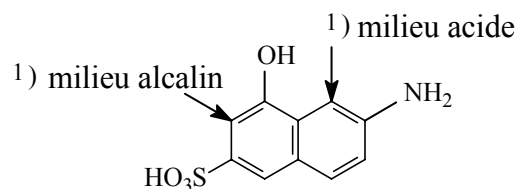


Deux autres composants, bien connus, de copulation sont :

L'acide de Chicago:

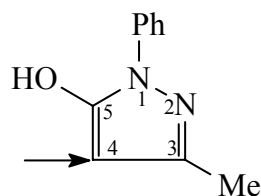


Et, l'acide Gamma qui peut coupler, selon les conditions, dans les positions sous-indiquées:



Methylphénylpyrazolone

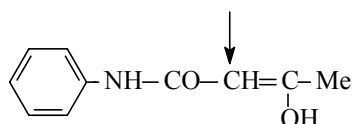
Le copulant hétérocyclique le plus versatile est le 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolone montré ici sous sa forme énol :



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

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

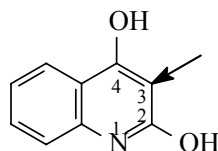
III.3.d. Dérivé acetoacetanilide



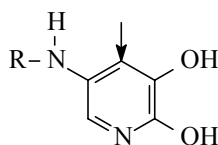
Cet intermédiaire a des utilisations importantes dans les synthèses de colorants et permet de former un certain nombre de colorants directs. Il est également employé comme composant azoïque d'accouplement.

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

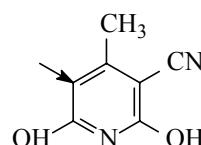
Cet intermédiaire subit la copulation dans la position-3 et est utile pour la préparation des colorants contenant le chrome.



Deux dérivés de dihydroxypyridines sont aussi pareillement utilisés:



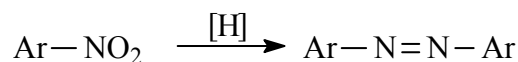
R= alkyle



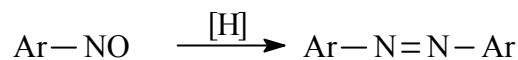
IV. Autre méthodes de formation des composés azoïques

Les principaux et importantes méthodes de préparation de colorants azoïques s'articulent autour des méthodes suivantes :^[38-39]

a) Réduction des dérivés nitroaromatiques en milieu alcalin :

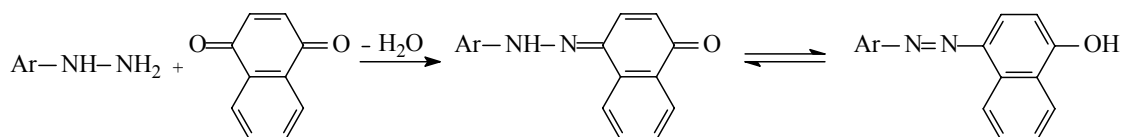


b) Réduction des composés nitrosés par AlLiH_4 :

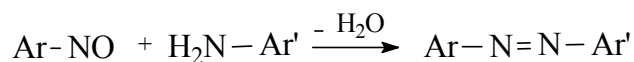


c) Oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétra-acétate de plomb, etc....

d) Condensation d'hydrazines et de quinones :



e) Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés :



V. Les différentes familles des colorants azoïques

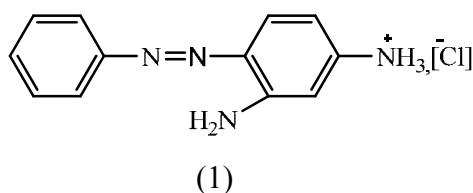
V.1. Colorants monoazoïques

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale:

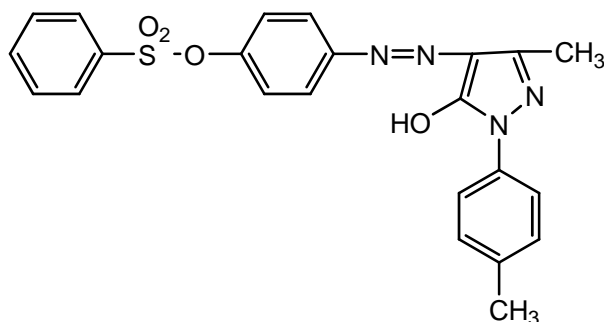


a) X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques :

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.



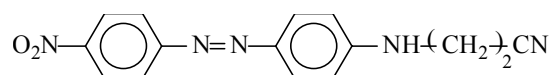
Un autre exemple récent, est le colorant basique jaune (2) utilisé pour la coloration dans la masse de l'acétate de cellulose et qui présente une bonne solidité à la lumière et au lavage.



(2)

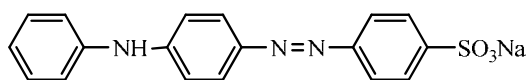
Durant ces dernières années, le développement des colorants basiques pour fibres acryliques a été considérable. De nombreux fabricants de colorants ont dû mettre au point des structures nouvelles répondant à l'exigence de la clientèle, sous des noms commerciaux divers, lycamine (Francolor), Deorlene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

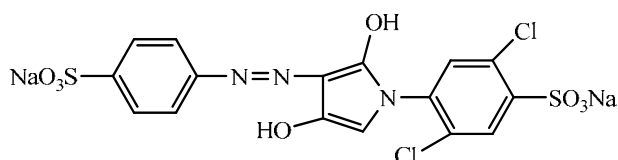


(3)

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:

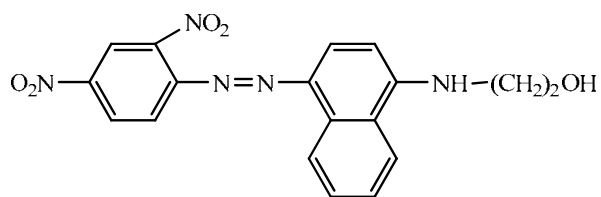


(4)

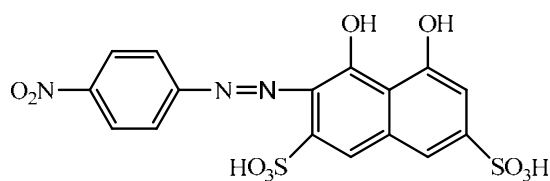


(5)

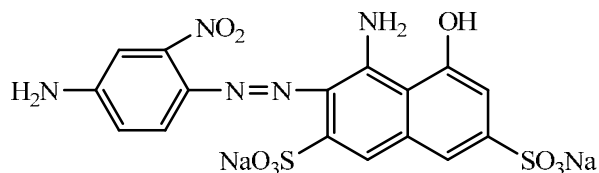
b) X est benzénique, Y est naphthalénique : Dans ce groupe on peut retenir, par exemple, le colorant bleu (a) dispersable pour polyester ainsi que le colorant rouge (b) à mordant et le colorant bleu (c) pour laine dériver de l'acide H.



(a)



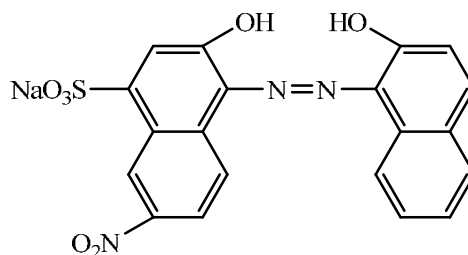
(b)



(c)

c) X et Y sont naphtaléniques

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



V.2. Colorants disazoïques

Les azoïques résultent de deux opérations successives :

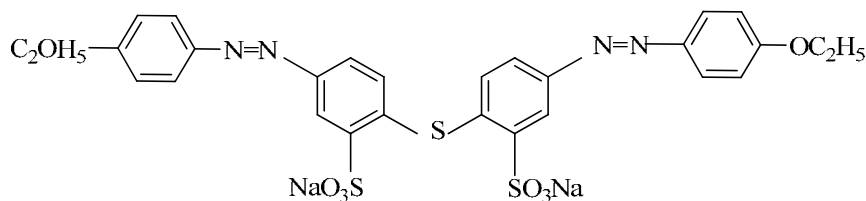
- la diazotation d'une amine primaire aromatique ou hétérocyclique qui aboutit à un sel de diazonium ou diazoïque ;

- le sel de diazonium obtenu est copulé: on obtient un aminoazoïque avec une amine primaire, secondaire ou tertiaire K et un hydroxyazoïque avec un phénol ou un énoï K', On schématise ces réactions par le symbole $C \rightarrow K$ ou $C \rightarrow K'$, dans lequel la flèche part de l'amine diazotée et aboutit au copulant. ^[41]

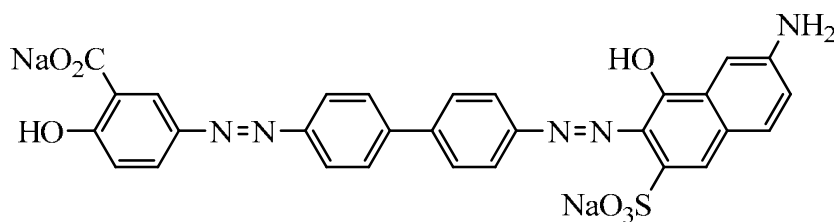
Si C contient deux groupes amine primaire, il peut parfois subir deux diazotations et conduit alors à des diazoïques primaires ($K = K'$ ou $K \neq K'$) :



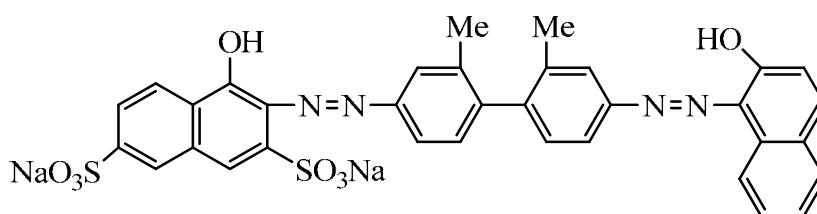
C'est le cas des dérivés diamines du diphenyle et des composés analogues.



Colorant jaune



Colorant brun

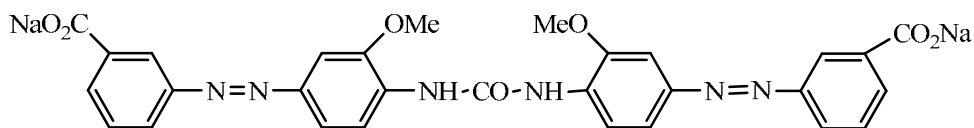


Colorant rouge

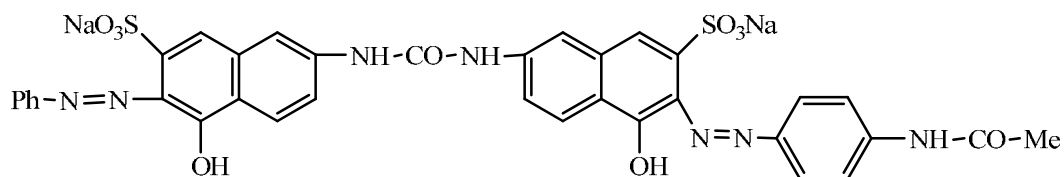
D'autres diazoïques primaires résultent de la copulation sur un même composant de deux molécules de sels de diazonium identiques ou non et sont schématisés par :



L'ordre et les conditions des deux copulations successives ne sont pas indifférents. ^[42]

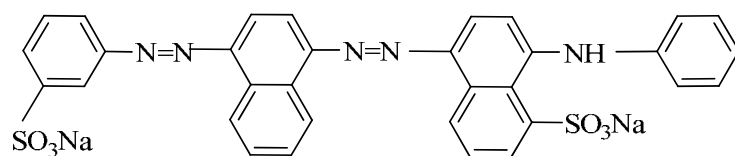


Colorant jaune

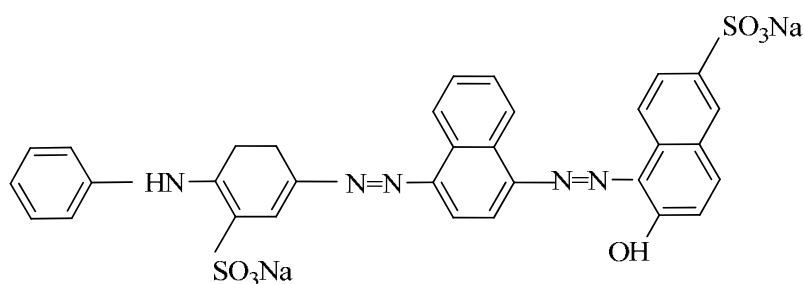


Colorant rouge

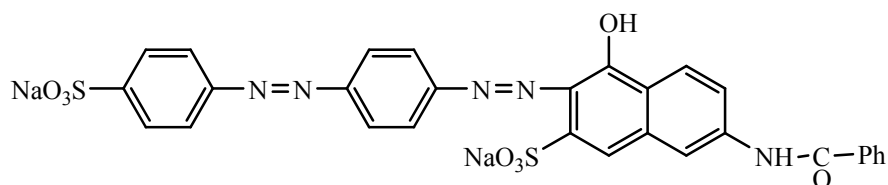
On nomme diazoïques secondaires ceux qui résultent de la diazotation d'un aminoazoïque suivie d'une copulation sur un second composant :



Colorant bleu



Colorant noire



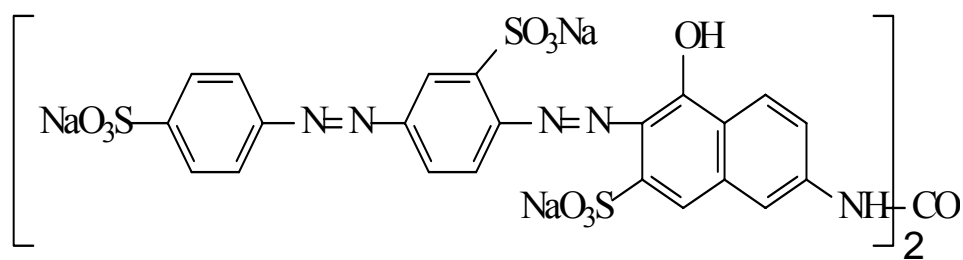
Colorant rouge

V.3. Les polyazoïques:

Sont des colorants possédant trois ou plus le groupe $-N=N-$, leurs formules structurales sont principalement complexes, ils sont préparée par plusieurs méthodes,

comme, en diazotant les diazoïques et en copulant sur un noyau composé azoïque , ou bien par une action du phosgène (dichlorure de méthanoyle $COCl_2$) sur un colorant amino-diazoïque .

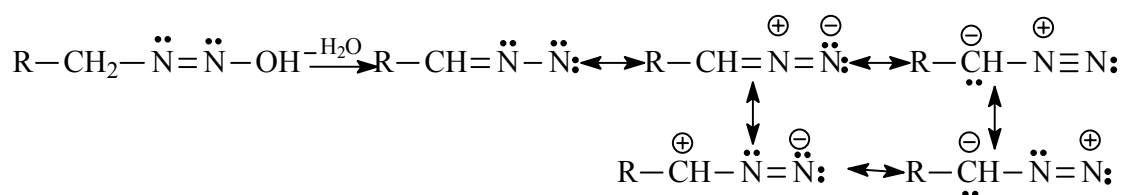
Un exemple important de cette catégorie est donné par le colorant rouge , qu'il est obtenu en diazotant l'acide 6-amino-3.4-azodibenzènesulphonique et l'accouplement a de l'acide de N-acetyl-J. Le groupe acétyle est hydrolysé avant l'étape de phosgénation. ^[43]



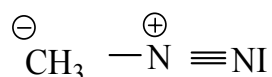
Colorant rouge

V.4. Les azoïques aliphatiques

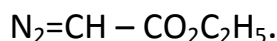
À côté des colorants azoïques, dérivés des séries aromatiques et hétérocycliques, les azoïques aliphatiques sont des réactifs parfois utiles, mais leur importance est sans commune mesure avec celle des colorants azoïques. Car ils subissent immédiatement une déshydratation (pas d'instabilité du colorant).



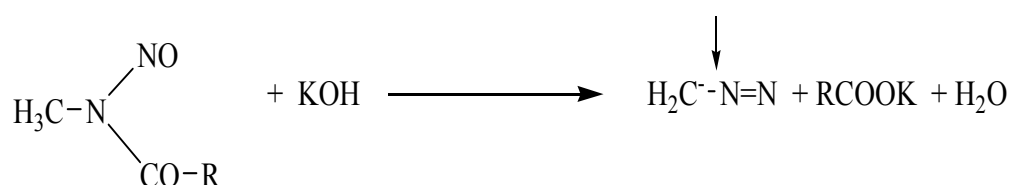
Différentes entités ont été isolées, en particulier le diazométhane CH_2N_2 ; leur couleur est jaune, le diazométhane agit surtout comme réactif nucléophile, grâce à sa charge négative partielle [35-44]



L'acétate d'éthyle (ester du glycolle) a permis à Curtius de préparer le premier diazodérivé aliphatique, l'ester diazoacétique.

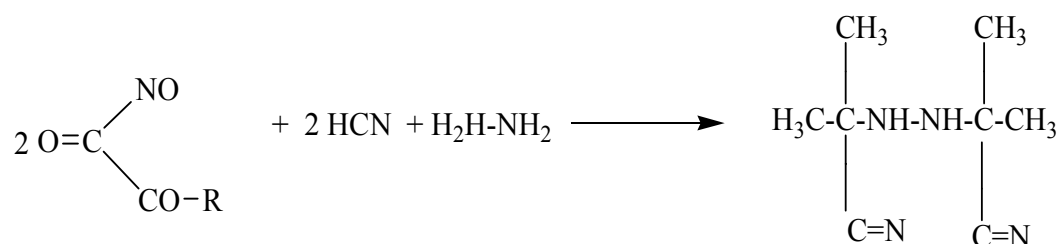


L'action des alcalis sur les dérivés N-nitrosés conduit aux diazoalcanes, particulièrement au diazométhane.

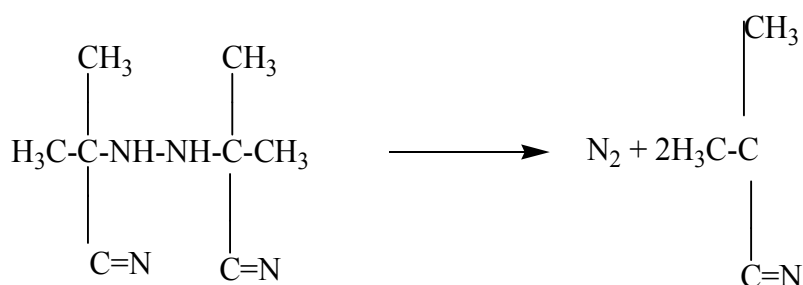


On utilise couramment la nitrosométhylurée, plus récemment le N-méthyl-N-nitrosotoluène-p-sulfonamide. Le diazométhane, toxique et explosif, est très dangereux. On l'emploie en solution étherée comme agent de méthylation.

Les azoïques aliphatiques s'obtiennent à partir des hydrazines par action du brome ou d'un oxydant ; l'exemple le plus classique est celui de l'azodiisobutyronitrile.



Ces azoïques ont acquis une notable importance car leur décomposition homolytique conduit à deux radicaux libres qui servent à initier entre autres les réactions de polymérisation.

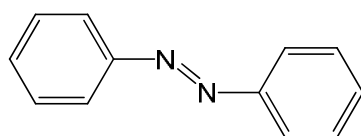


VI. STRUCTURE ET REACTIVITE DES AZOÏQUES.

La structure chimique des composés azoïques présentent deux types d'isomérie: Isomérie géométriques et tautomérie; ce qui peut être généralement rencontrées. ^[45]

VI.1. Géométriques

L'azobenzène possède deux formes isomères géométriques cis et trans en raison de la rotation de la liaison (-N=N-); figure suivant. La forme cis est instable s'obtient Lorsqu'en irradié la forme trans par la lumière UV. ^[45]



Trans (E)



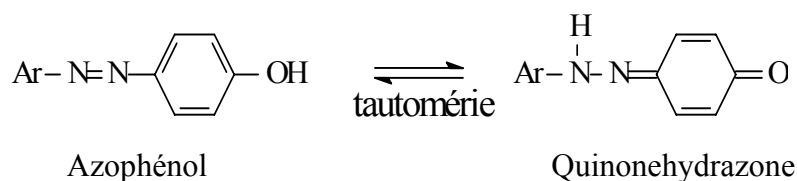
Cis (Z)

Dans l'isomère trans, la forme de la molécule est très dépliée, tandis que dans l'isomère cis elle est bien repliée sur elle-même. Il en résulte que l'intensité d'absorption électronique qui est très sensible aux dimensions du système conjugué varie considérablement quand on passe d'une forme à l'autre. Dans l'obscurité, la (Z)-somère revient thermique à l'(E)-isomère qui est thermodynamiquement plus stable en raison de la réduction de congestion stérique. ^[46]

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

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

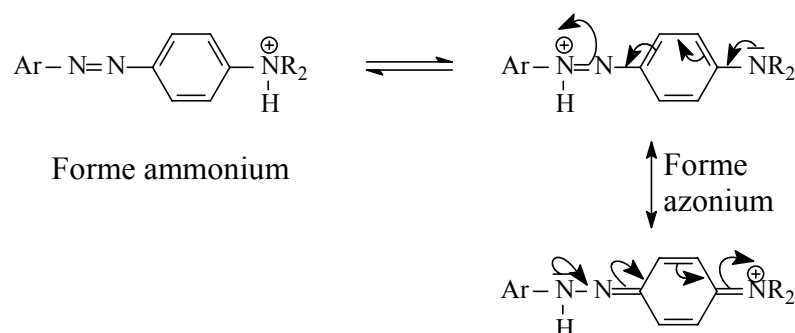
L'introduction d'un groupe hydroxy en ortho ou en para de la fonction azoïque crée la possibilité de tautomérie azophénol-quinonehydrazone, étudiée par voie spectroscopique :



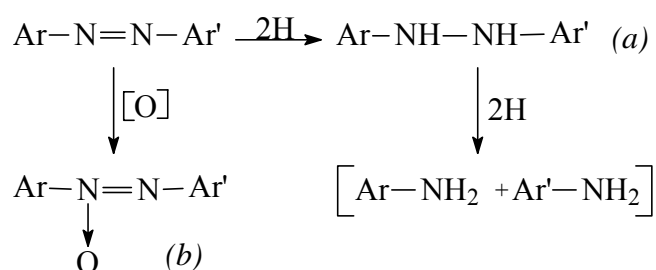
Par ailleurs, dissous dans les acides forts, les cis et trans azobenzènes sont protonés avec formation d'acides conjugués de conformations différentes :



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



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



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

VI.2. Tautomérie:

Les colorants azoïques peuvent théoriquement subir le phénomène de tautomérie de type : - azo/hydrazone pour des structures hydroxyazo; - azo/imino pour les colorants aminoazo ; - azonium/ammonium dans le cas de protonation de colorants azoïques. ^[47]

La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et Collaborateurs. ^[48]

L'étude a été réalisée sur un colorant orange obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphthoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque avec R = H et l'hydrazone

avec $R = H$. On a alors supposé à juste titre à l'époque qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie :

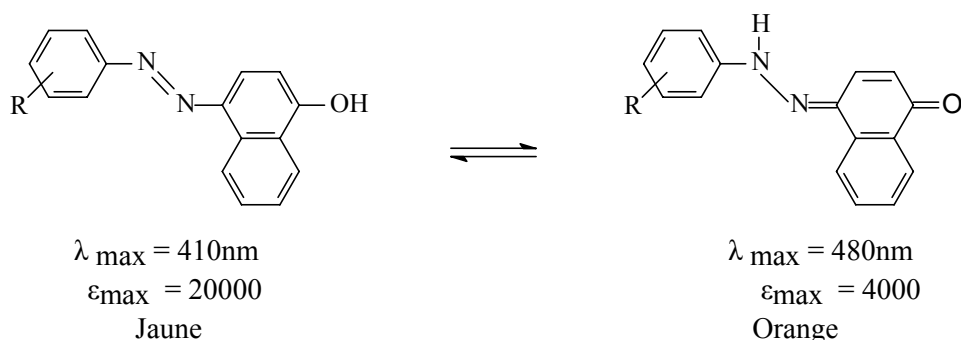
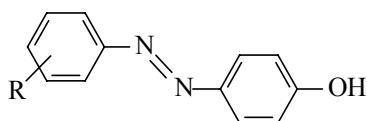


Figure 4 : montre l'équilibre entre les deux formes structurales azo↔hydrazone

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

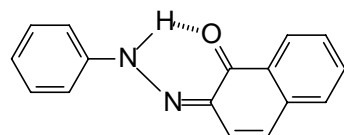
Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux devraient exister sous la forme tautomère la plus abondante qui est généralement la forme hydrazone.

Les colorants hydroxyazo présentent des coexistences de proportions de tautomères d'azo et d'hydrazone, variables en fonction du milieu ; alors les colorants d'azophénol existent presque totalement sous la forme azoïque, excepté quelques cas spéciaux. ^[49]

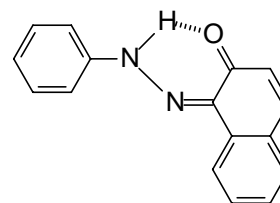


Les énergies des formes azo et hydrazone des colorants du 4-phénylazo-1-naphtol sont semblables, ainsi les deux formes sont présentes. Les proportions relatives des tautomères sont souvent influencées par le solvant et les résidus substituants.

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

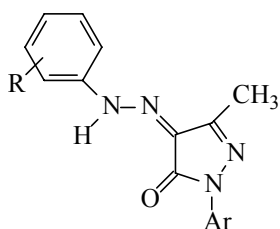


(a)

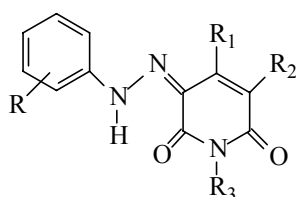


(b)

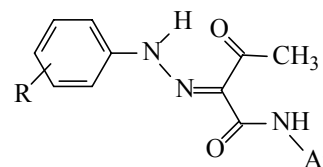
Les classes importantes des colorants qui existent totalement sous la forme hydrazone sont les azopyrazolones (c), les azopyridones (d), et les azoacetoacetanilides (e).



(c)

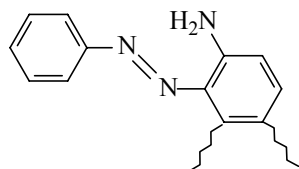


(d)

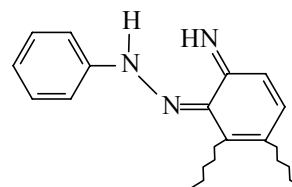


(e)

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

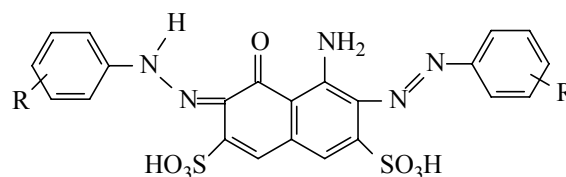


Azo

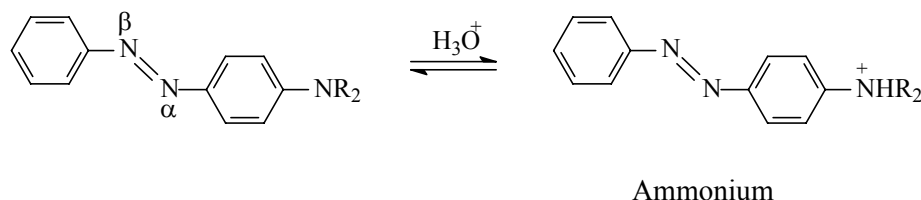


Imino (instable)

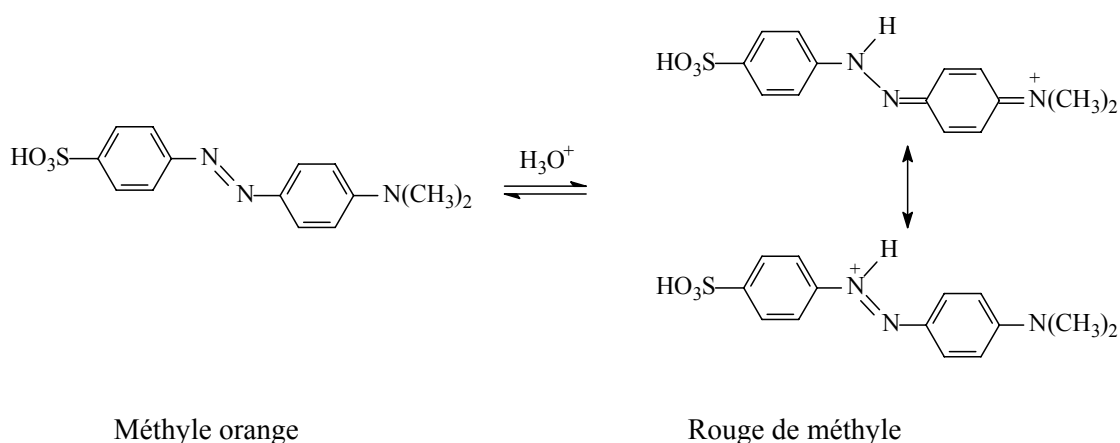
Pour les colorants de diazoïque dérivés des aminonaphtols, on observe une dualité telle que l'un des groupes se présente sous forme azo alors que l'autre prend la forme hydrazo :



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



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



VII. COMPLEXATION DES COLORANTS AZOÏQUES

La formation du complexe métallique, a été une caractéristique importante de teinture des textiles de très bonne heure, car il a été reconnu que les performances techniques, y compris la solidité au lavage et à la lumière, de nombreux colorants naturels pourrait être améliorée par un traitement par certains ions métalliques, un processus connu sous le nom mordantage.

La teinture par mordantage est encore utilisé dans une certaine mesure aujourd'hui, même si elle est limitée principalement à la complexation de certains colorants azoïques sur la laine avec du chrome (III).

Il existe essentiellement deux types de colorants azoïques métalliques complexes: ceux dans lesquels le groupe azo est coordonné au métal (en dedans ou métallisés) et ceux dans lesquels il n'est pas (en phase terminale ou métallisés). La discussion dans cette section est limitée à l'ancien type qui sont de loin le plus important commercialement.

Les colorants azoïques les plus importants de métaux complexes sont formés à partir de la réaction des ions de métaux de transition avec des ligands dans lequel les positions ortho adjacent au groupe azo contiennent des groupes capables d'assurer la coordination avec l'ion métallique.

Le groupe le plus important à cet égard est l'hydroxy (-OH), bien que carboxy (-CO₂-) et amino (-NH-) des groupes peuvent également être utilisés. Les métaux de transition les plus importants utilisés dans le commerce pour former des colorants azoïques métalliques complexes de cuivre (II), le cobalt (III) et, surtout, le chrome (III).

La réaction d'un O, O-composé dihydroxyazo, qui agit comme un ligand tridenté, avec du chrome (3) est illustrée à la figure 3.5. Le groupe azo est capable de la coordination de l'ion métallique par un seul des deux atomes d'azote azoïques, en utilisant sa seule paire de collage. Bien que de métaux de transition azoïques chimique complexe s'est révélée être d'une importance considérable dans les teintures pour textiles, curieusement, et peut-être assez surprenante, il a fourni des résultats très limités dans les entreprises commerciales pigments organiques, bien que les phtalocyanines d'autres types de complexes métalliques, notamment, sont d'une importance immense dans cet égard. ^[50]

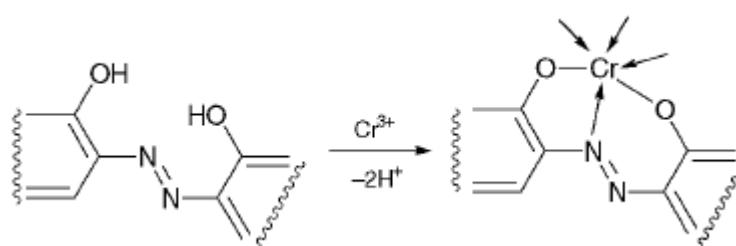


Figure 5 : La formation du complexe entre un o,o'-dihydroxyazo et de chrome (III)

CONCLUSION

Il en découle de ce qui vient d'être présenté que les structures organiques chromogènes constituent un domaine d'investigation et d'intérêt stratégiques étant donné les multiples applications agro-Santo-industrielles potentielles possibles. ^[51]

A l'inverse des médicaments, les substances tinctoriales commerciales ne sont généralement pas des produits chimiques purs et leur constitution n'est souvent pas divulguée par les fabricants qui d'ailleurs ne la connaissent pas toujours. Leurs appellations sont des noms généralement triviaux et parfois même de fantaisie et constituent souvent des marques déposées et protégées ne donnant aucune indication sur la structure mais caractérisant la nuance et la technique d'application.

Un même composé chimique peut apparaître donc sous des noms divers selon l'origine et l'usage ; de même qu'il existe une réglementation, une normalisation et une législation strictement contrôlées propres à cette classe de composés.

Le « *Colour Index* » reste cependant l'instrument nécessaire à toute étude sérieuse dans ce domaine.

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

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

CHAPITRE II

SYNTHESE De QUELQUES COLORANTS AZOIQUES

I. Introduction

Les manuels de chimie organique générale montrent qu'il existe de nombreuses façons de synthétiser des composés azoïques. Cependant, presque sans exception, les colorants azoïques et les pigments sont fabriqués à l'échelle industrielle par la même séquence réactionnelle en deux étapes: diazotation et copulation azoïque, comme illustré dans le schéma 2.1 ^[52]

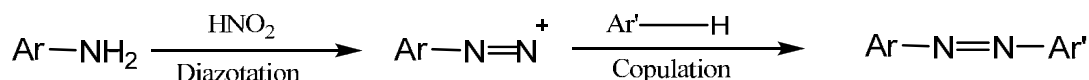


Schéma 2.1 La synthèse des colorants azoïques

La première étape, diazotation, implique le traitement d'une amine aromatique primaire, dénommé le composant diazo, avec du nitrite de sodium dans des conditions contrôlées de l'acidité et à des températures relativement basses pour former un sel de diazonium. Dans la deuxième étape de la séquence, le couplage azo, le sel de diazonium relativement instable ainsi formé réagit avec un composant de couplage, qui peut être un phénol, une amine aromatique ou un β -cétoacide dérivés, pour former le colorant azoïque ou aux pigments.

II. Matériel

II.1. Paillasse

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

II.2. Réactifs:

- Nitrite de sodium NaNO_2 (M=69g/mol)
- Hydroxyde de sodium NaOH (M=40g/mol)
- Acide chlorhydrique concentré (HCl 12 M)

II.3. Les substrats chimiques utilisés

Composés de départ	Formule	M (g/mol)	P _f (°C)	Densité g·cm ⁻³
2-Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144.18	122-123	/
Aniline	C ₆ H ₇ N	93.13	-6	1.022
4- Chloroaniline	C ₆ H ₆ NCI	127.57	72.5	1.430
4- hydroxyaniline	C ₆ H ₇ NO	109.12	-188.-190	1.130
2-chloroaniline	C ₆ H ₆ NCI	127.62	-2	1.213
2-méthylaniline	C ₇ H ₉ N	107.17	-23	1
4-Nitroaniline	C ₆ H ₆ O ₂ N ₂	138.12	146-149	1.437
Amino4-benzenesulfonamide	C ₆ H ₈ O ₂ N ₂ S	172.24	/	/
4-Méthoxy-2-nitroaniline	C ₇ H ₈ O ₃ N ₂	168.15	123-126	/

III Synthèse de Quelques Colorants Azoïques

III.1. Principe de l'expérience

On va réaliser des colorants azoïques en formant un groupement azoïque (azo) -N=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 naphtol et ses dérivés, et les amines

III.2. Protocole expérimental utilisé

III.2.a. Diazotation

Cette réaction doit s'effectuer en dessous de 5°C .on va préparer un mélange réfrigérant de glace et de sel. On dissout 0.02mole d'une amine aromatique dans une solution de 6ml

d'acide chlorhydrique concentré (12M) et 6ml 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 0.02 mole de nitrite de sodium dans 8ml d'eau glacée, puis verser lentement cette solution dans le mélange précédent. Une agitation modérée pendant 15min permet de produire la réaction de diazotation et former le sel de diazonium.

III.2.b. Copulation avec le naphтол

Dans un ballon de 250ml, on dissout 0.02mole de naphтол dans 100ml 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.

-Les produits résultants sont filtrés sous vide et lavés avec l'eau glacée puis laissés sécher à l'air libre pendant une nuit. ^[53]

III.2.c. Recristallisation

Le principe de la recristallisation est assez simple. Le solide à purifier est redissous dans un solvant approprié et autorisé à reprecipiter ou recristalliser plus lentement ce qui empêche le piégeage des impuretés dans le réseau cristallin.

Les colorants obtenus lors des deux réactions sont purifiés par la recristallisation progressive dans les solvants suivants.

	Le colorant	Le solvant recristallise
COL.1	1-phénylazo-2-naphtol	Tétrahydrofurane (THF)
COL.2	1-(4-chlorophénylazo)-2-naphtol	Méthanol
COL.3	1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol	Acétone
COL.4	1-(4-methoxy-2-nitrophénylazo)- 2-naphtol	Pentane
COL.5	1-(Amino-4-benzenesulfonamidazo)-2-naphtol	Méthanol
AZO.2	1-(4-nitroanilinazo)-aniline	Acétone

❖ Simple cristaux parfaits (pour analyse aux rayons X)

Croissance des cristaux pour la cristallographie aux rayons X peut être assez difficile. Pour une analyse aux rayons X, des monocristaux parfaits sont nécessaires. Généralement, une petite quantité (5-100 mg) de composé pur est utilisée, et les cristaux sont autorisés à se développer très lentement. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour cultiver ces cristaux parfaits:

- évaporation lente d'un seul solvant - généralement le composé est dissous dans un solvant approprié et le solvant est autorisé à s'évaporer lentement. Une fois les cristaux de la solution est saturée peuvent se former.

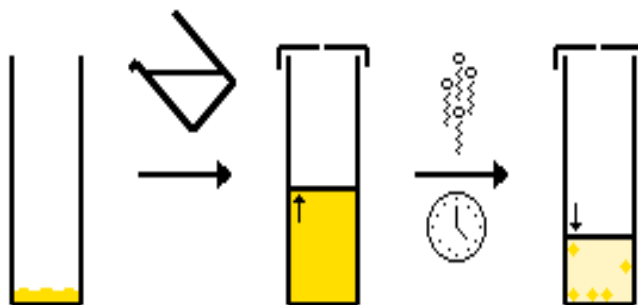
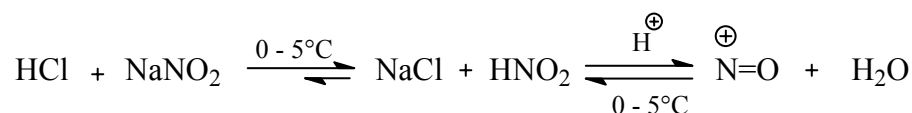


Figure 6 : méthode utilisé pour formé les cristaux

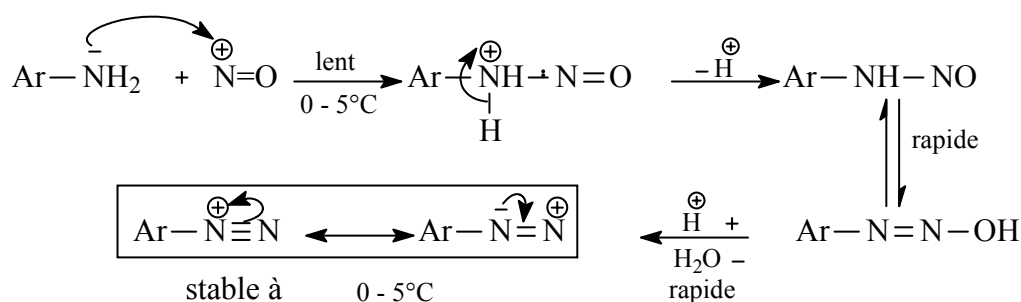
III.3. Les mécanismes des réactions

III.3.A. Diazotation

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



Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de NO⁺ sur l'amine aromatique primaire qui conduit dans un premier temps à la N-nitrosoamine, puis par réarrangement interne acido-basique (milieu acide) conduit enfin au cation diazonium aromatique correspondant: [54]



Ion diazonium

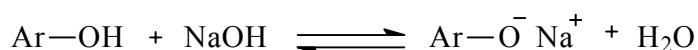
La réaction se déroule à froid dans l'intervalle de température comprise entre 0-5°C (bain de glace)

B- Copulation avec le naphthol

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

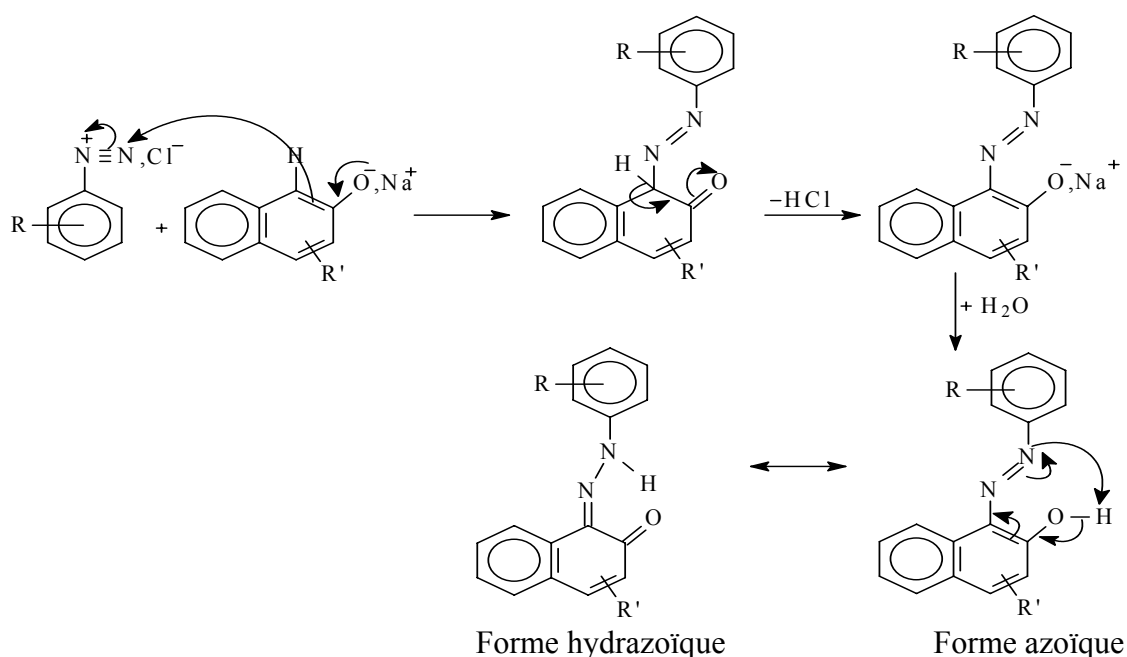
- Activation du copulant :

L'hydroxyde de sodium NaOH permet la transformation du dérivé naphthol en naphtholate de sodium: [55]



III.3.b. Copulation avec 2-naphtol:

Le schéma réactionnel général de synthèse est :



IV. Méthodes spectroscopiques et appareillage d'analyse

IV.1. Méthodes spectroscopiques

Les méthodes spectrométriques se décomposent globalement en deux grandes catégories, la spectrométrie des rayonnements qui elle-même regroupe la spectrométrie d'absorption, la spectrométrie d'émission, la spectrométrie de diffusion Raman et la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de masse.

La spectroscopie et la spectrométrie des rayonnements regroupent un ensemble de méthodes d'analyse permettant d'accéder à la composition et à la structure de la matière fondées sur l'étude des spectres fournis par l'interaction des atomes et des molécules avec divers rayonnements électromagnétiques qu'ils émettent, absorbent ou diffusent.

Selon leur énergie, les photons interagissent sélectivement avec les différents niveaux électroniques qui composent la structure électronique atomique ou moléculaire. Ce sont les électrons de cœur (proches du noyau atomique) pour les rayons X, les électrons périphériques (éloignés des noyaux et impliqués dans les liaisons chimiques) pour la lumière absorbée ou émise dans le proche ultraviolet et dans le visible. Dans le domaine des rayonnements

infrarouge, c'est le saut entre niveaux de vibration moléculaire qui intervient, le saut entre niveau de rotation des molécules pour les micro-ondes et le spin du noyau atomique pour la RMN. ^[56]

- **Domaine Infrarouge**

En spectrométrie infrarouge (IR), l'absorption résulte des phénomènes de vibration et rotation des molécules. Les spectres d'absorption infrarouge permettent donc de déterminer la nature des liaisons chimiques composant une molécule en accédant à la constante de rappel (comme un ressort remonte un poids) de la liaison et donc de confirmer des hypothèses structurales.

Lorsque le nombre d'atomes croît, le spectre devient rapidement complexe et l'interprétation devient très délicate, en particulier, pour les composés organiques. La spectrométrie d'absorption atomique est de ce point de vue plus performant car les atomes absorbent avec des raies d'absorption très fines. Des mesures précises sont donc réalisables même lorsque l'échantillon est constitué d'un assemblage complexe d'éléments chimiques. L'absorption atomique est une technique de référence pour l'analyse des éléments à l'état de traces dans une très grande variété d'échantillons, notamment biologiques. ^[56]

- **Résonance magnétique nucléaire**

Le principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) est basé sur le fait qu'un atome possède un moment magnétique, comme une charge qui tourne et agit comme un petit aimant, gouverné par la mécanique quantique, qui s'aligne dans un champ magnétique comme une boussole dans le champ terrestre. Le principe de la RMN consiste à induire et détecter la transition entre le moment magnétique nucléaire du niveau de plus basse énergie à celui de plus grande énergie par absorption d'un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde se situe dans le domaine des radiofréquences : lorsque l'énergie du photon correspond exactement à la différence d'énergie entre les deux niveaux, il y a absorption. Les noyaux dont le nombre de neutrons et de protons sont tous les deux pairs possèdent un spin nul.

Les atomes de carbone 12 et d'oxygène 16 qui sont très répandus dans la nature ont ainsi un spin nucléaire nul. Par contre, l'hydrogène ne possède qu'un seul proton et son moment magnétique nucléaire est égal à $s=1/2$: il a donc deux états énergétiques possibles correspondant aux deux orientations possibles du spin par rapport au champ magnétique. La mesure de la fréquence de résonance du champ électromagnétique qui permet le passage de l'un à l'autre des états d'énergie permet de faire l'analyse des molécules.

Cette fréquence est fixe mais les différents noyaux d'une molécule ne résonnent pas tous à la même fréquence car leur environnement magnétique est modifié par leur environnement chimique (électronique). De nombreux spectres contiennent plus de pics que la molécule ne contient de protons en raison des interactions de ceux-ci avec leurs voisins. Deux noyaux peuvent interagir au travers de la molécule, éloignés de plusieurs liaisons chimiques, c'est ce qu'on appelle le couplage entre atomes. Cette interaction donne une structure fine au spectre RMN. [56]

IV.2. Appareillage d'analyse

- Spectromètre IR.

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

- Spectromètre RMN.

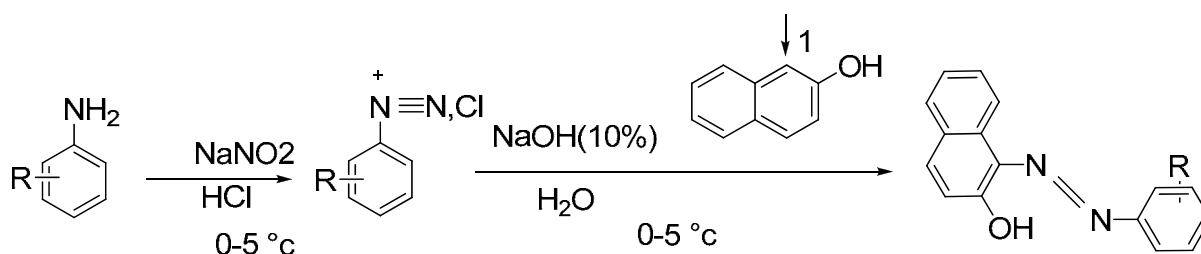
Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) à dilution infinie à haut champs (250 MHz pour RMN. ^1H et ^{13}C) sur un spectrophotomètre de type Brücker Avance DPX 250. TMS comme référence interne, déplacement chimique en ppm.

Les points de fusion ont été mesurés au banc Kofler.

V Résultats expérimentaux et l'interprétation

Colorants synthétisés par une copulation avec le 2- naphhtol:

Le 2-naphhtol couplera avec le sel de diazonium en position 1

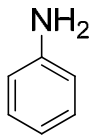
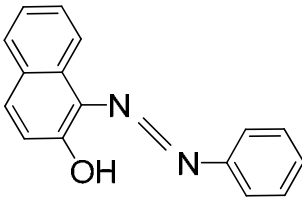
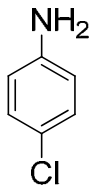
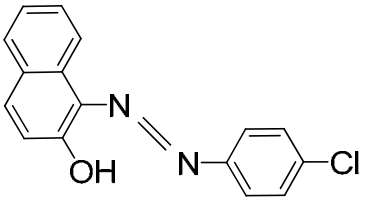


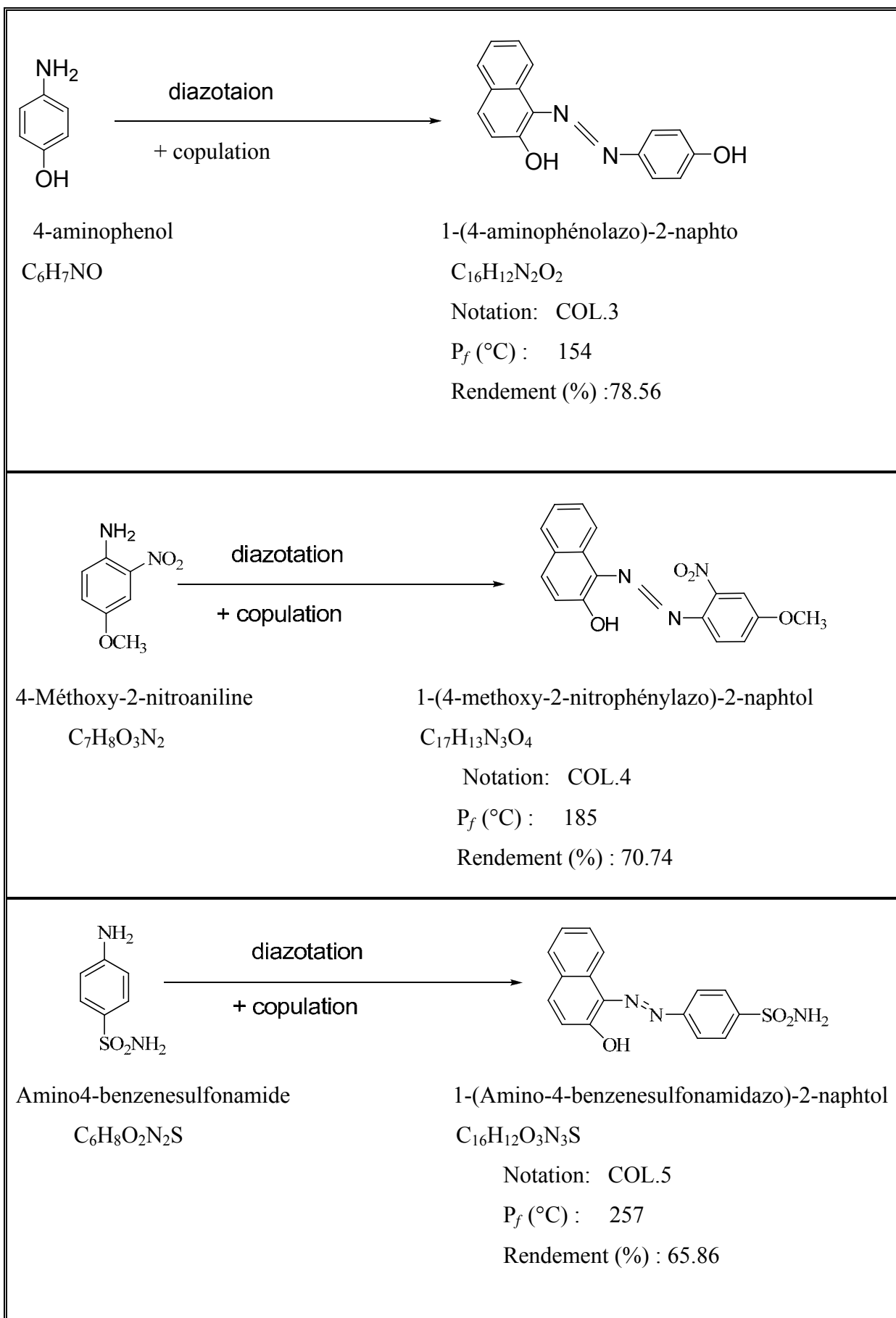
sachant que R = H , Cl , NO₂ , OCH₃ , SO₂NH₂ , OH

Résultats

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le (Tableau 6).

Tableau 6 : Colorants synthétisés

	<p>diazotation → + copulation</p>	
<p>Aniline C₆H₇N</p>		<p>1-phénylazo-2-naphtol C₁₆H₁₂N₂O Notation: COL.1 P_f (°C) : 131 Rendement (%) :88.12</p>
	<p>diazotaion → + copulation</p>	
<p>4- Chloroaniline C₆H₆NCl</p>		<p>1-(4-chlorophénylazo)-2-naphtol C₁₆H₁₁N₂OCl Notation: COL.2 P_f (°C) : 193.6 Rendement (%) :97.61</p>



V.1. L'interprétation

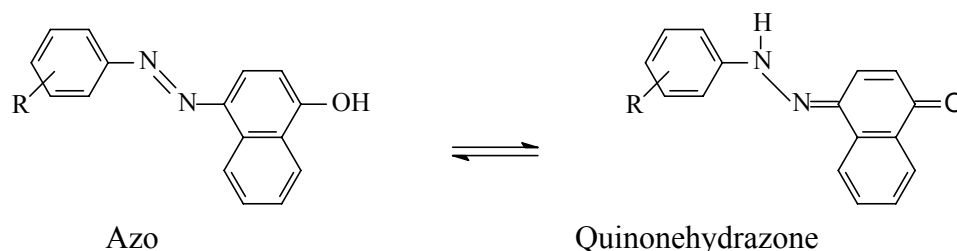
• Analyse infrarouge

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

Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques.

Le spectromètre IR des colorants synthétisés à partir d'une copulation avec le 2-naphtol et suivant la propriété tautomérie donne des bandes de vibration des groupes suivants :

- Le groupe (**C=O**) entre **1620** cm^{-1} et **1670** cm^{-1} (la conjugaison de la fonction (**C=O**) avec le cycle aromatique, réduit la bande). La fonction alcool (**O-H**), présente une bande faible vers **3600** cm^{-1} . 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 :



- Et le groupement (**N=N**) entre **1400** cm^{-1} et **1450** cm^{-1} bande de vibration de déformation.

- Les bandes de vibration aromatique (**C=C**) se situent vers **1600** cm^{-1} , et (**C-C**) entre **1475** cm^{-1} et **1500** cm^{-1} , une bande de vibration des **H aromatique** observé vers **3050** cm^{-1} .

- Le groupement (**N-H**) présente une entre **3250** cm^{-1} et **3450** cm^{-1} ,
- Une bande de vibration se situe autour de **752.2** cm^{-1} correspond au groupe (**C-Cl**) pour le colorant (**COL.2**).
- Une bande de vibration de groupement (**C-O**) se trouve à **1151.4** cm^{-1} . Et la bande de vibration de la fonction (**NO2**) apparaît entre **1523** cm^{-1} pour le colorant (**COL.4**).
- La bande de vibration de la fonction (**SO2**) se trouve à **1153.4** cm^{-1} , et la bande de vibration de la fonction (**NH2**) se trouve à **3240.2** et **3332.8** cm^{-1} pour le colorant (**COL.5**).

Tableau 7. Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels des colorants synthétisés ($\bar{\nu}$ en cm^{-1})

	C=O	C=C	C-C	C-H (Ar)	N-H	N=N	C-O	NO ₂	C-Cl	SO ₂
COL.1	1662.5	1593.1	1485.1	2927.7	3390.6	1407.9	/	/	/	/
COL.2	1620.1	1558.4	1492.8	3058.9	3448.5	1423.4	/	/	752.2	/
COL.3	1643.2	1546.8	1485.1	2923.9	3440.8	1425.3	1151.4	/	/	/
COL.4	1620.1	1600.9	1473.5	3094.8	3417.6	1417.3	1151.4	1523.7	/	/
COL.5	1620.1	1562.0	1515.9	2927.7	3452.3	1396.4	/	/	/	1153.4

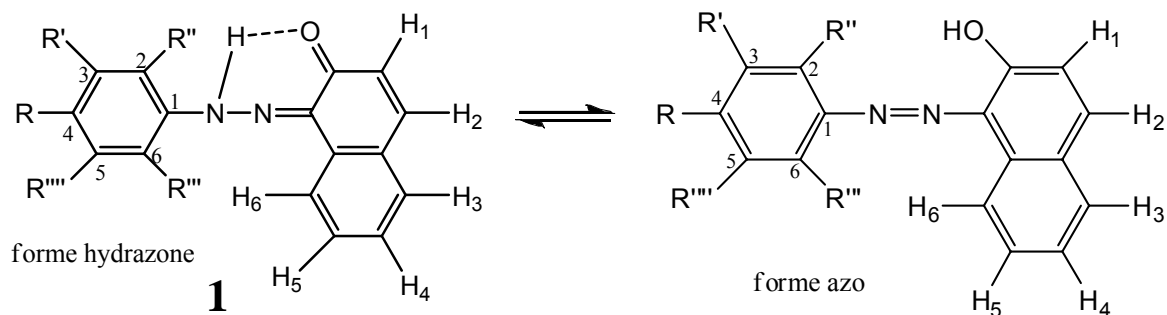
- **Analyse RMN.**

RMN ^1H et RMN ^{13}C utilisé pour identifier les groupements fonctionnels de quelques azo-composés.

- **RMN ^1H**

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

Le spectromètre RMN ^1H des colorants présents dans le CDCl_3 les signaux qui représente dans le tableau suivant :



- A. $R, R', R'', R''', R'''' = H$
 B. $R = Cl, R', R'', R''', R'''' = H$
 C. $R = OH, R', R'', R''', R'''' = H$
 D. $R = OCH_3, R'' = NO_2, R', R''', R'''' = H$

	NH	H1	H2	H2''	H3'	H4	H5''''	H6''''
1A	2.20	7.77 $J_{ortho} = 9.54$	8.50 $J_{ortho} = 9.59$	8.10 $J_{ortho} = 8.13$ $J_{meta} = 2.2$ $J_{para} = 1$	7.91 $J_{ortho} = 8.11$ $J_{meta} = 2.1$ $J_{para} = 1$	7.44 $J_{ortho} = 8.0$ $J_{meta} = 2.0$	7.91 $J_{ortho} = 8.11$ $J_{meta} = 2.1$ $J_{para} = 1$	8.10 $J_{ortho} = 8.13$ $J_{meta} = 2.2$ $J_{para} = 1$
1B	1.75	6.86 $J_{ortho} = 9.45$	8.5 $J_{ortho} = 8.30$	7.42 $J_{ortho} = 8.94$	7.66 $J_{ortho} = 8.79$ $J_{Cl} = 1.5$	/	7.66 $J_{ortho} = 8.79$ $J_{Cl} = 1.5$	7.42 $J_{ortho} = 8.94$
1C	1.75	7.00 $J_{ortho} = 8.78$	8.74 $J_{ortho} = 8.50$	7.76 $J_{ortho} = 8.81$	7.13 $J_{ortho} = 8.85$	/	7.13 $J_{ortho} = 8.85$	7.76 $J_{ortho} = 8.81$
1D	1.75	6.75 $J_{ortho} = 9.70$	8.38 $J_{ortho} = 9.20$	/	7.75 $J_{meta} = 2.90$	/	7.37 $J_{ortho} = 9.30$ $J_{meta} = 2.82$	7.44 $J_{ortho} = 6.8$

Tableau 8 : Signaux RMN 1H caractéristiques des colorants synthétisés (ppm)

- Un singulet situé autour **16 ppm** de groupe (**OH**) liaison H intramoléculaire
- Un multiplet observé à **7 - 7.75 ppm** correspondant aux **protons aromatiques** (H3, H4, H5, H6).
- Un singulet à **3.95 ppm** correspond aux protons du groupement (**O-CH₃**) Pour le composé **COL.4**

RMN ^{13}C

Dans la RMN ^{13}C , les spectres de quelques colorants azoïques donnent : un pic à **172 ppm** correspondant au groupement carbonyle (**C=O**), un pic pour le groupement (**C=N**) situé autour de **112 ppm** et un pic pour le groupement (**C-N**) observé autour de **143 ppm**, ainsi un pic autour de **125 ppm** correspondant les carbones aromatique.

Pour le (**COL.2**) il y a un pic vers **140 ppm** caractéristique au groupement (**C-Cl**).

Dans le spectre du composé (**COL.4**), on observe un pic à **56.08 ppm** pour le groupement (**O-CH₃**) et un pic correspondant au groupement fonctionnel (**C-NO₂**) se situe à **179 ppm**.

Tableau 9: Pics RMN ^{13}C caractéristiques des colorants synthétisés (ppm).

Composés	δ (ppm)							
	C=O	C=N	C-N	Ar	C-Cl	C-OH	O-CH ₃	C-NO ₂
COL.1	175.0	112.5	142.0	120.6 - 134.7	/	149.3	/	/
COL.2	171.0	119.7	143.6	121.7 - 133.3	140.1	/	/	/
COL.3	/	117.7	/	122.0 - 129.8	/	/	/	/
COL.4	173.29	107.91	142.56	119.34 - 133.55	/	/	56.08	179.17

Copulation avec les amines

Dans un ballon de 250ml, on dissout 0.02mole de l'amine dans 100ml d'eau distillé et 0.6 ml d'acide chlorhydrique concentré (12M).

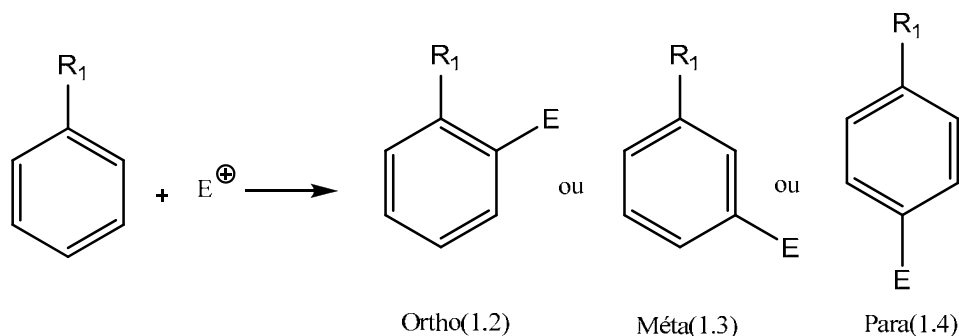
On ajoute ensuite goutte à goutte la solution de sel de diazonium. On laisse réagir pendant une heure sous agitation continue, en maintenant la température entre 0-5°C (bain de glace).

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

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

Effet d'un substituant déjà présent sur le benzène sur la réaction de substitution électrophile :

La présence d'un substituant R1 sur le benzène va avoir une influence sur la réactivité et sur la régiosélectivité vis-à-vis d'un réactif E. On peut obtenir a priori trois composés :



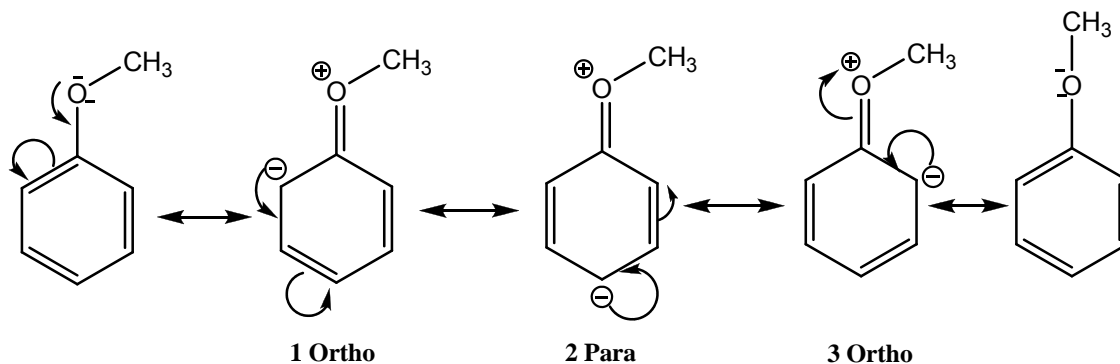
On peut se demander dans quelle mesure le substituant R1 va orienter les substitutions électrophiles ultérieures. ^[57]

Orientation de la substitution

➤ **Cas d'un substituant électrodonneur.**

Ce sont des substituants donneurs d'électron par l'effet mésomère. Il activent le cycle et rendent la deuxième substitution plus facile. Parmi ces groupements on peut citer :

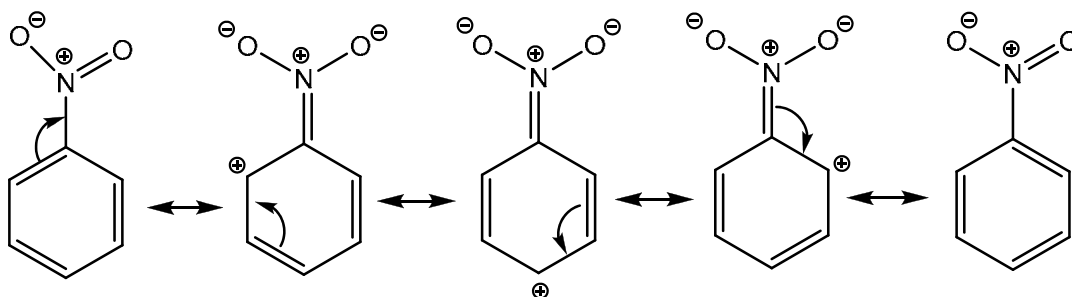
-NR₂ ; -RNH₂ ; -NH₂ ; -OH ; -OR ; NH-CO-R ; Alkyles ; halogens.... ^[58]



Avec un donneur, la substitution électrophile sera donc orientée en position *ortho* et *para*, ces sites étant chargés négativement, donc plus aptes à fixer un réactif électrophile E. Les positions *ortho* et *para* seront favorisées par rapport à la position *méta*. Entre les positions *ortho* et *para*, c'est cette dernière qui est généralement favorisée en raison, de l'encombrement stérique du substituant (OCH_3).^[59]

➤ Cas d'un substituant électroattracteur.

Les substituants attracteurs (NO_2 , CO_2R , $\text{C}\equiv\text{N}$) vont créer des charges δ^+ dans les positions *ortho* et *para*.



Un réactif électrophile E se fixera donc difficilement sur les positions *ortho* ou *para* en raison du déficit électronique de ces sites ; il se fixera par conséquent en position *méta* car cette position sera moins désactivée.^[60]

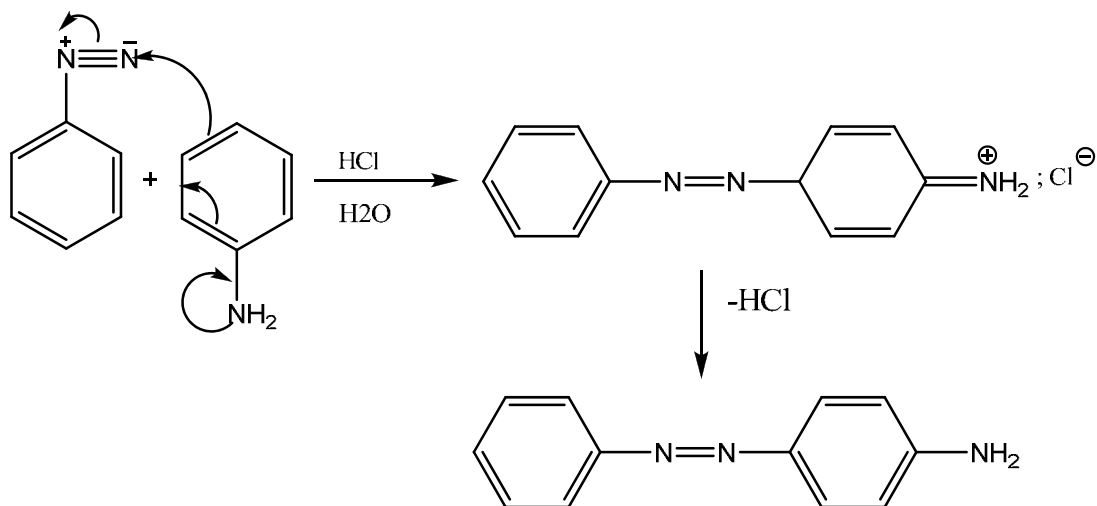
Influence du substituant sur la réactivité : activation désactivation

Les substituant donneurs par effet inductif (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ou par effet mésomère (OH , OR , $-\text{NR}_2$) vont, comme nous venons de le voir, augmenter la densité électronique sur le cycle au niveau des positions *ortho* et *para* et, par conséquent, augmenter la vitesse de réaction par rapport au benzène : on dira qu'il y a **activation du cycle benzénique**. Par contre, les

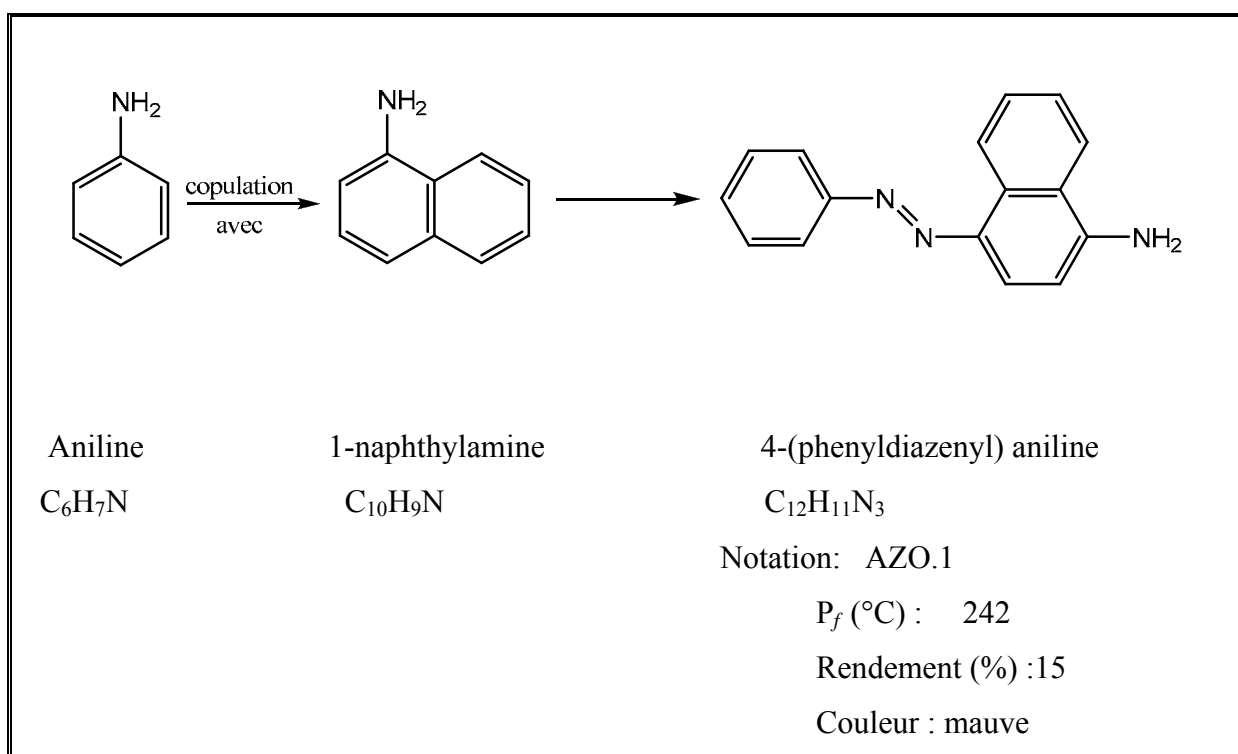
substituant attracteurs (NO_2 , $+\text{NR}_3$, CO_2R , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{SO}_3\text{H}\dots$) vont **désactiver le cycle** et la vitesse de substitution électrophile diminuera par rapport à la même réaction sur le benzène.^[61]

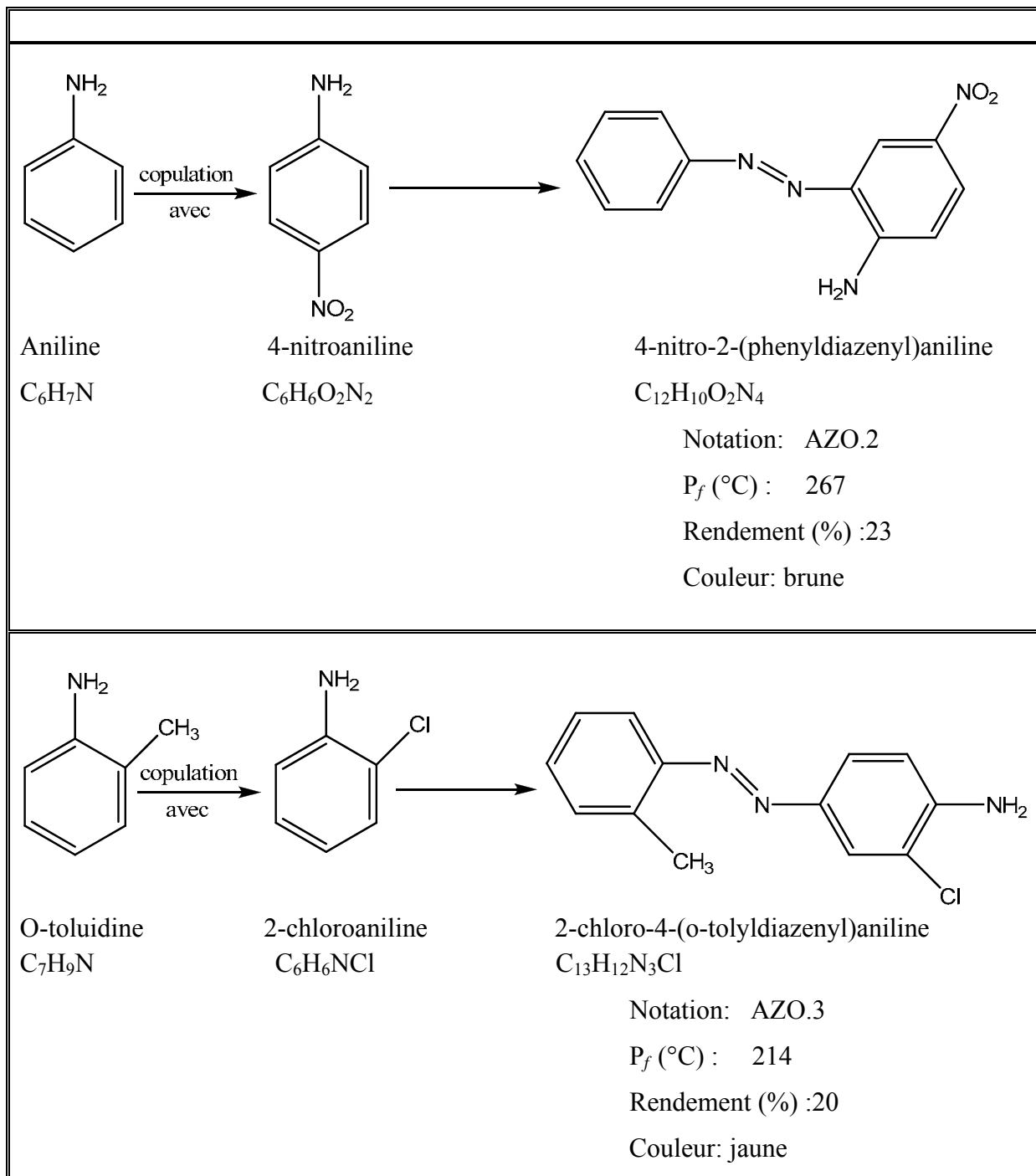
Copulation avec les amines:

Le schéma réactionnel général de synthèse est :



Résultats expérimentaux et l'interprétation





L'interprétation

On a effectué une copulation avec des amines dans un milieu acide (faiblement acide) la réaction dans ce cas a marché selon les conditions trouvés dans les articles de la bibliographie, mais a partir de l'analyse spectroscopie RMN et IR et par RX montre que nous avons obtenus le produit de départ (produit de la copulation).

- **Analyse infrarouge**

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

Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques.

Le spectromètre IR des colorants synthétisés à partir d'une copulation avec les amines donne des bandes de vibration des groupes:

- la bande de vibration de la fonction (**NH₂**) se trouve à **3400 cm⁻¹** et **3200 cm⁻¹** bande sous forme de deux pics (les amines aromatiques primaire).

- Les bandes de vibration aromatique (**C=C**) vers **1600 cm⁻¹** avec (**C-C**) entre **1475 cm⁻¹** et **1500 cm⁻¹**, avec une bande de vibration de **H aromatique** observé vers **3050 cm⁻¹**.

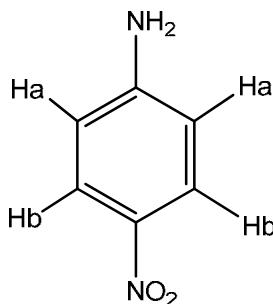
- Une bande de vibration autour de **754.1 cm⁻¹** de groupe (**C-Cl**) pour le colorant (**AZO.3**)

- Une bande de vibration de groupement, (**NO₂**) apparaît entre **1301.9 cm⁻¹** pour le colorant (**AZO.2**).

- **RMN ¹H**

Les spectres RMN ¹H à été enregistrés dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) à dilution infinie à hauts champs (250 MHz pour RMN.¹H et ¹³C) sur un spectrophotomètre de type Brücker Avence DPX 250. TMS comme référence interne, déplacement chimique en ppm...

Le spectromètre RMN ¹H des colorants présents dans le CDCl₃ les signaux suivent :



- Un singulet à **4.45** ppm de groupe (**Ar-NH₂**).
- Doublet de doublet à **6.65** ppm et **8.10** ppm correspondant à **H_a** et **H_b** respectivement, avec constante de couplage $J = 9$ Hz.

Remarques :

Le rendement de la copulation avec les amines est faible 25%.

La recristallisation est difficile.

CHAPITRE III :

Étude CRISTALLOGRAPHIQUE

Résolution structurale Par diffraction RX du 4-nitroaniline

I. Introduction:

Le phénomène de diffraction de la lumière par un réseau est bien connu. Il suffit, pour s'en convaincre, de regarder la lumière d'une lampe à travers un voilage. Pour que ce phénomène soit important, il faut que la longueur d'onde du rayonnement et le pas du réseau soient du même ordre de grandeur. La propriété caractéristique de la matière cristallisée est d'être la répétition d'un motif atomique par les translations d'un réseau triplement périodique. Elle doit donc pouvoir diffracter les rayonnements dont la longueur d'onde est de l'ordre des distances interatomiques dans la matière.

Cette expérience fondamentale a été effectuée pour la première fois en 1912 par W. Friedrich et P. Knipping sous la direction de M. Von Laue. À cette époque, la nature réticulaire des cristaux était connue mais non les valeurs des distances interatomiques, non plus que la nature exacte des rayons X, découverts par Röntgen en 1895. Friedrich, Knipping et Von Laue envoyèrent un pinceau de rayons X sur un cristal de sulfure de zinc et constatèrent la présence de taches de diffraction sur une plaque photographique placée derrière le cristal. La nature ondulatoire des rayons X était ainsi démontrée et la nature réticulaire des cristaux confirmée, il devenait possible d'évaluer les distances atomiques en fonction des valeurs des longueurs d'ondes des rayonnements diffractés. Cette expérience, qui a valu à M. Von Laue le prix Nobel en 1914, a eu une importance déterminante pour l'étude des propriétés des matériaux. ^[1]

La collection des données est réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel (CCD). ^[62]

Un diffractomètre à quatre cercles est dédié à l'étude de matériaux monocristallins. Il permet de mesurer l'intensité diffractée par les différents plans réticulaires d'un cristal. Il est constitué d'un goniomètre, dont la fonction est d'amener chaque plan en position de diffraction d'une source de rayons X fixe et d'un détecteur (ponctuel ou bidimensionnel) pouvant se déplacer dans le plan horizontal autour de l'axe vertical afin de recueillir l'intensité diffractée. ^[62]

II. Détermination et résolution 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.

La résolution structurale consiste à déterminer les coordonnées fractionnaires x,y,z de chaque atome dans la maille d'où l'on déduira les distances inter-atomiques, les angles de liaison, la géométrie ...etc. La diffraction des rayons X permet d'atteindre non seulement les dimensions de la maille, mais encore la nature des liaisons chimiques et la forme des molécules. Toutes ces informations sont d'une importance fondamentale pour l'étude des propriétés des matériaux qui dépendent soit de leur structure atomique soit des défauts de cette structure. [62]

Les intensités mesurées et corrigées du facteur Lorentz-polarisation au moyen du programme XCAD4 ont constitué la base de données nécessaire pour notre résolution structurale, qui peut se faire par deux méthodes :

- 1- méthodes directes,
- 2- méthodes de Patterson.

Ces deux méthodes peuvent être utilisées conjointement avec les séries de colorants nous avons utilisé les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS. [63] [64]

III.1. Hypothèse et affinement de structure.

Retenir une proposition d'atome ou non après application des méthodes directes ou de Patterson est une question de bon sens en fonction de ce que vous savez déjà de votre composé. [65]

C'est l'examen des distances interatomiques dans le modèle qui vous permet de l'accepter comme plausible ou non compte tenu des types d'atomes probablement présents dans votre composé. Il peut être utile de transférer les coordonnées de votre modèle dans un programme plus spécialisé en calcul de distances que SHELXS. [66]

Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes sont affinés par la méthode des moindres carrés à matrices totales (au moyen du programme SHELXL) jusqu'à leur convergence. ^[67]

La fonction minimisée est :

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

G : différence entre les F_{obs} et F_{cal} ;

F_o : facteurs de structure observés ;

F_c : facteurs de structure calculés ;

ω : facteur de pondération ;

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

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

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

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

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

L'écart type calculer est :

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

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

m : nombre de réflexions indépendantes

n : nombre de paramètres affinés

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

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

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

Fonction des différents programmes (figure 7).

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

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

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

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

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

ORTEP3 Sous Windows : illustration graphique des structures.

CIFAB : affichage des résultats en format CIF. ^[68]

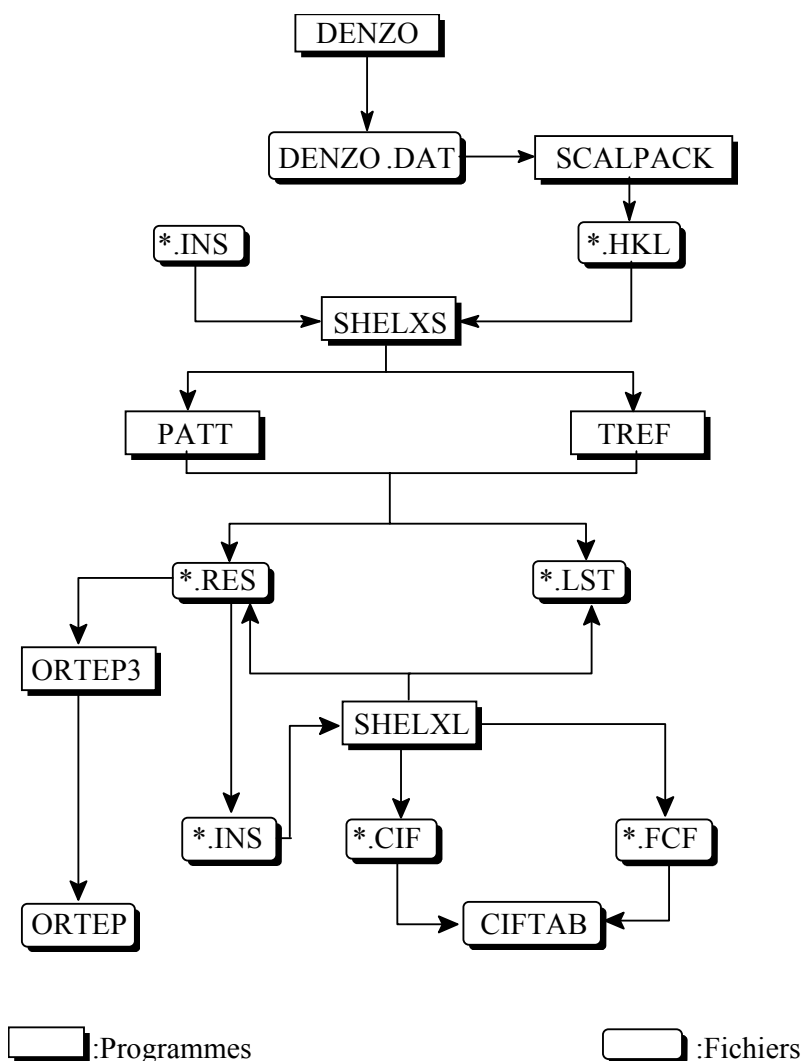


Figure 7. Fonction des différents programmes

III. Etude cristallographique du colorant $C_6H_6N_2O_2$

IV.1. Introduction

Notre composé a été préparé suivant la méthode de synthèse classique de colorant azoïque (réaction de copulation diazoïque sur le 4-Nitroaniline).

On obtient une poudre brune, qui est recristallisée dans le Acétone conduisant à des cristaux sous forme des plaquettes rectangulaires de couleur brune, stable à l'air.

L'enregistrement des intensités diffractées par le monocristal a été effectué sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel (CCD) au laboratoire L.C.S.I.M, UMR – CNRS de l'Université de Rennes grâce à la collaboration de Monsieur L. Ouahab.

IV.2. Collecte des données

Des cristaux sous forme des plaquettes rectangulaires de dimensions et de qualité convenables pour une étude cristallographique ont été choisis pour la collecte des données.

(**tableau 10**), montre les conditions de la collecte, les paramètres cristallins ainsi que certaines caractéristiques physiques.

Tableau 10 : la collecte des données.

Données cristallographiques		
Formule :	$C_6H_6N_2O_2$	
Poids moléculaire (g/mol):	138.13	
Dimension de la maille :	$a = 8.601(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 6.041(1) \text{ \AA}$	$\beta = 91.44 \text{ } 3^\circ(10)$
	$c = 12.351(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Système cristallin :	Monoclinique	
Groupe d'espace :	$P2_1/n$	
Volume (\AA^3) :	641.54	
Z : nombre de motif par maille:	4	
Densité calculée (g/cm^3) :	1.430	
Coefficient d'absorption (mm^{-1}) :	0.110	

Résolution et affinement	
Détermination:	les méthodes directes du programme SHELX S-97.
Affinement:	l'aide SHELXL-97
ωR_2 : facteurs de reliabilité pondéré :	0.1920
R_1 : facteurs de reliabilité non pondéré :	0.0691
(G.O.F) :	1.0090
Paramètres	91

IV.3. Enregistrement et traitement des intensités diffractées

La structure a été déterminée dans le groupe d'espace $P2_1/n$, l'enregistrement de 1214 intensités diffractées par le monocristal au cours de l'enregistrement se fait par la mesure périodique des intensités de trois réflexions dites standards.

L'enregistrement des intensités diffractées a été mesuré selon les conditions décrites dans le (tableau 11).

Tableau 11. Conditions d'enregistrement.

Température :	293(2) °K
Anticathode:	Molybdène
Rayonnement λ -Mo:	0.71073 (Å)
Monochromateur :	Graphite
Mode de balayage :	ω -2 θ
Limite en θ (°):	2.8 à 26.00
Limite de l'enregistrement:	-10 $\leq h \leq$ +10 -6 $\leq k \leq$ 7 -15 $\leq l \leq$ +15
Réflexions collectées:	1214

IV.4. Détermination de la structure

Les intensités de 1214 réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation à l'aide du programme SCALPACK, sont réduites en 645 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé $C_6H_6N_2O_2$, en se basant sur les méthodes directes. Les extinctions systématiques observées ont conduit au groupe d'espace $P2_1/n$.

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

A l'aide d'un programme de moindre carrés SHELXL-97, l'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope donne aux facteurs de reliabilité pondéré ωR_2 la valeur de **0.2349** et non pondéré R_1 la valeur de **0.1240**

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

$$\omega R_2 = 0.1920 \quad R_1 = 0.0691 \quad G.O.F = 1.0090$$

Afin de vérifier que tous les atomes ont été placés, un fourrier différence finale a été établie et aucun pic de densité électronique supérieur à $1e/\text{\AA}^3$ n'est apparu (**Tableau 12**).

Tableau 12. Fourier finale

	X	Y	Z	$e/\text{\AA}^3$
Q1	0.9411	0.2293	-0.1546	0.05
Q2	0.3883	-0.0095	0.4237	0.05
Q3	0.9307	0.3900	-0.0580	0.05
Q4	0.3632	0.1076	0.3875	0.05
Q5	0.5284	-0.0107	0.4593	0.05
Q6	0.2992	-0.0314	0.3544	0.05
Q7	0.4138	-0.3662	0.2971	0.05
Q8	0.9068	0.0386	-0.1822	0.05

Q9	0.8371	-0.2297	0.0369	0.05
Q10	0.7572	0.6250	-0.0458	0.05
Q11	0.9540	-0.3133	0.0443	0.05
Q12	0.3751	0.2375	0.2481	0.05
Q13	0.4106	0.0571	0.3084	0.05
Q14	0.9133	-0.0969	-0.0371	0.05
Q15	0.9140	-0.4254	0.0145	0.05
Q16	0.2732	0.1353	0.3120	0.05
Q17	0.2479	-0.2218	0.3272	0.05
Q18	0.9287	0.2123	-0.0491	0.05
Q19	0.9708	0.2824	0.0155	0.05
Q20	0.3444	0.3422	0.2820	0.05
Q21	0.8017	-0.0649	-0.1510	0.05
Q22	0.2833	-0.2774	0.4155	0.05
Q23	0.8489	0.4748	0.0158	0.05
Q24	0.5202	0.3539	0.2960	0.05
Q25	0.7641	0.0503	-0.2033	0.05

Tableau13 : Coordonnées atomiques

	x	Y	z
O1	0.7218	0.4080	-0.0536
O2	0.8651	0.1194	-0.0705
N1	0.4512	-0.1794	0.3128
N2	0.7600	0.2201	-0.0256
C1	0.5255	-0.0844	0.2298
C2	0.6479	-0.1928	0.1780
C3	0.7246	-0.0964	0.0948
C4	0.6795	0.1140	0.0607
C5	0.5578	0.2249	0.1093
C6	0.4820	0.1267	0.1923
H1	0.37644	-0.11059	0.34327
H2	0.47857	-0.30874	0.33524
H3	0.67734	-0.33366	0.20102
H4	0.80555	-0.16994	0.06154
H5	0.52841	0.36511	0.08541
H6	0.40032	0.20057	0.22451

Le **tableau 14** donne les distances entre chaque deux atome avec les écarts-types entre parenthèses

Tableau 14. Distances interatomiques (Å)

O(1) - N(2)	1.229(3)
O(2) - N(2)	1.233(4)
N(1) - C(1)	1.350(5)
N(2) - C(4)	1.437(4)
C(1) - C(2)	1.407(5)
C(1) - C(6)	1.404(4)
C(2) - C(3)	1.365(5)
C(3) - C(4)	1.391(4)
C(4) - C(5)	1.392(4)
C(5) - C(6)	1.364(5)
N(1) - H(1)	0.8600
N(1) - H(2)	0.8600
C(2) - H(3)	0.9300
C(3) - H(4)	0.9300
C(5) - H(5)	0.9300
C(6) - H(6)	0.9300

Les angles de liaisons sont présentés dans le **tableau 15** avec les écarts-types entre parenthèses

Tableau 15. Angles de liaisons (en degrés)

O1 -N2 -O2	121.5(3)
O1 -N2 -C4	119.4(2)
N2 -C4 -C3	119.8(3)
C3 -C4 -C5	121.1(3)
O2 -N2 -C4	119.1(2)
C4 -C5 -C6	119.6(3)
C1 -N1 -H1	120.00
C1 -C6 -C5	121.0(3)
C1 -N1 -H2	120.00
C1 -C2 -H2	119.00

H1 -N1 -H2	120.00
C3 -C2 -H2	119.00
N1 -C1 -C2	121.4(3)
N1 -C1 -C6	120.6(3)
C2 -C3 -H3	121.00
C4 -C3 -H3	121.00
C2 -C1 -C6	118.0(3)
C4 -C5 -H5	120.00
C1 -C2 -C3	121.7(3)
C6 -C5 -H5	120.00
C2 -C3 -C4	118.8(3)
C1 -C6 -H6	120.00
N2 -C4 -C5	119.2(2)
C5 -C6 -H6	120.00

IV.5. Description de la structure:

Le produit qu'on a obtenu est sous forme des plaquettes rectangulaires de couleur brun, cristallise dans le système monoclinique, la structure a été résolue puis affinée (R= 10%) dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec les paramètres de mailles : $a = 8.601 (1) \text{ \AA}$, $b = 6.041 \text{ \AA} (1)$, $c = 12.351 (1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.443 (10)$, $\gamma = 90^\circ$. les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans les tableaux (10-11).

Les longueurs de liaison, les distances et les angles inter-moléculaires appartenant sont donnés dans les tableaux (13-14-15).

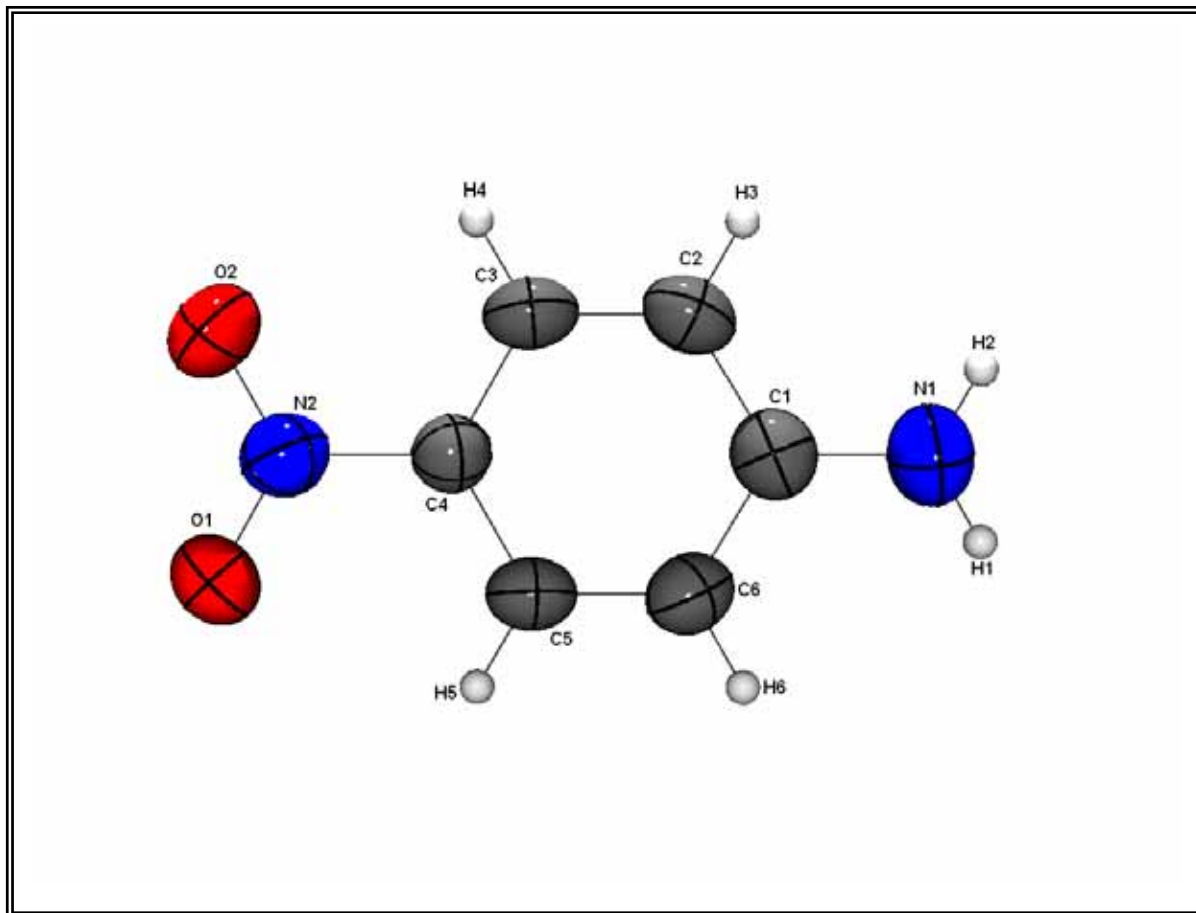


Figure 8. Vue en Perspective de la Molécule : C₆H₆N₂O₂ a l'aide du programme " OTRTEP3 "

La représentation en perspective du contenu de la maille (**figure 9**), montre la disposition dans l'espace des molécules est les éléments du symétrie du C₆H₆N₂O₂. [Les axes en vert sont des axes 2, les plans en mauve sont des plans de glissement du type n et les points noirs sont des centres d'inversions **i**].

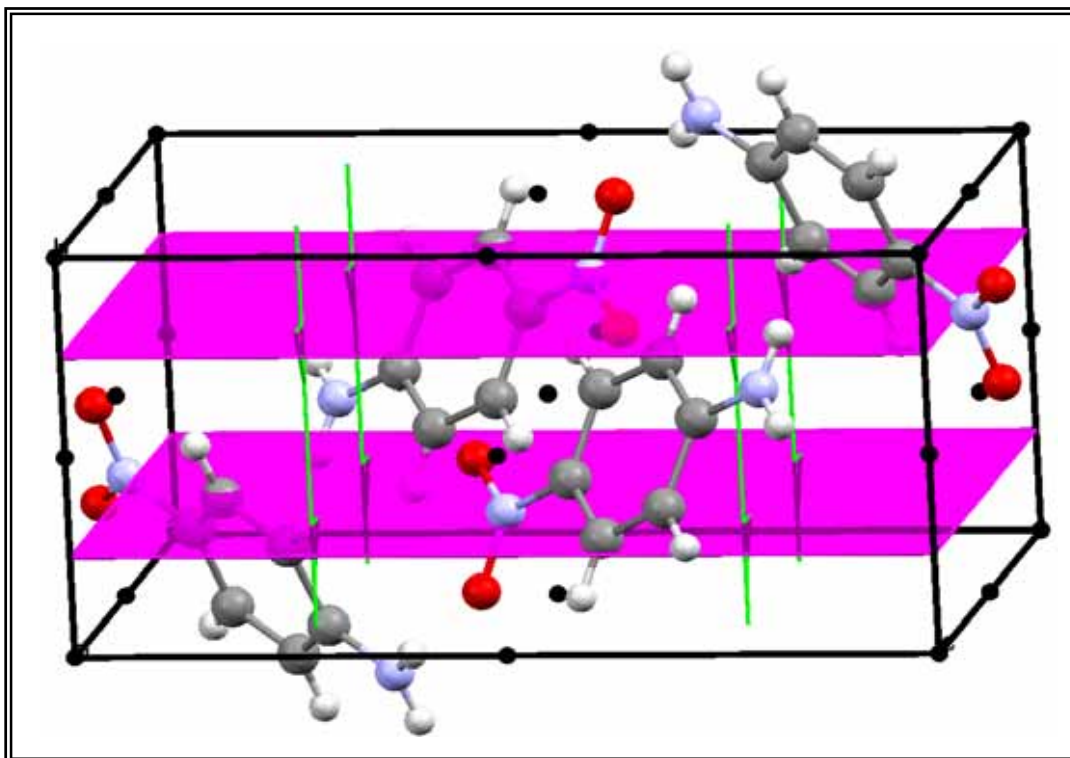


Figure 9. Vue en Perspective de la maille et les éléments du symétrie

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

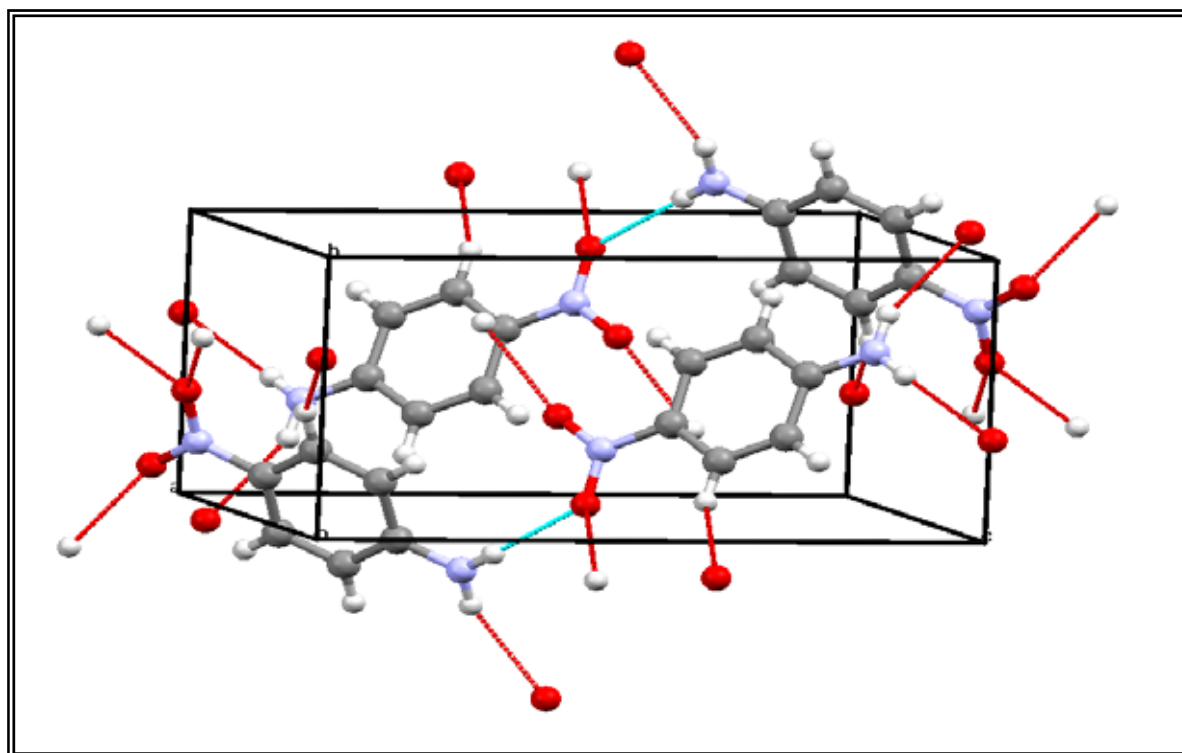


Figure 10. Vue en Perspective de la maille avec les interactions interatomiques.

Les distances des liaisons de van der Waals dans la molécule $C_6H_6N_2O_2$. Dans l'édifice cristallin présenté dans le **tableau 16**.

le tableau 16: Distance des liaisons de van der Waals dans la molécule $C_6H_6N_2O_2$

Atom1	Atom2	Symm. op.	Longueur (Å)
O1	N1	$1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$	3.077(4)
O1	C5	$1-x, 1-y, -z$	3.330(4)
O2	N1	$1/2+x, -1/2-y, -1/2+z$	3.122(4)
O2	O2	$2-x, -y, -z$	3.209(4)
O1	H1	$1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$	2.230(4)
O1	H5		2.570(4)
O1	H5	$-1+x, 2+y, z$	2.430(4)
O2	H4	$-1.5+x, 1/2-y, z$	2.850(4)
O2	H4		2.450(4)
O2	H2	$1/2+x, -1/2-y, -1/2+z$	2.430(4)
O2	H6	$1-x, -1-y, 1-z$	2.780(4)
N1	O1	$-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$	3.077(4)
N1	O2	$-1/2+x, -1/2-y, 1/2+z$	3.122(4)
C3	C5	$1-x, -y, -z$	3.542(5)
C4	C5	$1-x, -y, -z$	3.543(4)
C5	O1	$1-x, 1-y, -z$	3.070 (4)
C5	C3	$1-x, -y, -z$	3.010(4)
C5	C4	$-1/2+x, 1/2-y, z$	3.070(5)
C1	H3	$3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	3.080(4)
C2	H3	$3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	3.060(4)
C2	H5	$x, 1+y, z$	2.400(4)
C3	H3	$3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	2.230(4)
C5	H3	$2-x, -y, 2-z$	2.420(4)
H1	H6		2.430(4)
H1	O1	$-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$	3.060(4)
H2	H3		2.420(4)
H2	O2	$-1/2+x, -1/2-y, 1/2+z$	3.070(4)
H3	C5	$x, -1+y, z$	3.010(4)
H3	H2		2.420(4)
H3	C1	$3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$	2.450(4)
H3	C2	$3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$	2.850(4)
H3	C3	$3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$	2.430(4)
H4	O2		2.450(4)
H4	O2	$2-x, -y, -z$	2.850(4)
H5	O1	$-1+x, y, -1+z$	2.450(4)

H5	C2	$x, 1+y, z$	3.070(4)
H5	O1	$1-x, 1-y, -z$	2.570(5)
H6	H1		2.400(4)
H6	O2	$-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$	2.780(4)

IV.5.1. Les liaisons hydrogène observées

La liaison hydrogène est la plus intense des forces intermoléculaires : en effet, l'atome d'hydrogène étant très petit, il peut s'approcher tout près d'une autre molécule. Elle résulte d'une interaction entre : un atome d'hydrogène H lié à un atome électronégatif A et un atome électronégatif B porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons π polarisables ^[69]

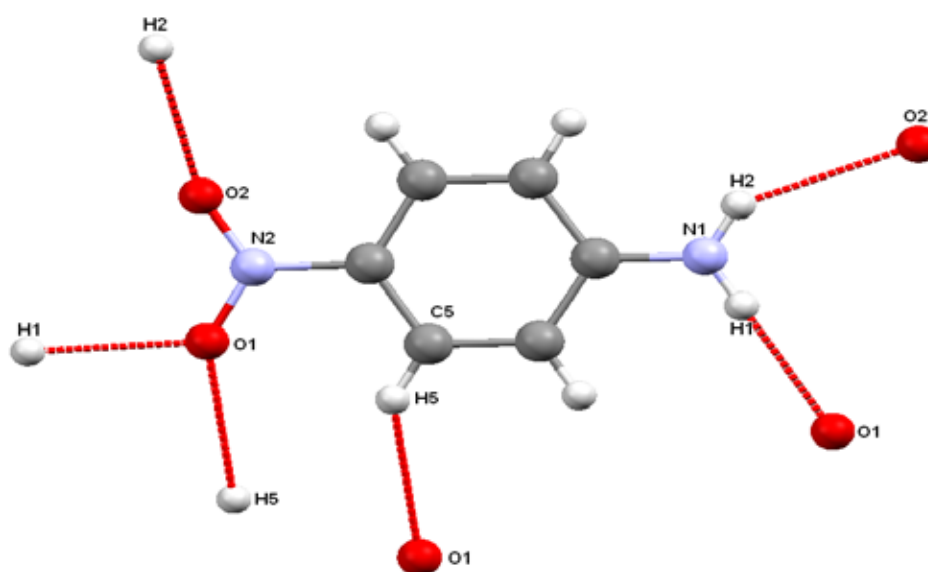
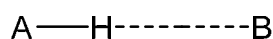


Figure 11: Liaisons hydrogène observées dans la molécule

Cette structure présente un groupement donneur (NH_2) et un groupement accepteur (O).

On observe deux types de liaisons hydrogènes suivant les interactions intermoléculaires, L'atome O1 participe à deux liaisons hydrogène en tant qu'accepteur (NH_2) et C-H (Ar) ; L'atome O2 participe à une seule liaison hydrogène en tant qu'accepteur (NH_2).

D—H	----A	D—H (Å)	H---A (Å)	D----A (Å)	angle °	Codes de symétrie
N1---H1	O1	0.8600	2.2300	3.077(4)	168.00	-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
N1---H2	O2	0.8600	2.4300	3.122(4)	138.00	-1/2+x, -1/2-y, 1/2+z
C5---H5	O1	0.9300	2.5700	3.330(4)	139.00	1-x,1-y,-z

Tableau 17: Liaisons hydrogène de la molécule

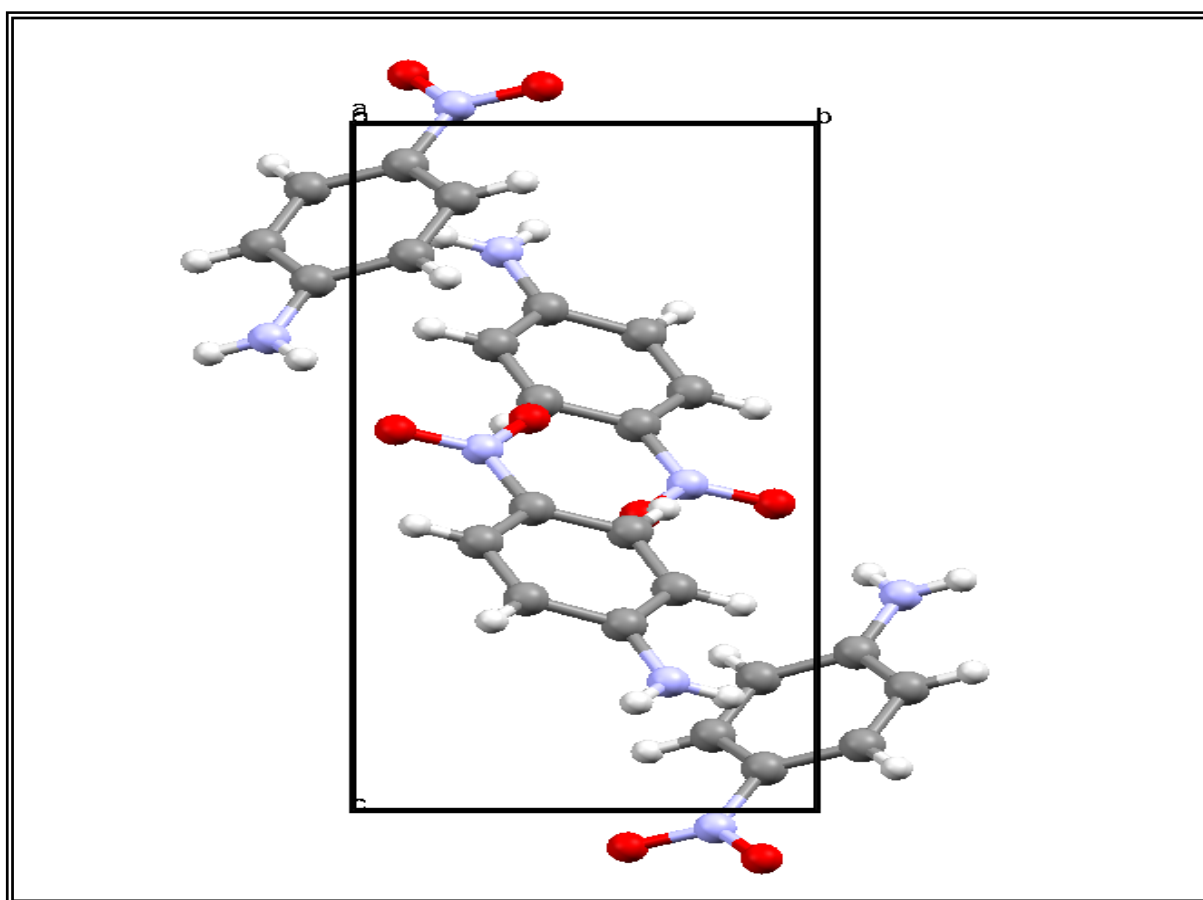


Figure 12. Projection de la structure sur le plan (bc).

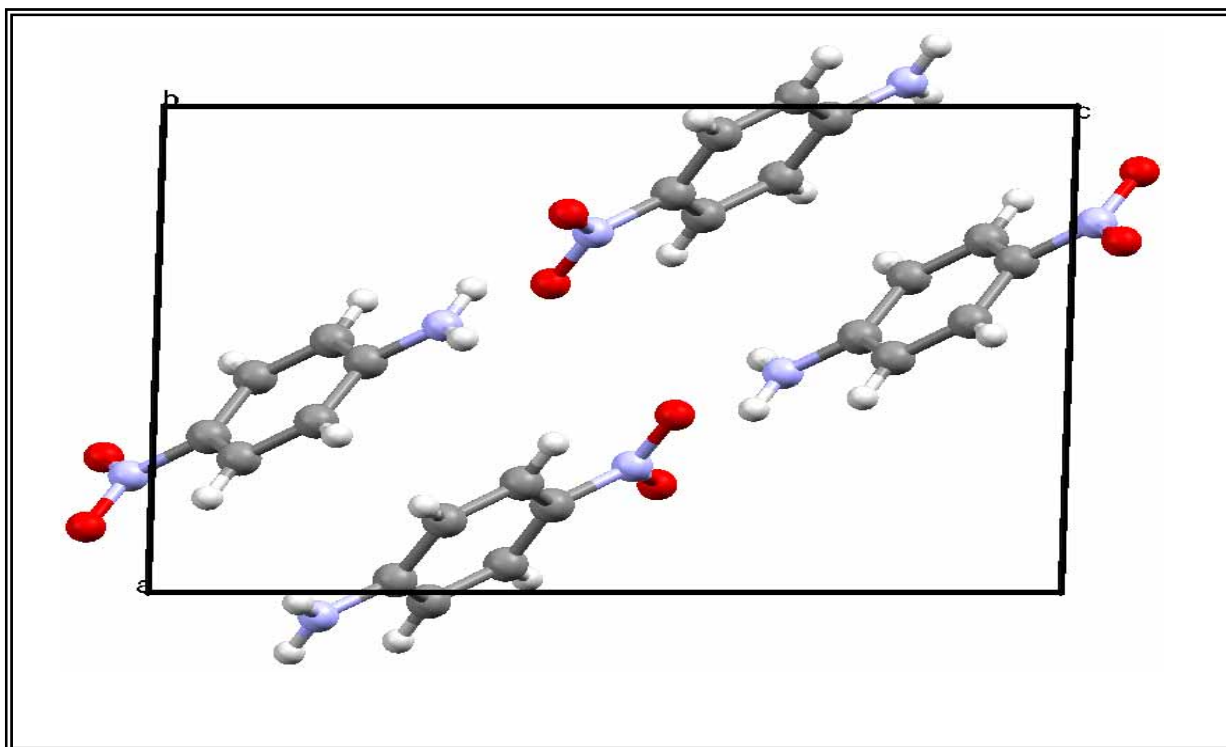


Figure 13. Projection de la structure sur le plan (ac).

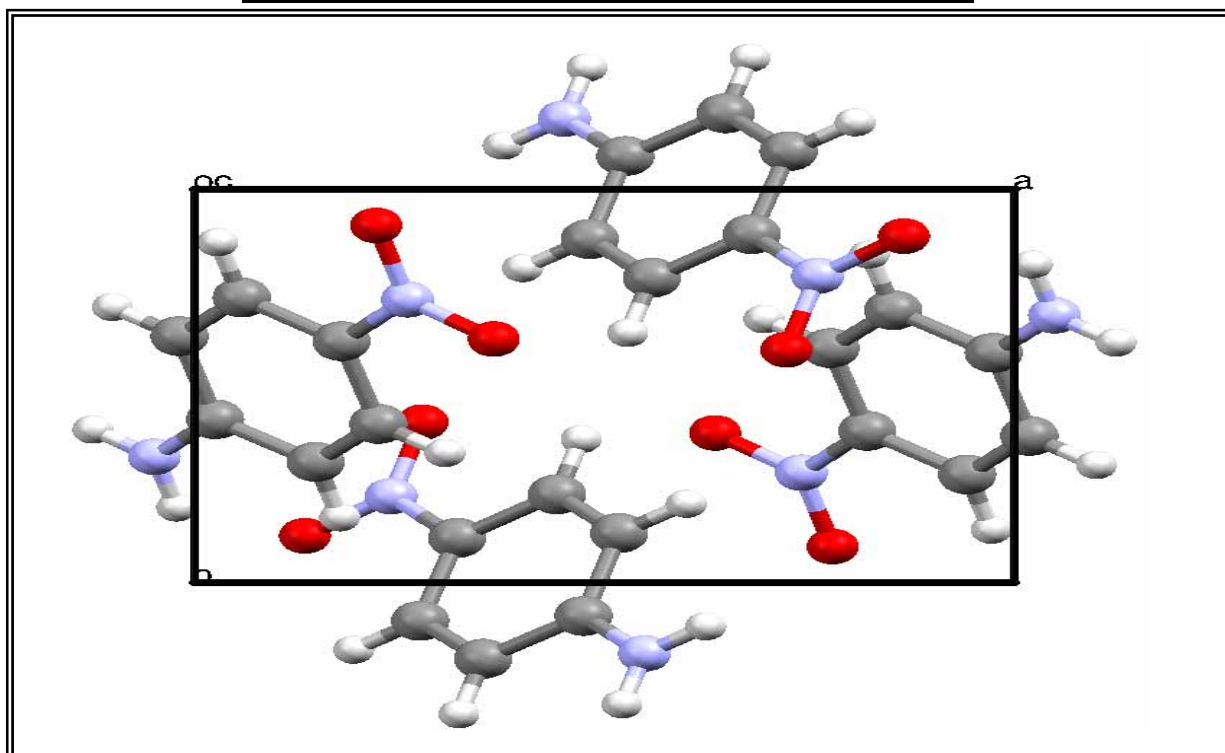


Figure 14. Projection de la structure sur le plan (ab).

IV.6. Description de la structure et discussion

Une étude cristallographique a été faite par diffraction des rayons X sur un monocristal $C_6H_6N_2O_2$ montre que La structure moléculaire analysée correspondante au cycle aromatique para substituant (position -1,4- substituant).

* le cycle benzénique

Les distances C-C au sein du cycle benzénique varient autour d'une valeur moyenne de 1.385 Å, et les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120°.

Il y a quatre liaisons C-C « simples » avec une longueur de valeur moyenne de 1.400 Å qui sont : [C(1)-C(2), C(3)-C(4), C(4)-C(5), C(1)-C(6)].

Liaison 1	C3 - C4	1.404 Å
Liaison 2	C1 - C2	1.407 Å
Liaison 3	C4 - C5	1.392 Å
Liaison 4	C1 - C6	1.393 Å

Tableau 18: distance des carbones de cycle aromatique

Et deux liaisons de type C=C avec une longueur de valeur moyenne de 1.364 Å qui sont [C(2)-C(3), C(5)-C(6)].

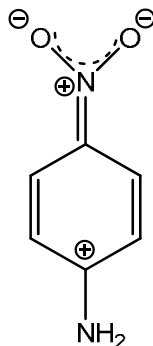
Liaison 1	C(2) - C(3)	1.365 Å
Liaison 2	C(5) - C(6)	1.364 Å

Pour la liaison N(1)-C(1) [1.437Å] qui corresponde à une simple liaison.

La distance N(2)-C(4) [1.350Å], correspondant à une double liaison, elle est légèrement plus courte qu'une liaison simple, Ceci est probablement dû à la résonance entre le doublet libre de l'azote avec le cycle et les deux doublets libres des oxygènes. et on peu dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaison simples.

La liaison N(2) – O(1) [1.229 Å] et N(2) – O(2) [1.233 Å] presque les même qui confirment la résonance entre les doublets libres de l'azote avec le cycle et les deux doublets des oxygènes.

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



IV. Conclusion

La résolution DRX de notre structure recristallisée dans acétone montre un monomère de formule $C_6H_6N_2O_2$ qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$, du système monoclinique avec les paramètres : $a = 8.601 \text{ \AA}$, $b = 6.041 \text{ \AA}$, $c = 12.351 \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 91.443^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$; Z (nombre de motif par maille) = 4.

Conclusion générale

Conclusion générale.

Le travail présenté dans ce document s'appuie sur la synthèse de quelques colorants azoïques et l'étude de ses caractérisations spectroscopiques avec une détermination structurale d'un dérivé d'azoaniline.

En premier lieu nous avons tiré parti d'une étude bibliographique qui s'articule autour les colorants : historique, généralités, classification et application ensuite nous avons présenté les propriétés physico-chimiques des colorants azoïques et leur obtention en utilisant la réaction de diazotation, suivie d'une copulation diazoïque.

Ensuite, nous sommes intéressés aux réactions de synthèse de dérivés d'azoaniline et d'azonaphtols axées sur la méthode de diazotation-copulation diazoïque. Cinq dérivés ont été obtenus.

Une étude caractéristique des structures obtenues était effectuée par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN¹³C, RMN¹H,

L'étude spectroscopique de ces colorants nous a poussé à procéder à une étude cristallographique pour déterminer leur structure.

Une seule structure obtenue en l'occurrence la 4-nitroaniline a été choisie dans son état monocristallin pour réaliser une détermination structurale commentée par diffraction RX, en utilisant le SHELX.

La résolution structurale a montré que: La 4-Nitroaniline cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P2₁/n, avec les paramètres:

$a = 8.601(1) \text{ \AA}$, $b = 6.041(1) \text{ \AA}$, $c = 12.351(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 91.441^\circ(10)$, $\gamma = 90.00^\circ$;
Z= 4.

On a aussi démontré que l'équilibre entre la forme azo et hydrazo est déplacé vers la forme hydrazo, et qui est confirmé par la simple liaison entre les deux atomes d'azote, la double liaison C=O et la liaison N-H.

Annexe 1

Donnés cristallographiques

Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: 5-import in P 21/n

Crystal Data

Formula	C6 H6 N2 O2
Formula Weight	138.13
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/n (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	8.601(1) 6.041(1) 12.351(1)
alpha, beta, gamma [deg]	90 91.443(10) 90
V [Ang**3]	641.54(14)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.430
Mu(MoKa) [/mm]	0.110
F(000)	288

Data Collection

Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073

Tableau 2 - **coordonnées atomiques**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
O001	0.7218(3)	0.4080(4)	-0.0536(2)	0.0826(11)
O2	0.8651(3)	0.1194(4)	-0.0705(2)	0.0856(11)
N1	0.4512(4)	-0.1794(5)	0.3128(3)	0.0827(12)
N2	0.7600(3)	0.2201(4)	-0.0256(2)	0.0609(10)
C1	0.5255(4)	-0.0844(5)	0.2298(3)	0.0566(11)
C2	0.6479(4)	-0.1928(5)	0.1780(3)	0.0571(11)
C3	0.7246(4)	-0.0964(4)	0.0948(3)	0.0552(11)
C4	0.6795(3)	0.1140(4)	0.0607(2)	0.0489(10)
C5	0.5578(3)	0.2249(5)	0.1093(3)	0.0525(10)
C6	0.4820(4)	0.1267(5)	0.1923(3)	0.0581(11)

Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: 5-import in P 21/n

Crystal Data

Formula	C6 H6 N2 O2
Formula Weight	138.13
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/n (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	8.601(1) 6.041(1) 12.351(1)
alpha, beta, gamma [deg]	90 91.443(10) 90
V [Ang**3]	641.54(14)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.430
Mu(MoKa) [/mm]	0.110
F(000)	288

Data Collection

Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073

Tableau 2 - **coordonnées atomiques**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
O001	0.7218(3)	0.4080(4)	-0.0536(2)	0.0826(11)
O2	0.8651(3)	0.1194(4)	-0.0705(2)	0.0856(11)
N1	0.4512(4)	-0.1794(5)	0.3128(3)	0.0827(12)
N2	0.7600(3)	0.2201(4)	-0.0256(2)	0.0609(10)
C1	0.5255(4)	-0.0844(5)	0.2298(3)	0.0566(11)
C2	0.6479(4)	-0.1928(5)	0.1780(3)	0.0571(11)
C3	0.7246(4)	-0.0964(4)	0.0948(3)	0.0552(11)
C4	0.6795(3)	0.1140(4)	0.0607(2)	0.0489(10)
C5	0.5578(3)	0.2249(5)	0.1093(3)	0.0525(10)
C6	0.4820(4)	0.1267(5)	0.1923(3)	0.0581(11)

Tableau 3 - **coordonnées atomiques**

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
H1A	0.37644	-0.11059	0.34327	0.0992
H1B	0.47857	-0.30874	0.33524	0.0992
H2	0.67734	-0.33366	0.20102	0.0684
H3	0.80555	-0.16994	0.06154	0.0660
H5	0.52841	0.36511	0.08541	0.0631
H6	0.40032	0.20057	0.22451	0.0695

Tableau 4 - **(An)isotropic Displacement Parameters for: 5-import in P 21/n**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O001	0.093(2)	0.0650(15)	0.091(2)	0.0232(12)	0.0253(16)	0.0153(12)
O2	0.0860(19)	0.0902(18)	0.082(2)	0.0071(13)	0.0330(16)	0.0209(15)
N1	0.084(2)	0.081(2)	0.084(2)	0.0195(16)	0.0192(19)	0.0010(16)
N2	0.0607(18)	0.0615(16)	0.0606(19)	-0.0030(12)	0.0040(14)	0.0055(13)
C1	0.057(2)	0.0575(18)	0.055(2)	0.0007(14)	-0.0026(16)	-0.0045(14)
C2	0.065(2)	0.0448(15)	0.061(2)	-0.0018(13)	-0.0063(17)	0.0031(14)
C3	0.0551(19)	0.0494(16)	0.061(2)	-0.0096(14)	-0.0007(16)	0.0095(13)
C4	0.0506(19)	0.0480(15)	0.0480(18)	-0.0020(12)	0.0024(14)	-0.0006(12)
C5	0.0532(19)	0.0471(15)	0.057(2)	-0.0050(13)	-0.0011(15)	0.0086(13)
C6	0.054(2)	0.0623(19)	0.058(2)	-0.0039(14)	0.0034(16)	0.0073(14)

Tableau 5 - Les Distances interatomiques (Å) for: 5-import in P 21/n

O1	-N2	1.229(3)	C2	-C3	1.365(5)
O2	-N2	1.233(4)	C3	-C4	1.391(4)
N1	-C1	1.350(5)	C4	-C5	1.392(4)
N2	-C4	1.437(4)	C5	-C6	1.364(5)
N1	-H1B	0.8600	C2	-H2	0.9300
N1	-H1A	0.8600	C3	-H3	0.9300
C1	-C6	1.404(4)	C5	-H5	0.9300
C1	-C2	1.407(5)	C6	-H6	0.9300

Tableau 6 - Les angles de liaisons (en degrés) for: 5-import in P 21/n

O001	-N2	-O2	121.5(3)	N2	-C4	-C3	119.8(3)
O001	-N2	-C4	119.4(2)	C3	-C4	-C5	121.1(3)
O2	-N2	-C4	119.1(2)	C4	-C5	-C6	119.6(3)
C1	-N1	-H1A	120.00	C1	-C6	-C5	121.0(3)
C1	-N1	-H1B	120.00	C1	-C2	-H2	119.00
H1A	-N1	-H1B	120.00	C3	-C2	-H2	119.00
N1	-C1	-C2	121.4(3)	C2	-C3	-H3	121.00
N1	-C1	-C6	120.6(3)	C4	-C3	-H3	121.00
C2	-C1	-C6	118.0(3)	C4	-C5	-H5	120.00
C1	-C2	-C3	121.7(3)	C6	-C5	-H5	120.00
C2	-C3	-C4	118.8(3)	C1	-C6	-H6	120.00
N2	-C4	-C5	119.2(2)	C5	-C6	-H6	120.00

Tableau S7 - **Torsion Angles (Degrees) for: 5-import in P 21/n**

O1	-N2	-C4	-C3	-178.4(3)
O1	-N2	-C4	-C5	1.3(4)
O2	-N2	-C4	-C3	2.3(4)
O2	-N2	-C4	-C5	-178.1(3)
N1	-C1	-C2	-C3	-179.3(3)
C6	-C1	-C2	-C3	1.0(5)
N1	-C1	-C6	-C5	179.2(3)
C2	-C1	-C6	-C5	-1.0(5)
C1	-C2	-C3	-C4	-0.2(5)
C2	-C3	-C4	-N2	179.1(3)
C2	-C3	-C4	-C5	-0.5(5)
N2	-C4	-C5	-C6	-179.1(3)
C3	-C4	-C5	-C6	0.5(5)
C4	-C5	-C6	-C1	0.3(5)

Tableau 8 - **Contact Distances(Angstrom) for: 5-import in P 21/n**

O1	.N1_b	3.077(4)	C2	.H5_h	3.0700
O1	.C5_a	3.330(4)	C3	.H2_g	3.0800
O2	.N1_d	3.122(4)	C5	.H2_j	3.0600
O2	.O2_c	3.209(4)	H1A	.H6	2.4000
O1	.H1A_b	2.2300	H1A	.O1_e	2.2300
O1	.H5_a	2.5700	H1B	.H2	2.4200
O1	.H5	2.4300	H1B	.O2_f	2.4300
O2	.H3_c	2.8500	H2	.C5_h	3.0600
O2	.H3	2.4500	H2	.H1B	2.4200
O2	.H1B_d	2.4300	H2	.C1_k	3.0700
O2	.H6_b	2.7800	H2	.C2_k	3.0100
N1	.O1_e	3.077(4)	H2	.C3_k	3.0800
N1	.O2_f	3.122(4)	H3	.O2	2.4500
C3	.C5_i	3.542(5)	H3	.O2_c	2.8500

C4	.C5_i	3.543(4)	H5	.O1	2.4300
C5	.O1_a	3.330(4)	H5	.C2_j	3.0700
C5	.C3_i	3.542(5)	H5	.O1_a	2.5700
C5	.C4_i	3.543(4)	H6	.H1A	2.4000
C1	.H2_g	3.0700	H6	.O2_e	2.7800
C2	.H2_g	3.0100			

Tableau 9 - **Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: 5-import in P 21/n**

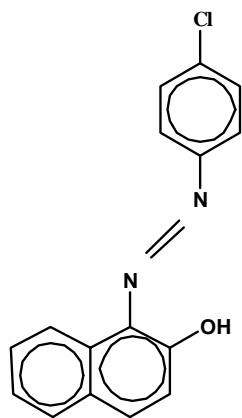
N1	-- H1A .. O1	0.8600	2.2300	3.077(4)	168.00	4_455
N1	-- H1B .. O2	0.8600	2.4300	3.122(4)	138.00	4_445
C5	-- H5 .. O1	0.9300	2.5700	3.330(4)	139.00	3_665

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

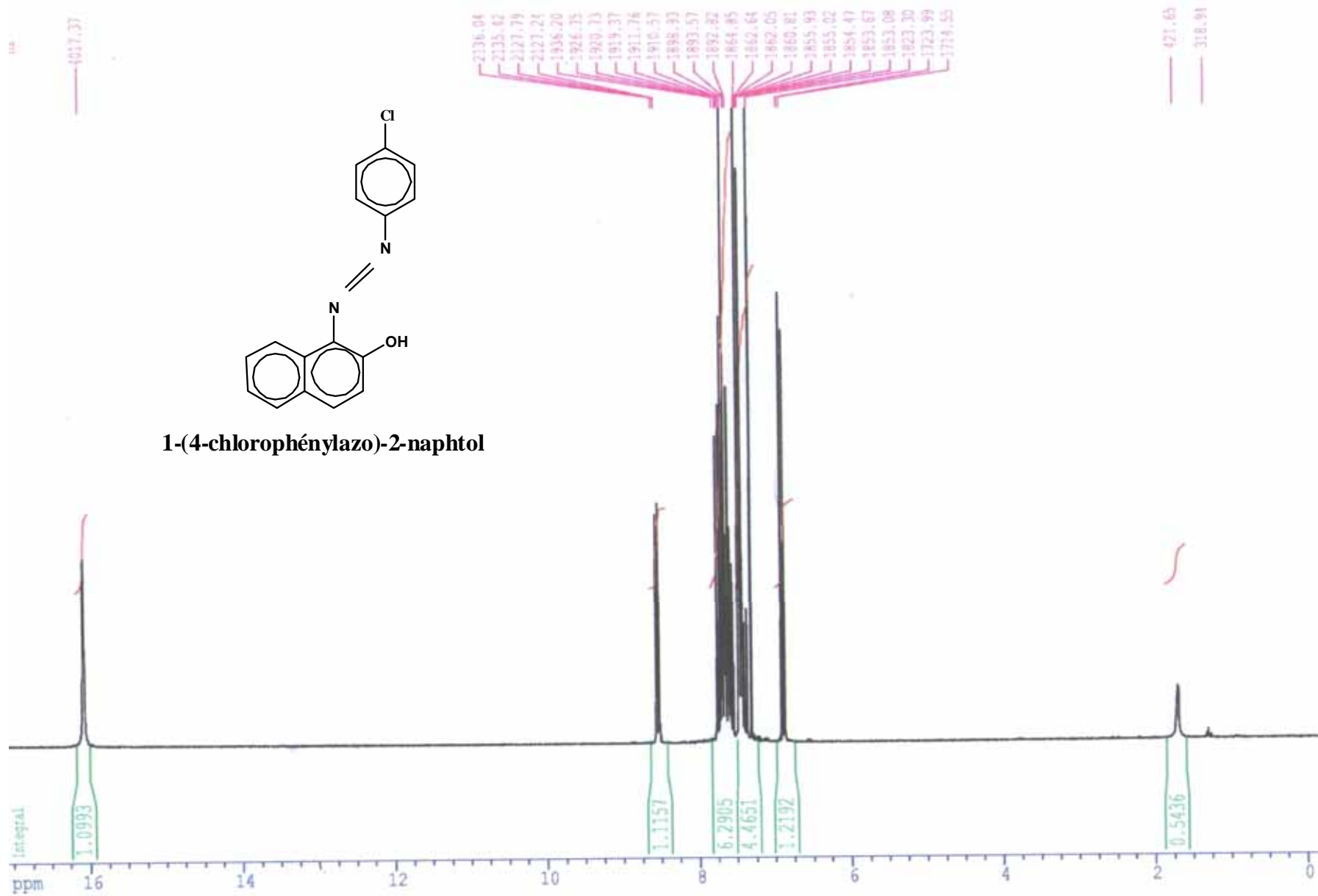
a = [3665.00] = 1-x,1-y,-z
b = [4554.00] = 1/2+x,1/2-y,-1/2+z
c = [3755.00] = 2-x,-y,-z
d = [4544.00] = 1/2+x,-1/2-y,-1/2+z
e = [4455.00] = -1/2+x,1/2-y,1/2+z
f = [4445.00] = -1/2+x,-1/2-y,1/2+z
g = [2655.00] = 3/2-x,1/2+y,1/2-z
h = [1545.00] = x,-1+y,z
i = [3655.00] = 1-x,-y,-z
j = [1565.00] = x,1+y,z
k = [2645.00] = 3/2-x,-1/2+y,1/2-z

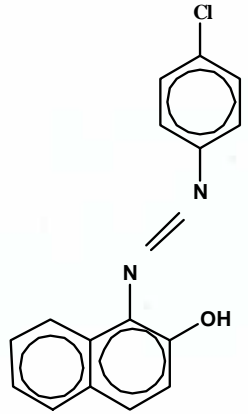
Annexe 2

Spectres RMN

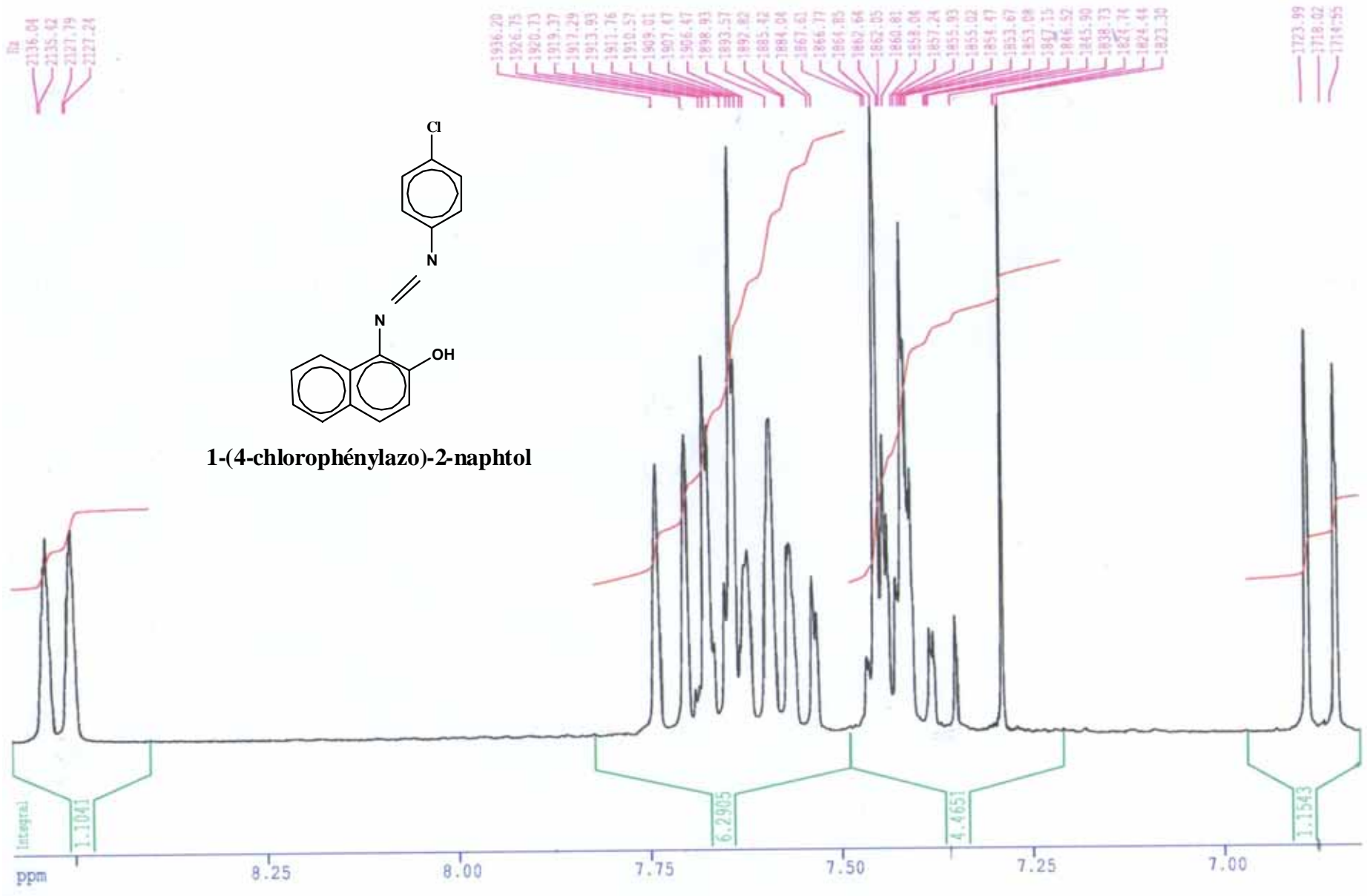


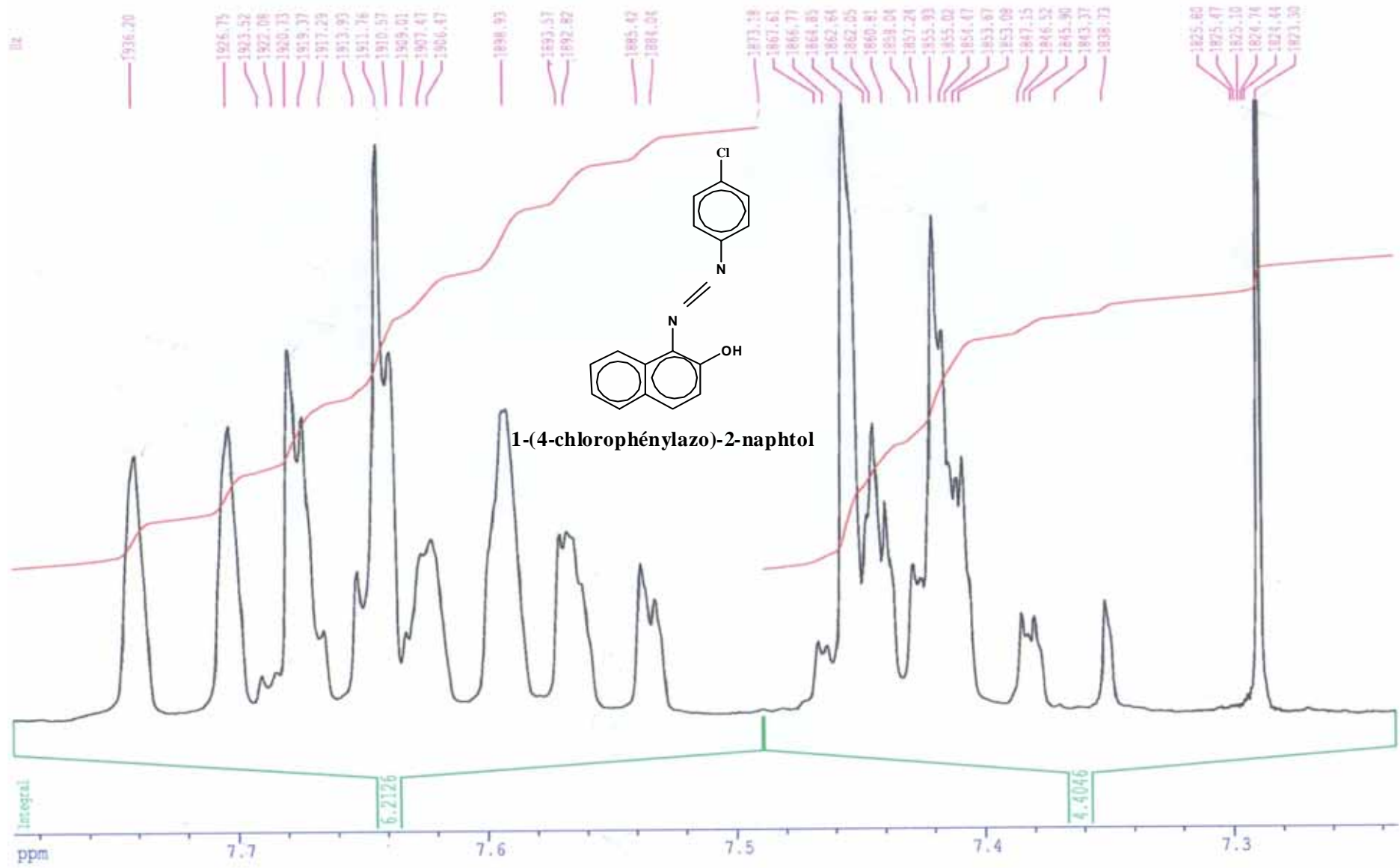
1-(4-chlorophénylazo)-2-naphtol

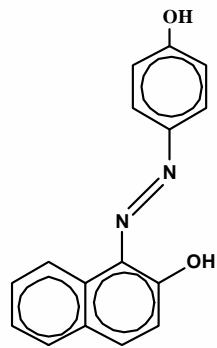




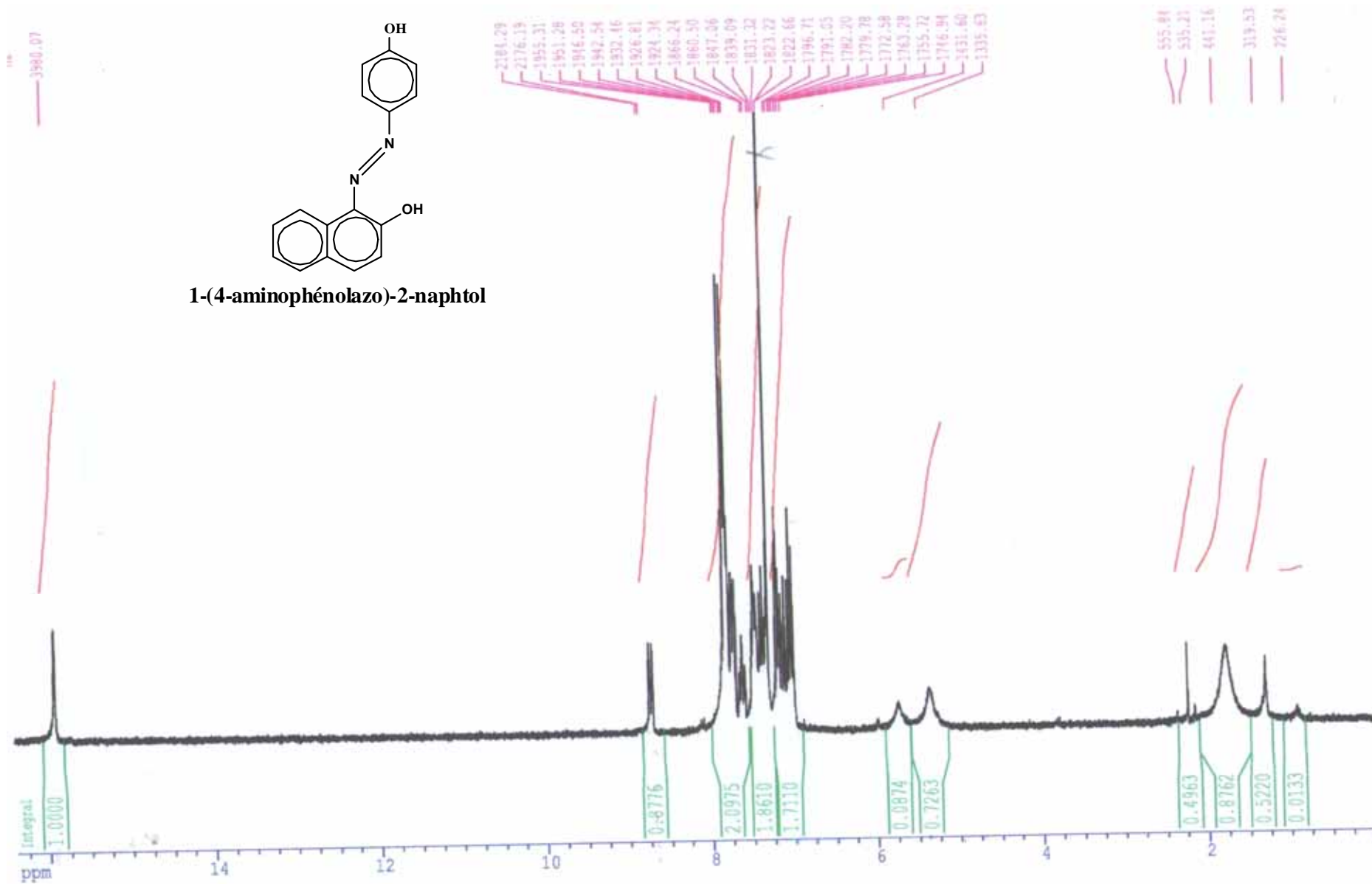
1-(4-chlorophénylazo)-2-naphtol



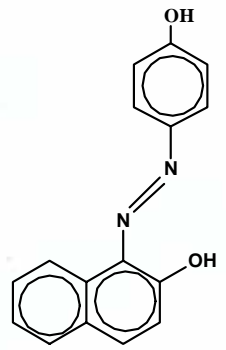




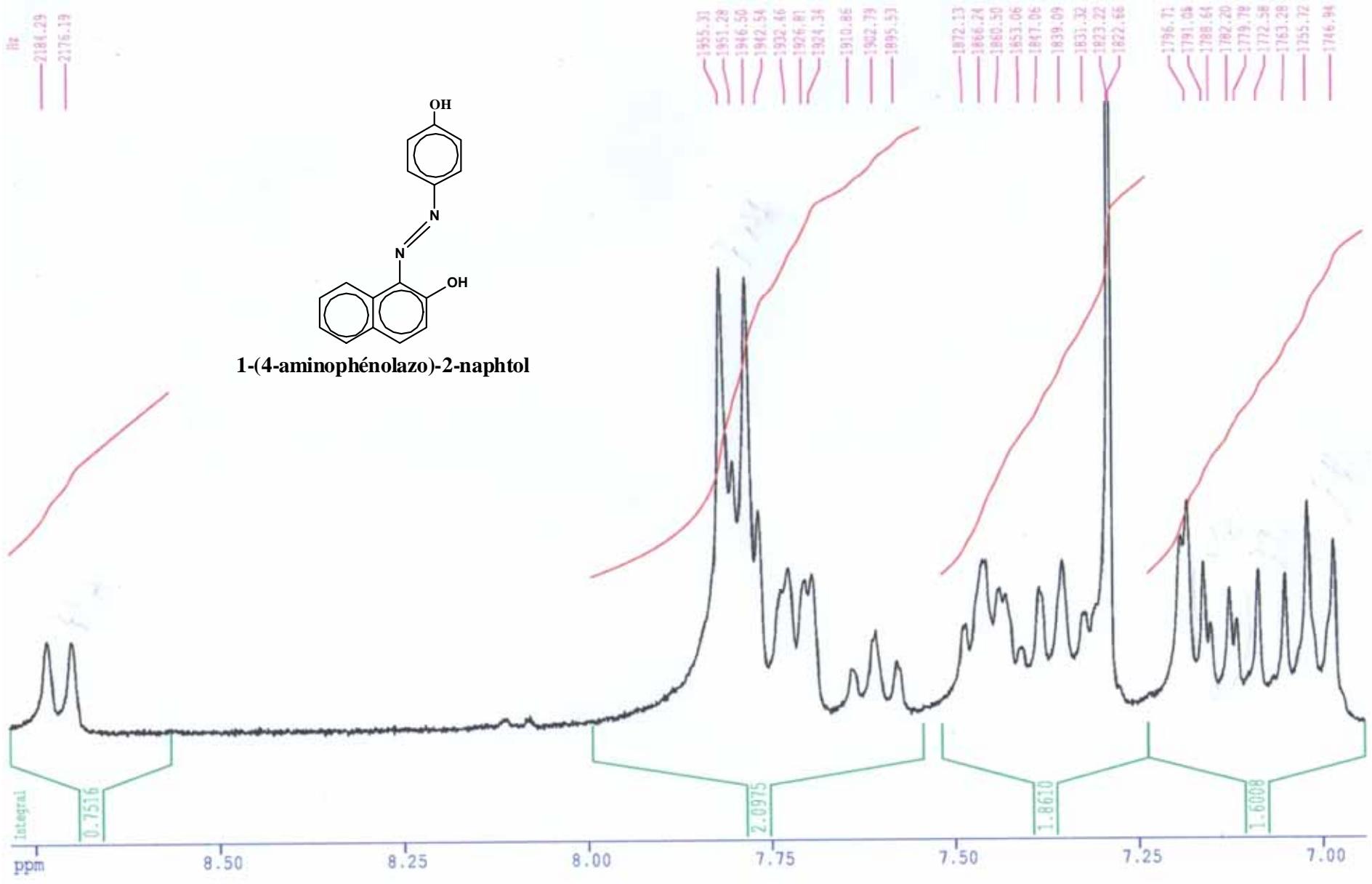
1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol

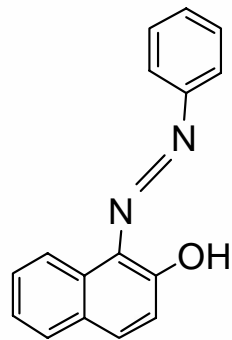


Hz
2184.29
2176.19

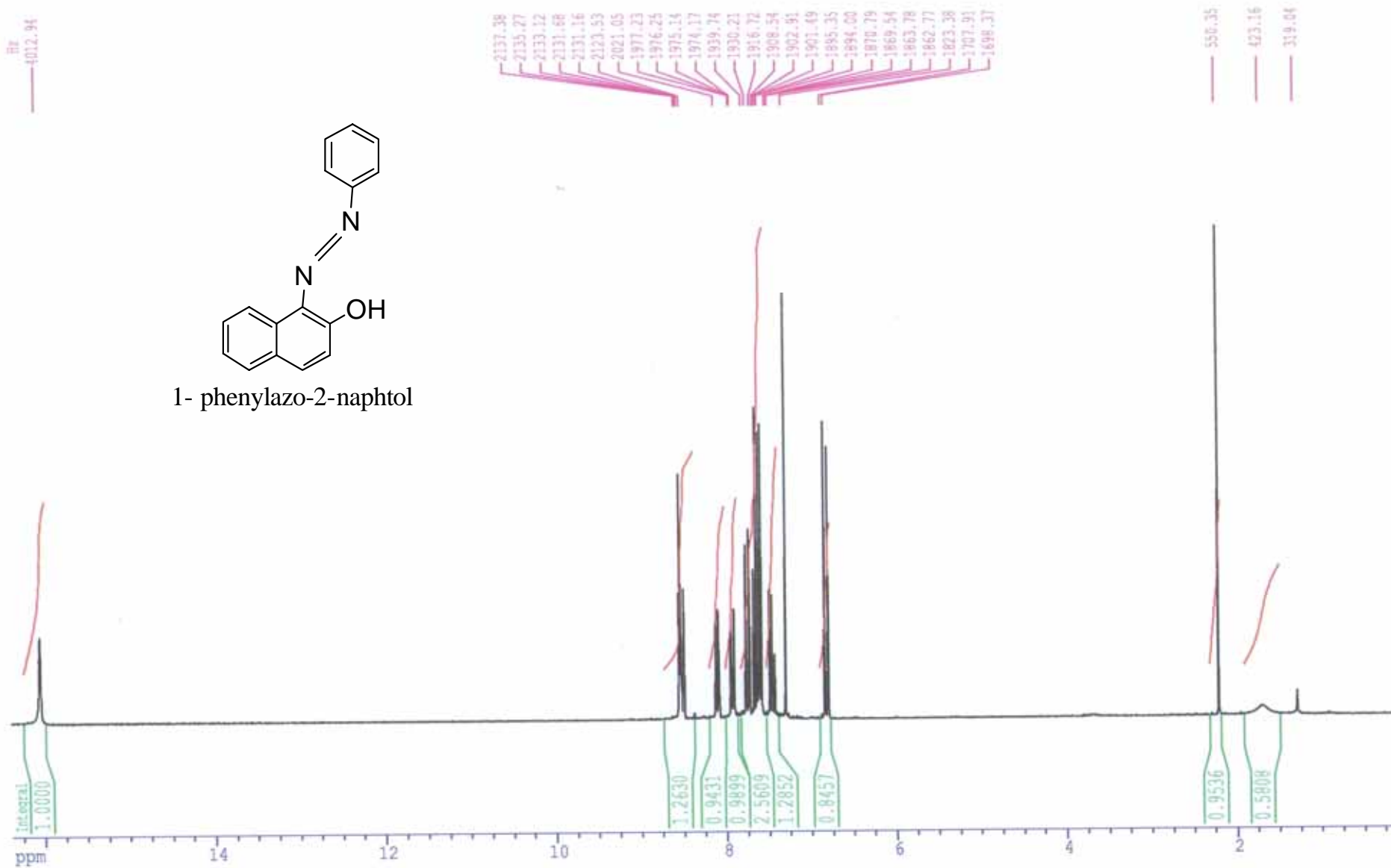


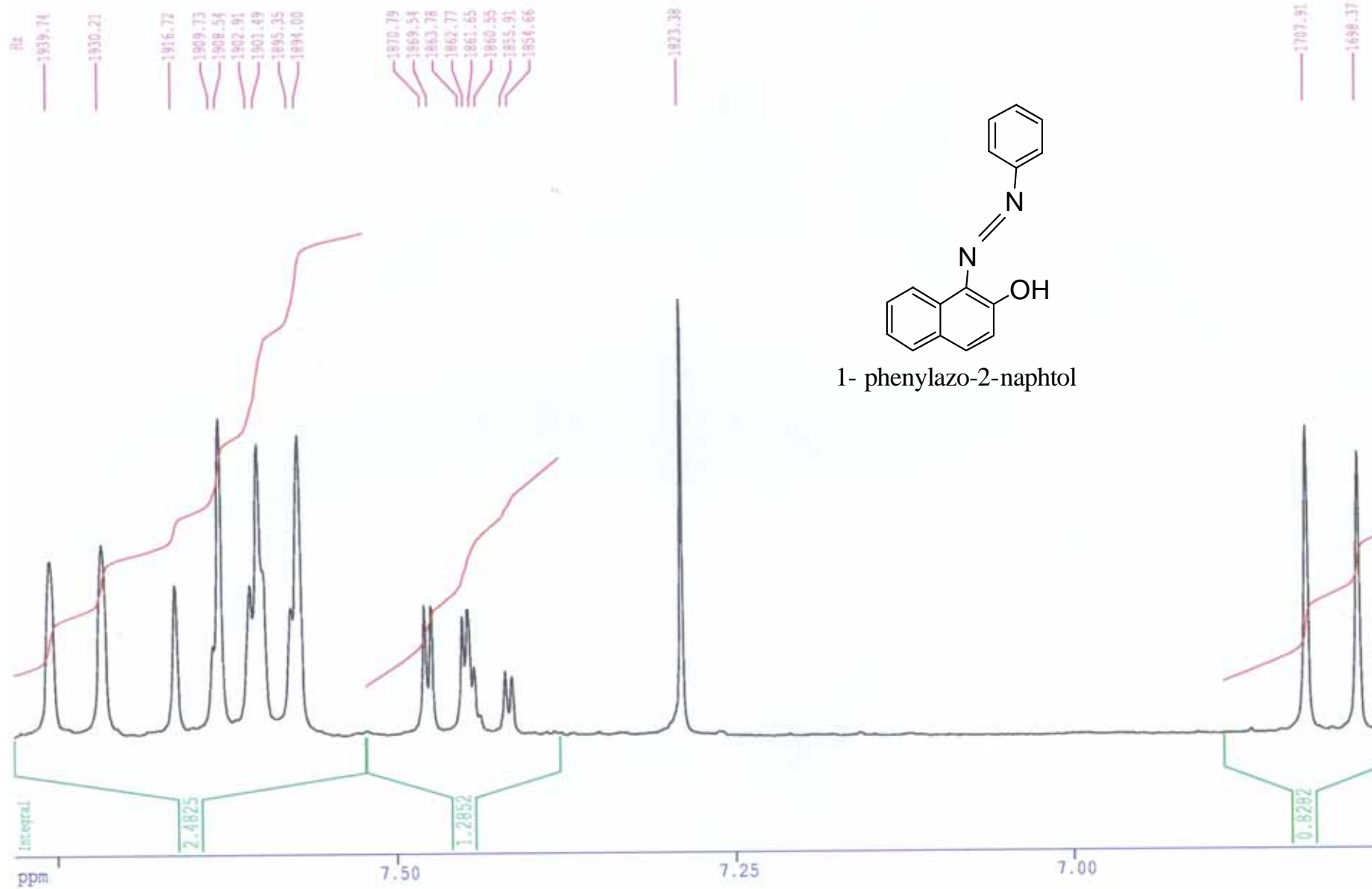
1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol





1- phenylazo-2-naphtol



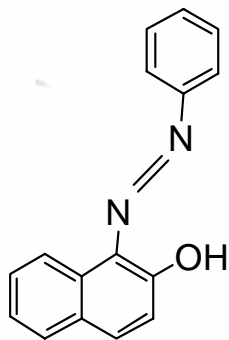


2137.38
2135.21
2133.12
2131.68
2129.55
2128.67
2123.53
2122.28
2121.69

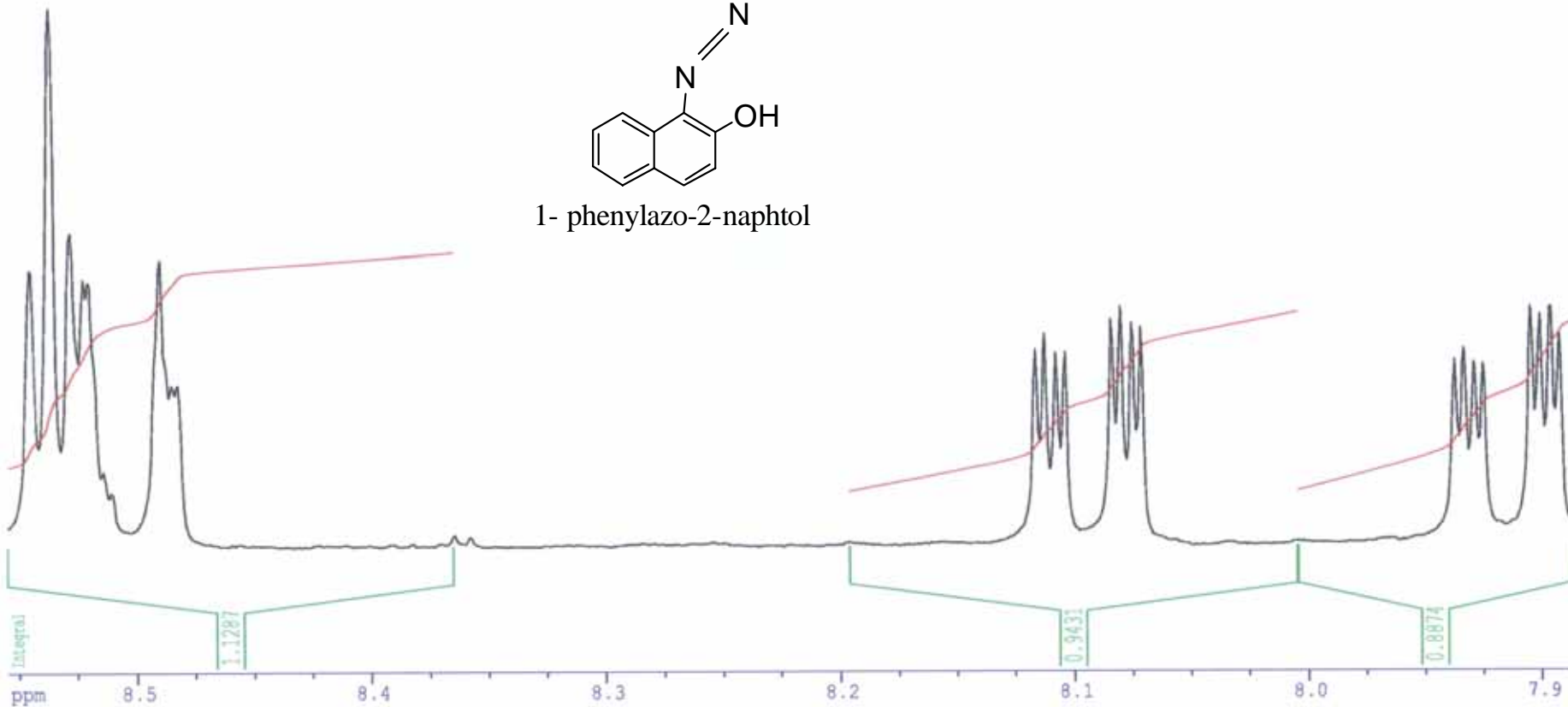
2092.18
2090.46

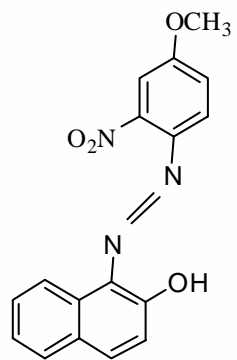
2030.15
2029.18
2027.96
2026.98
2022.02
2021.05
2019.82
2018.85

1985.34
1984.36
1983.26
1982.28
1977.23
1976.25
1975.14
1974.17

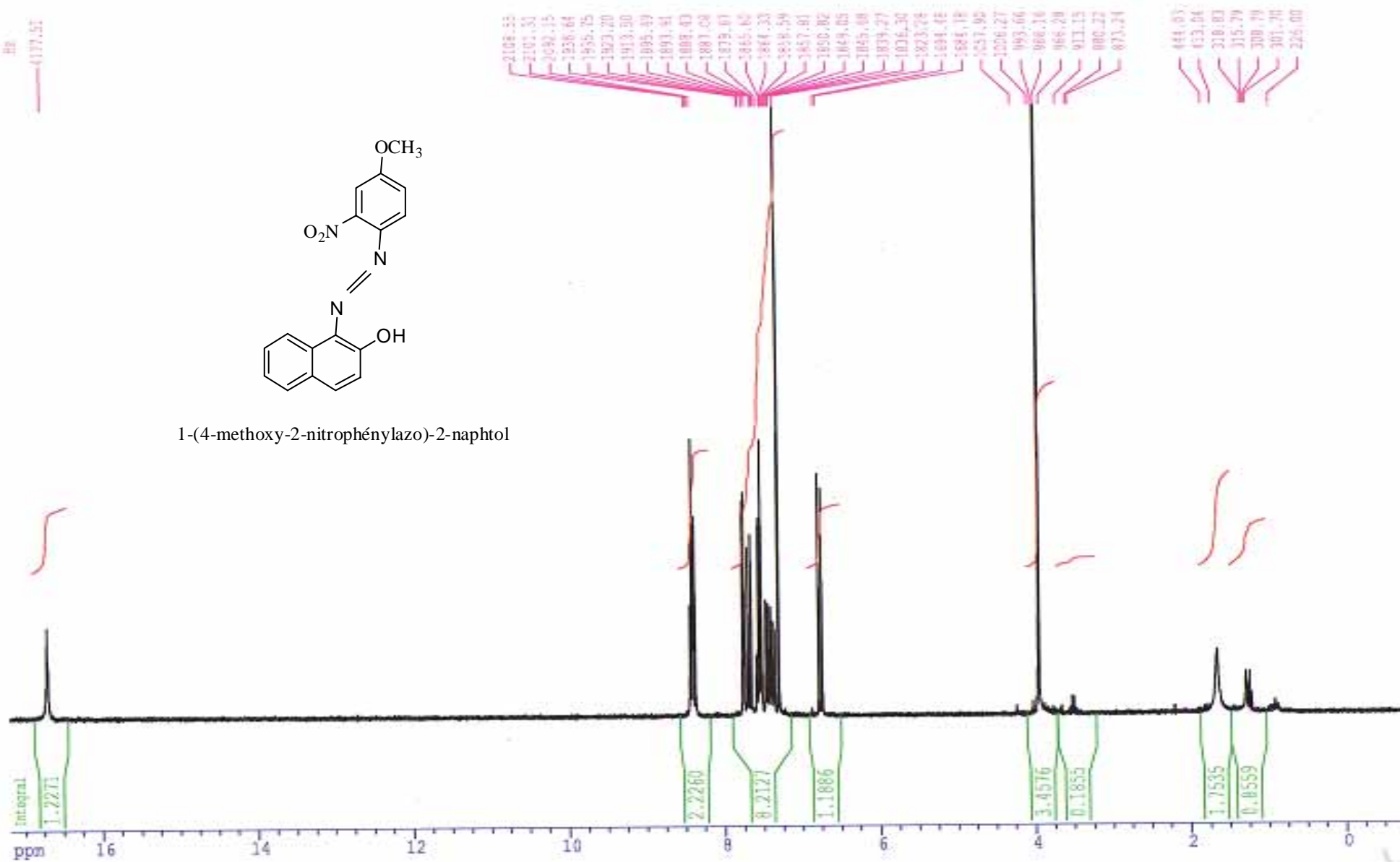


1- phenylazo-2-naphtol

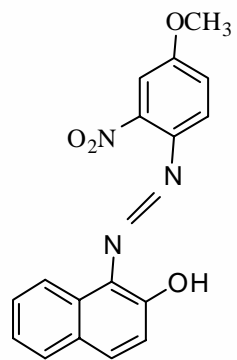




1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphthol



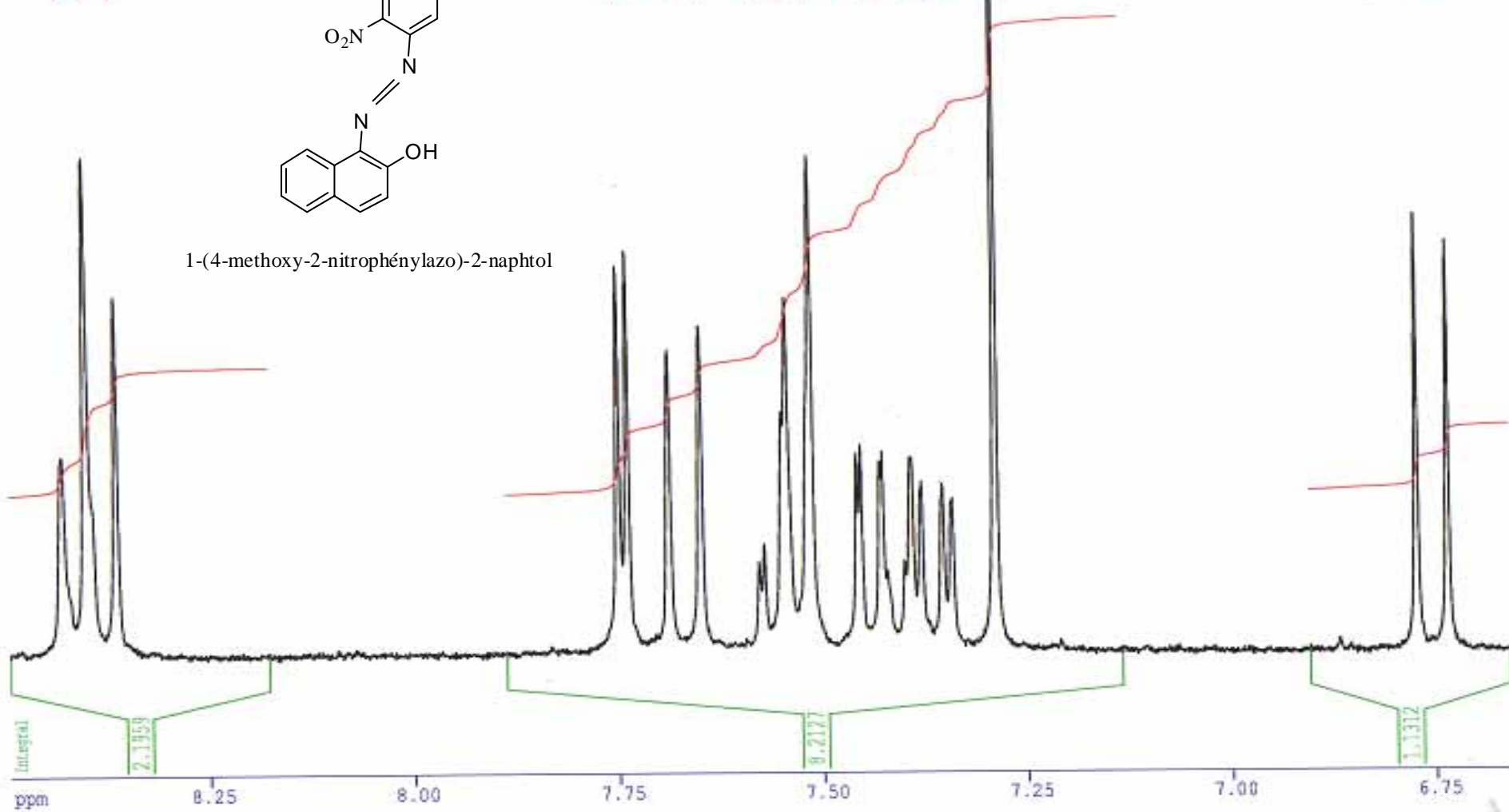
Hz
2106.55
2101.31
2092.15

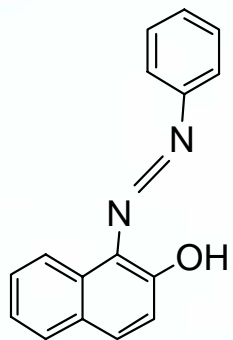


1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphthol

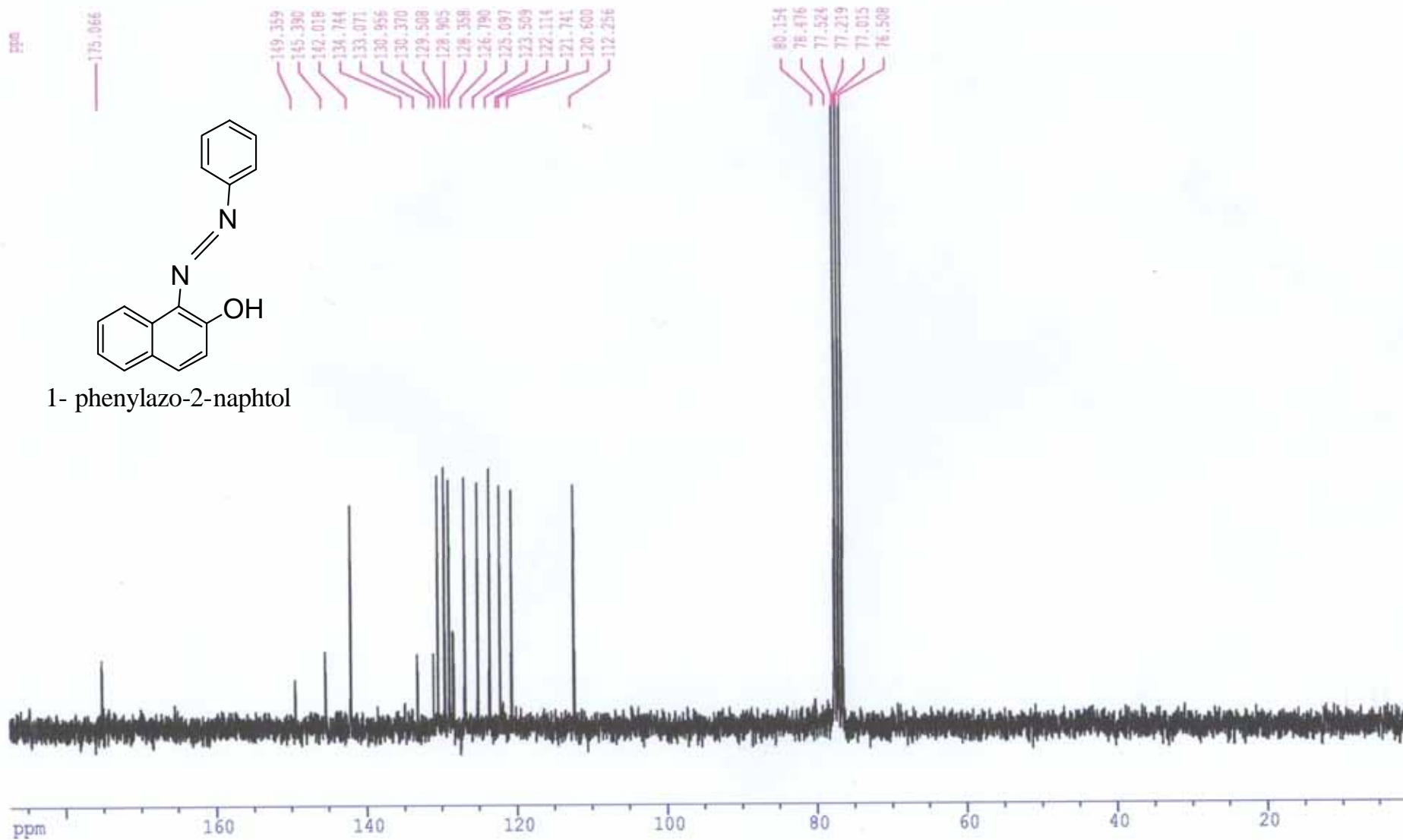
1838.64
1835.75
1973.20
1913.50
1895.49
1893.91
1888.43
1891.05
1879.67
1865.60
1864.53
1858.59
1857.81
1850.02
1849.05
1843.88
1839.23
1836.30
1823.28

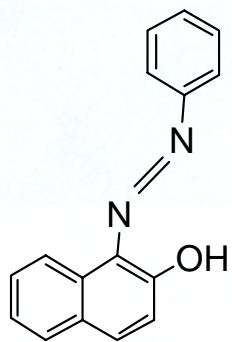
1691.48
1681.78



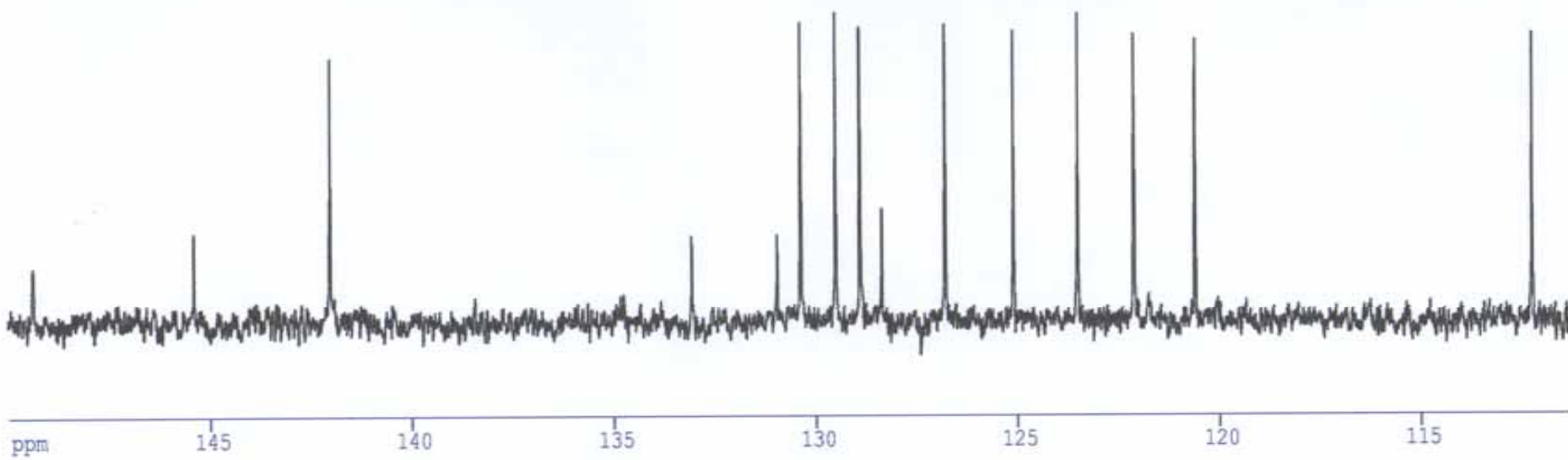


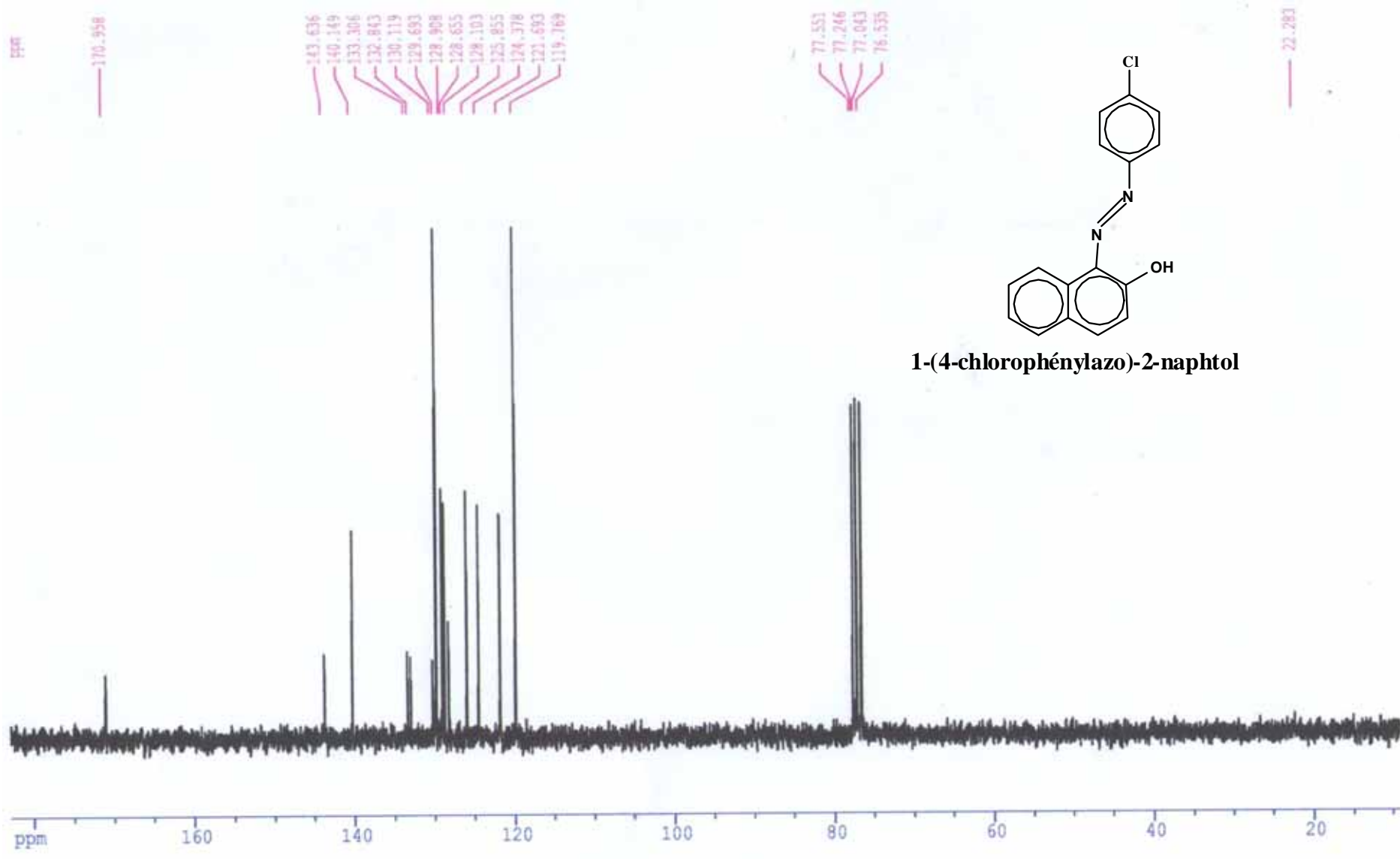
1- phenylazo-2-naphtol



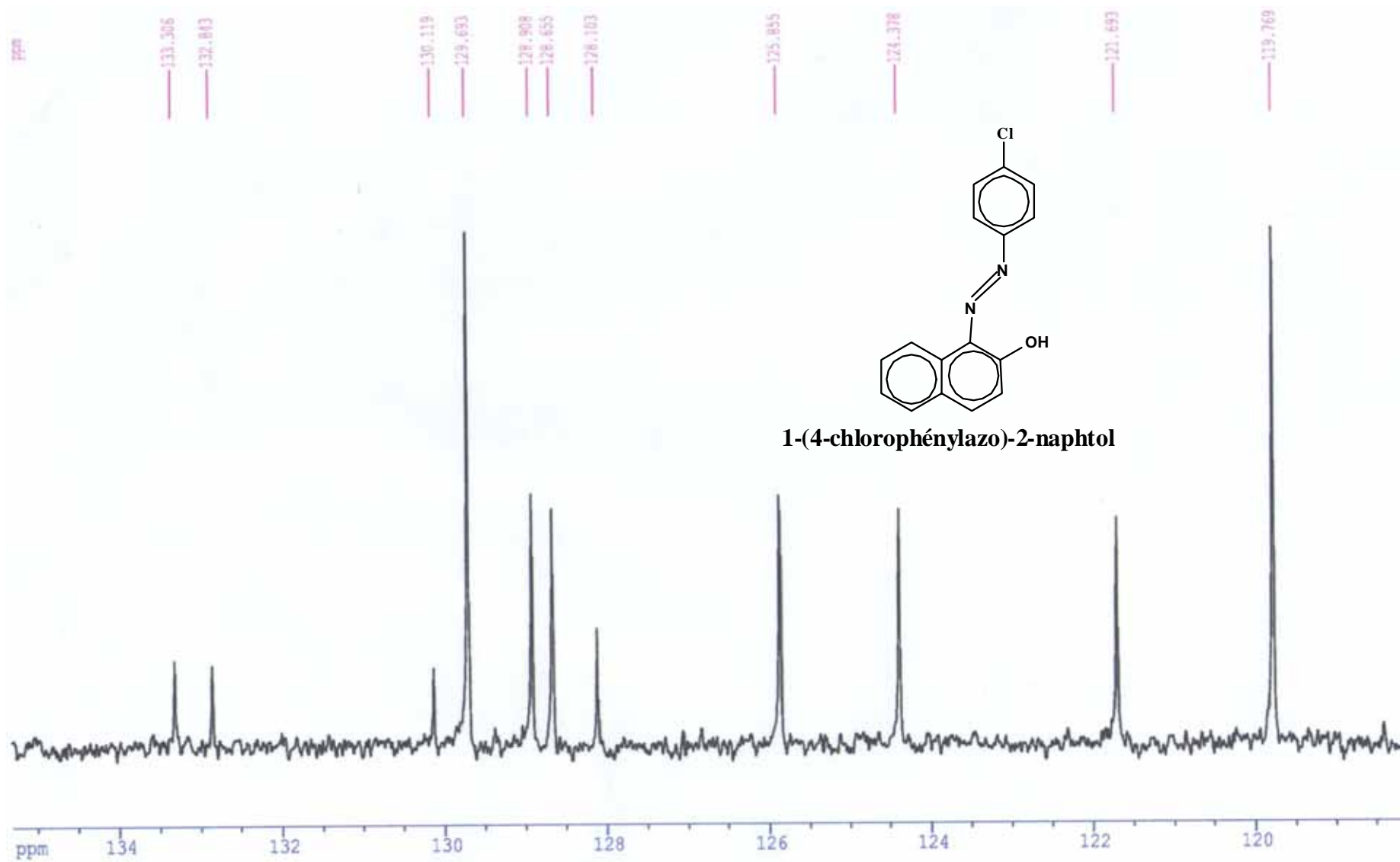


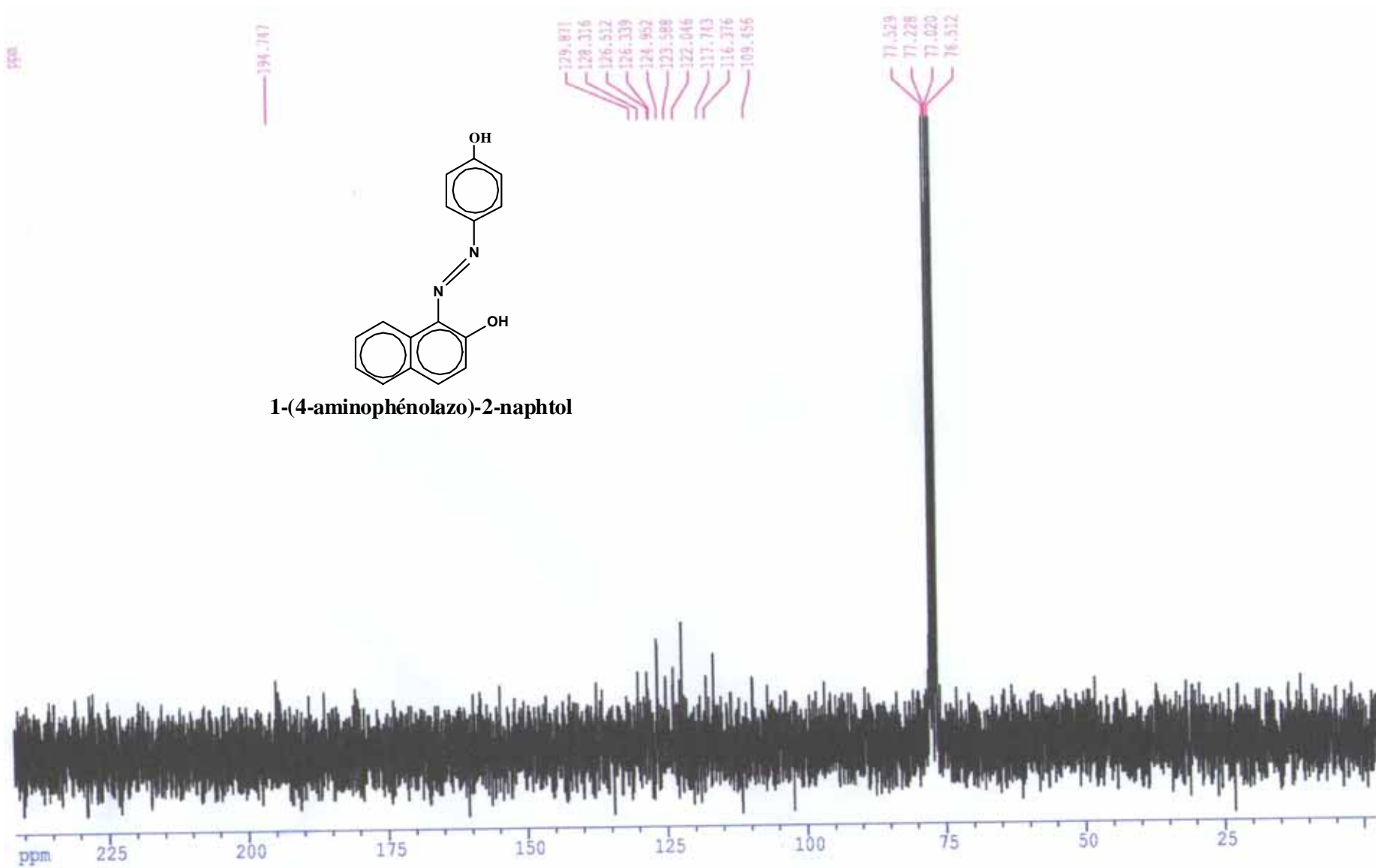
1- phenylazo-2-naphtol

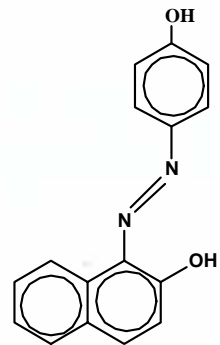




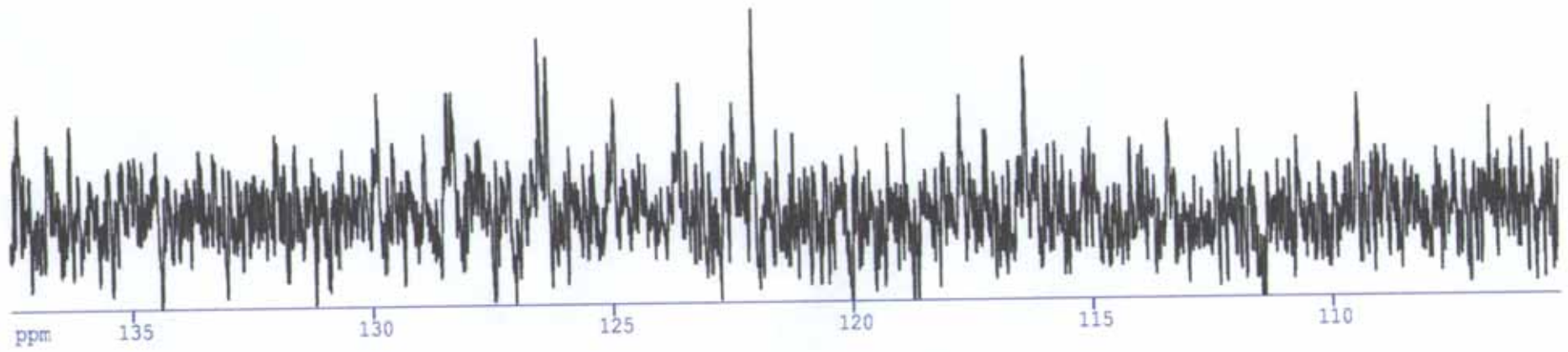
1-(4-chlorophénylazo)-2-naphtol

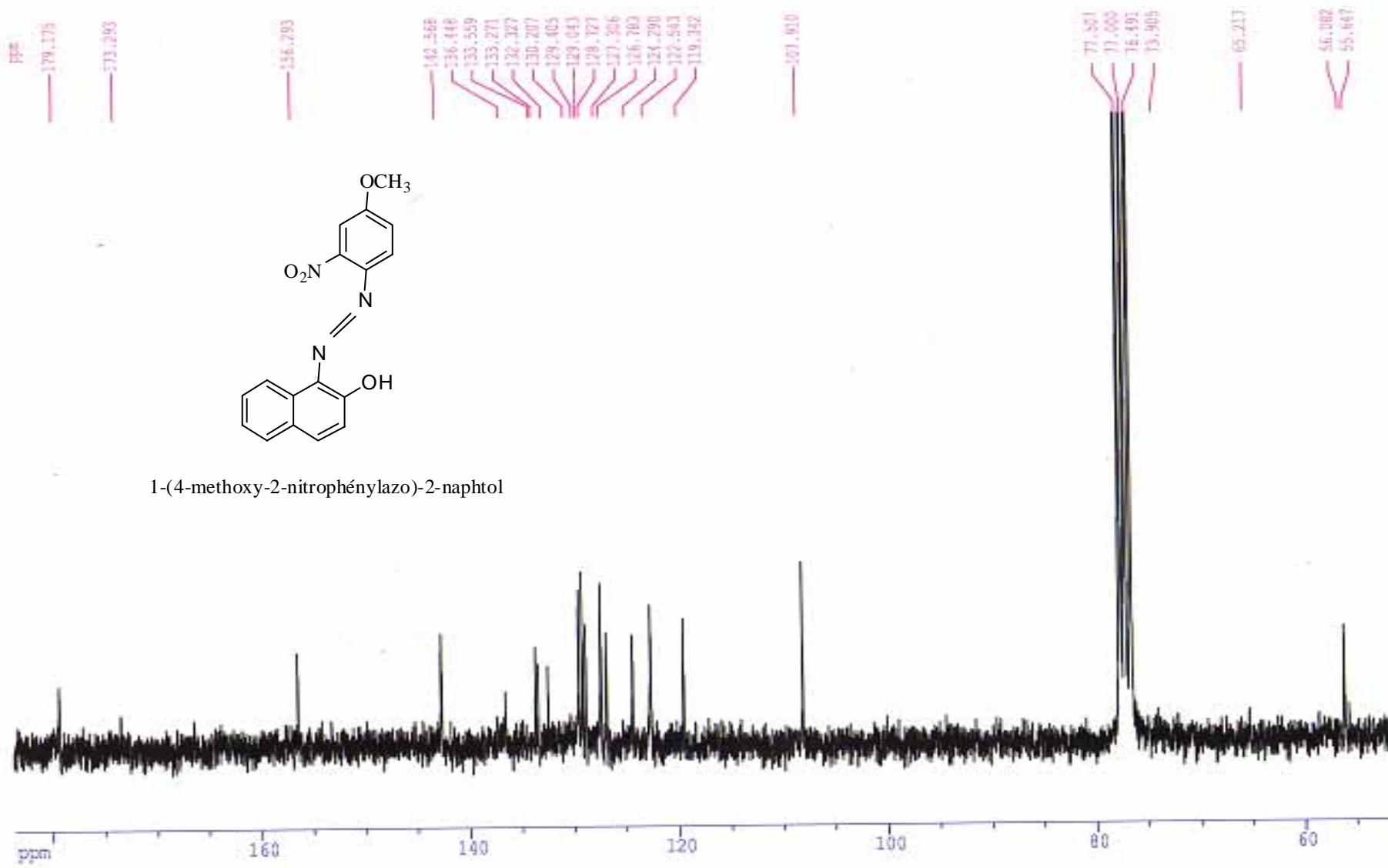




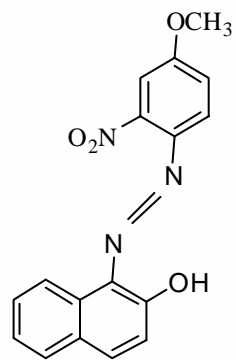


1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol

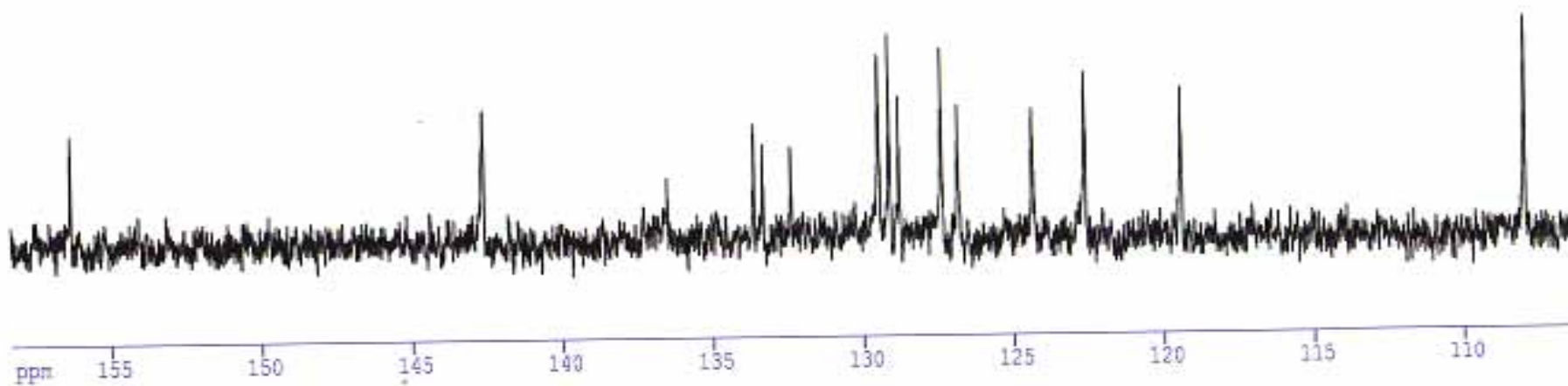


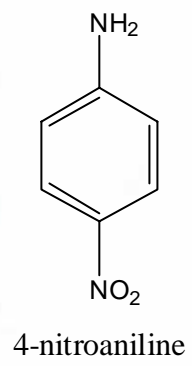
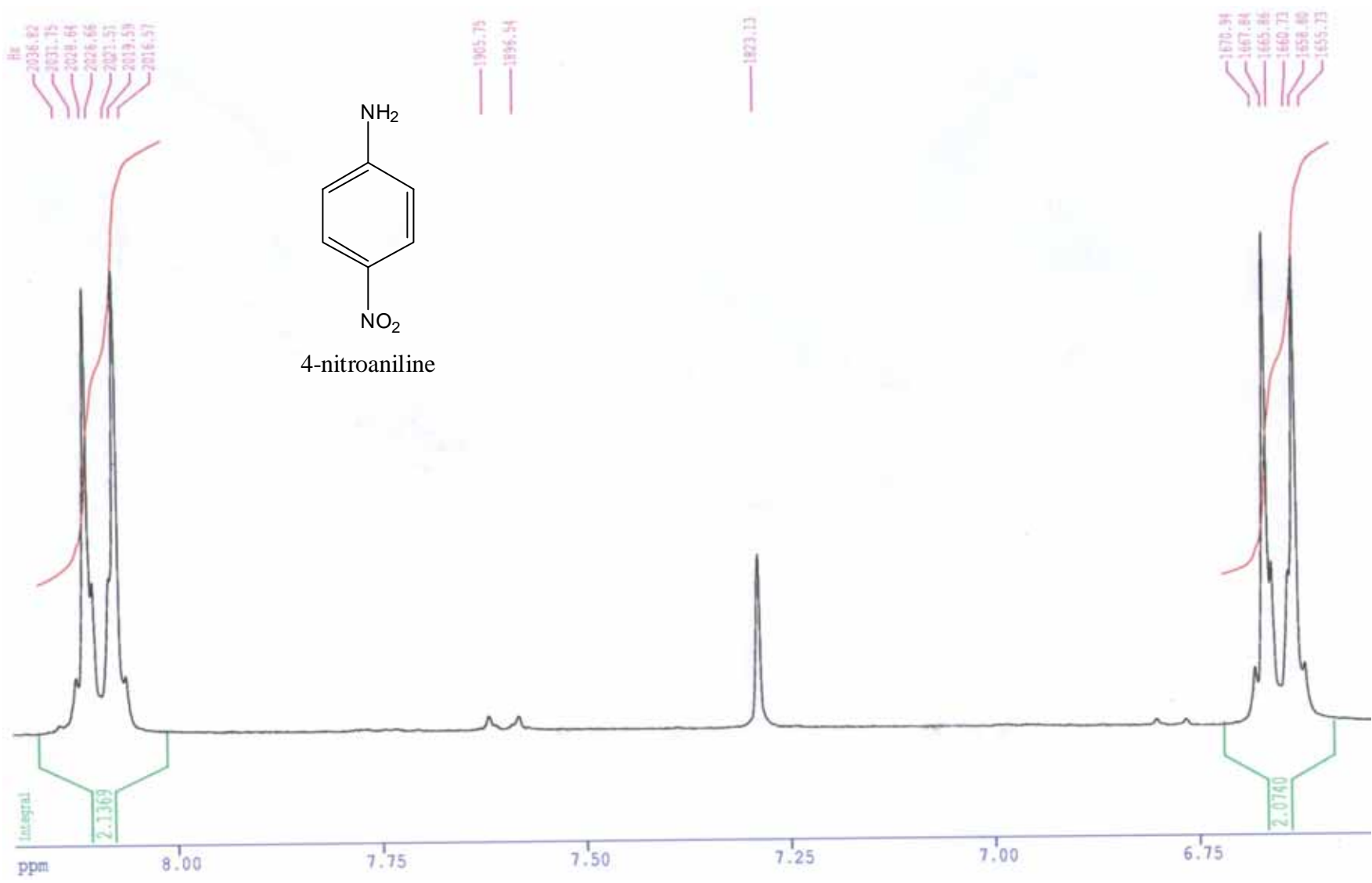


1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphthol



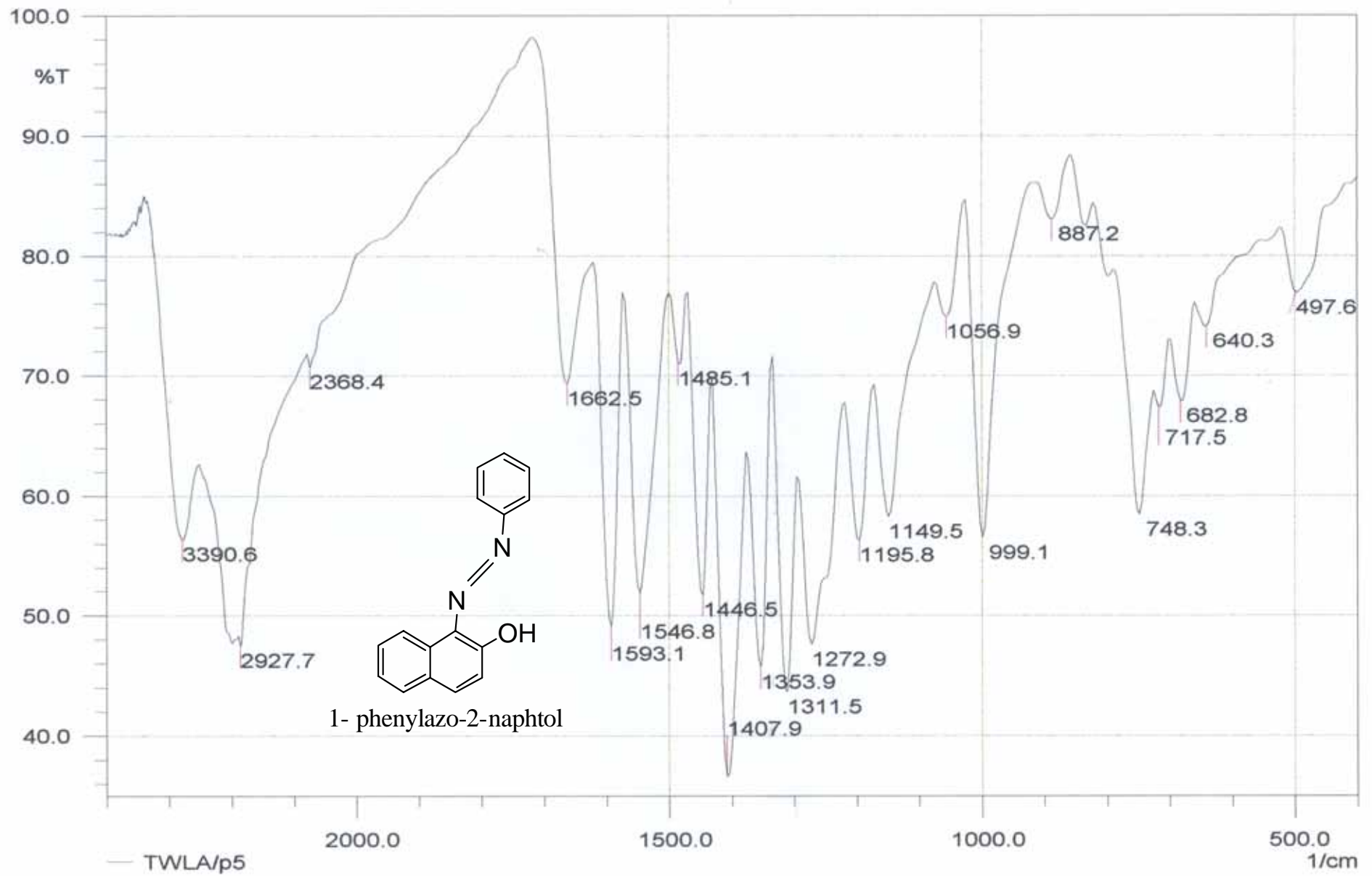
1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphthol

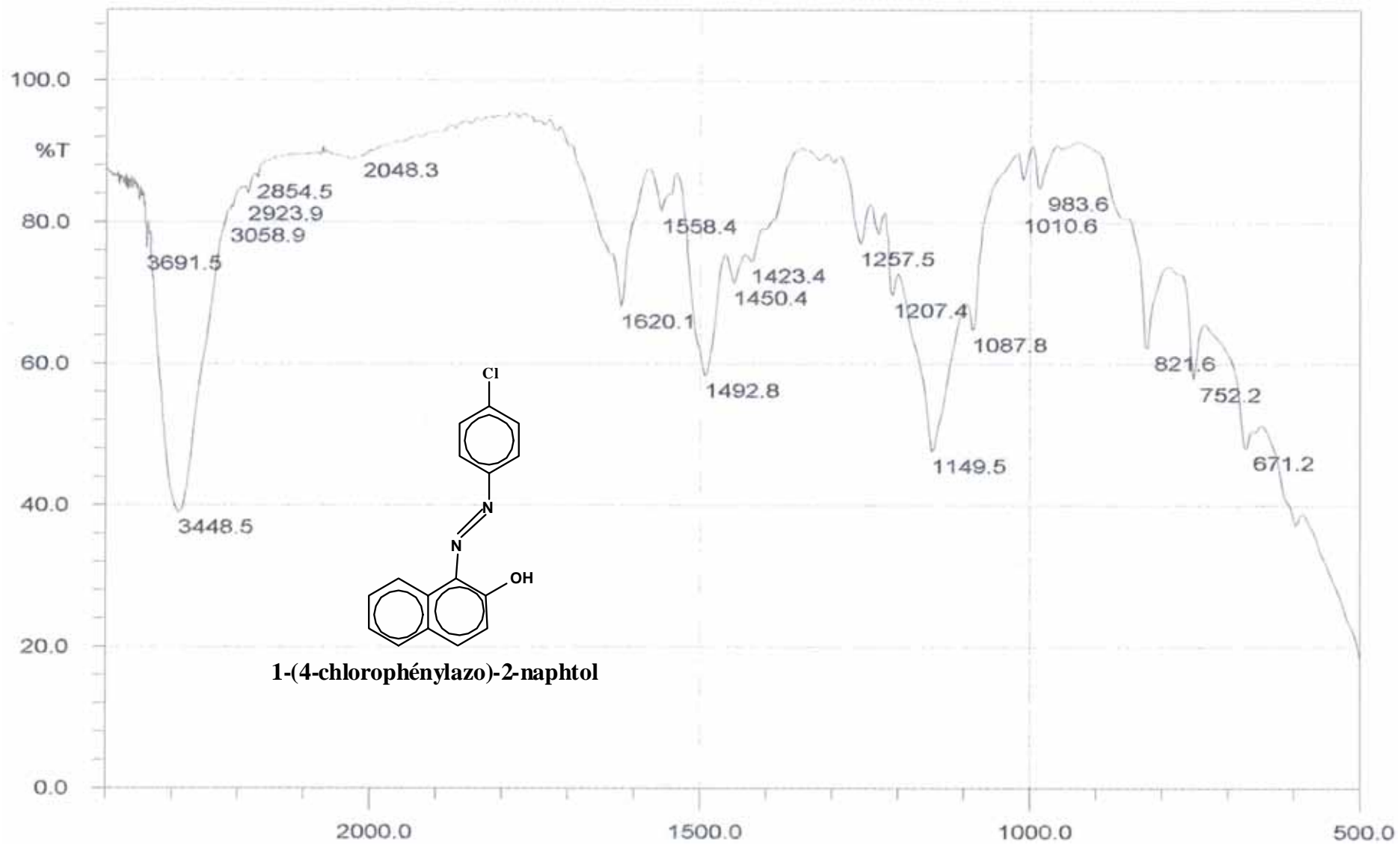


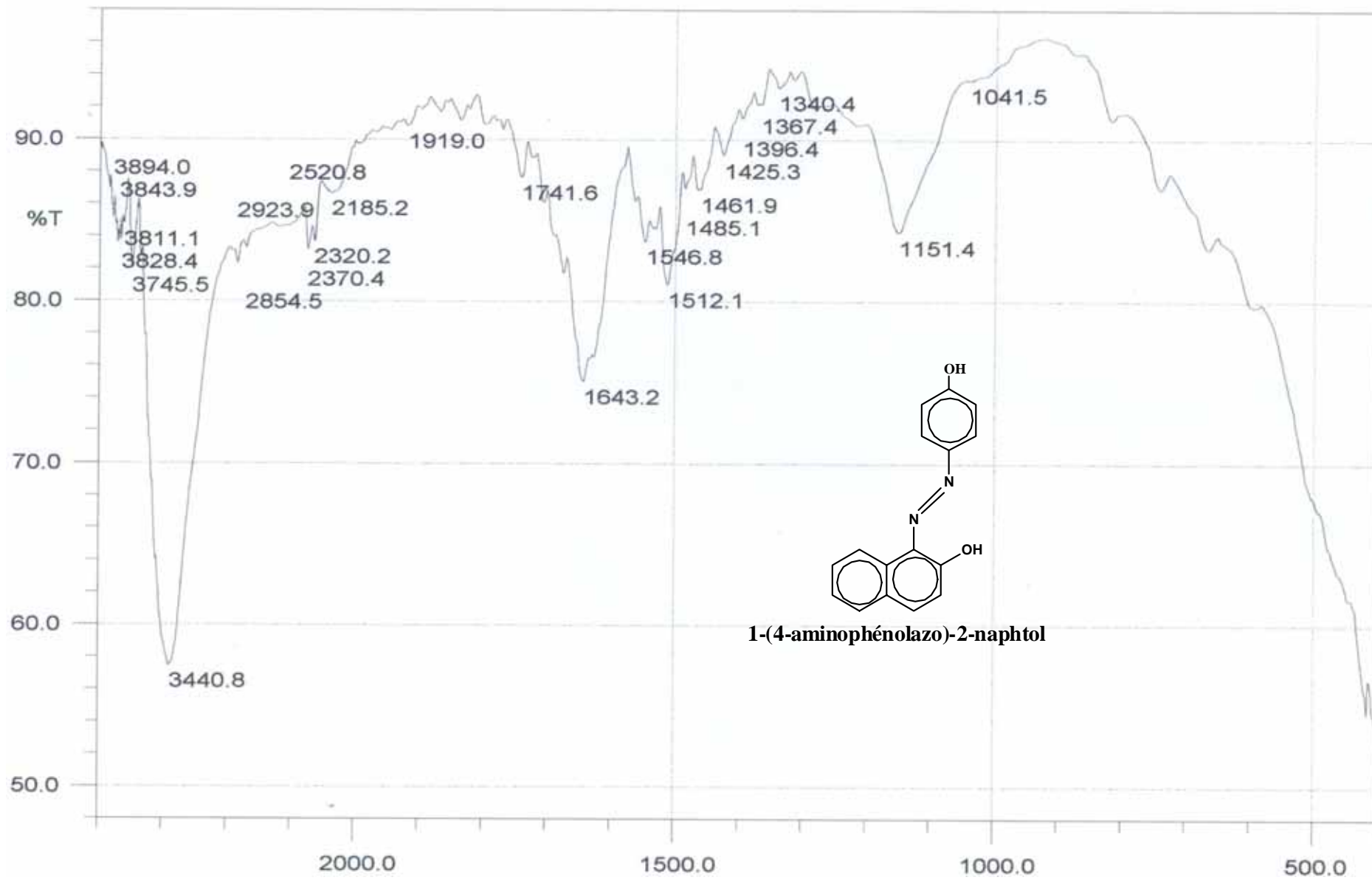


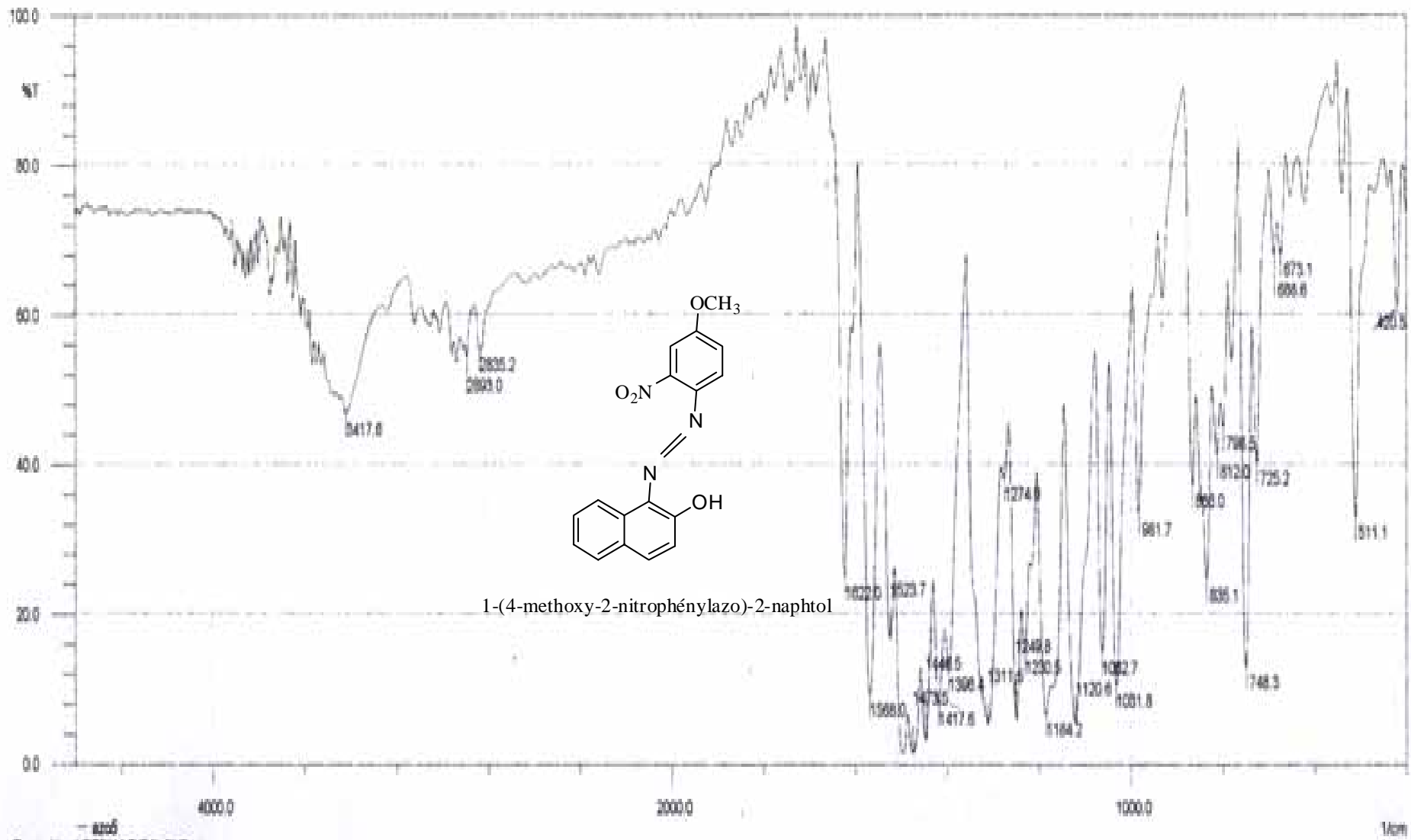
Annexe 3

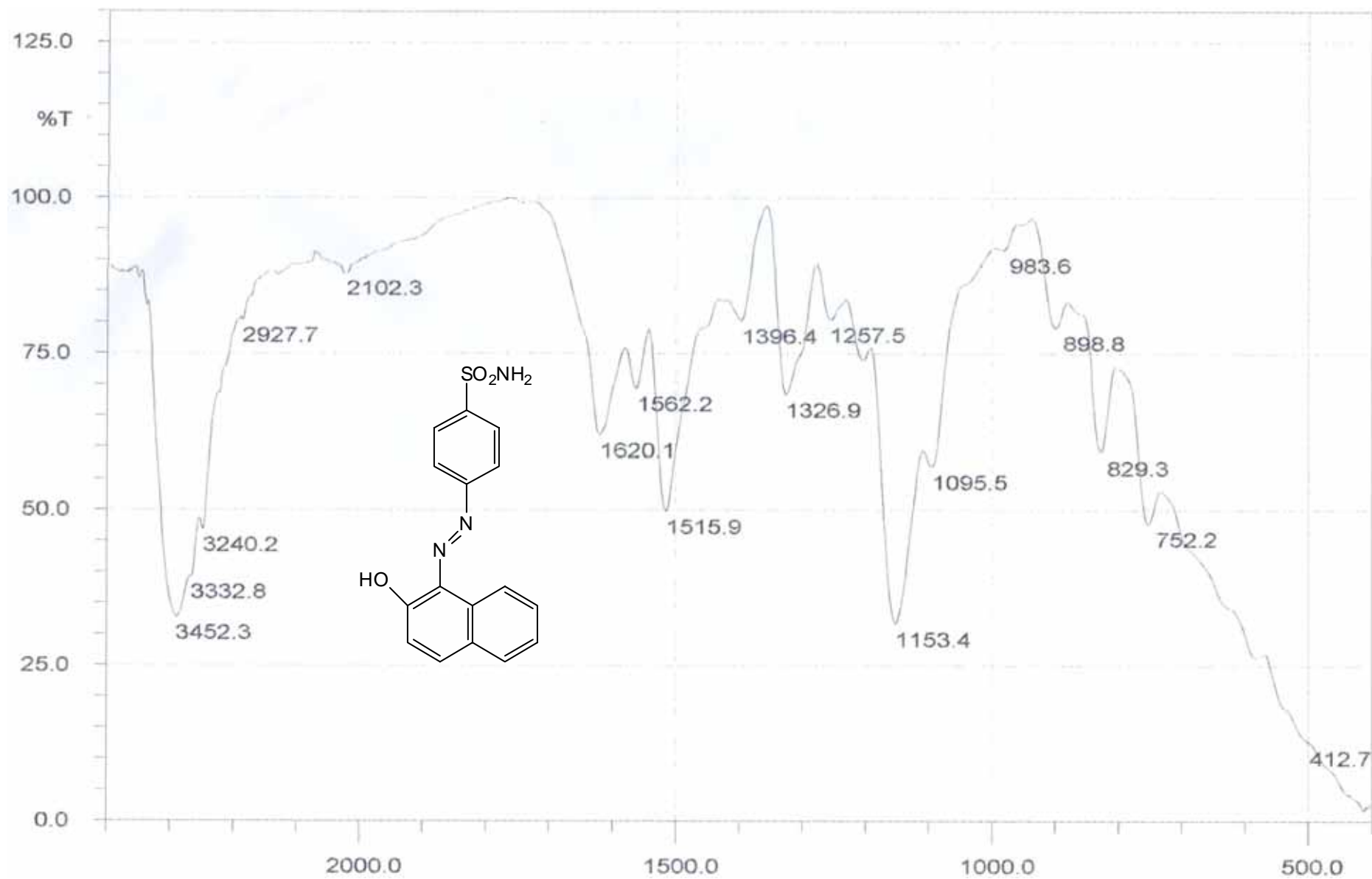
Spectres IR

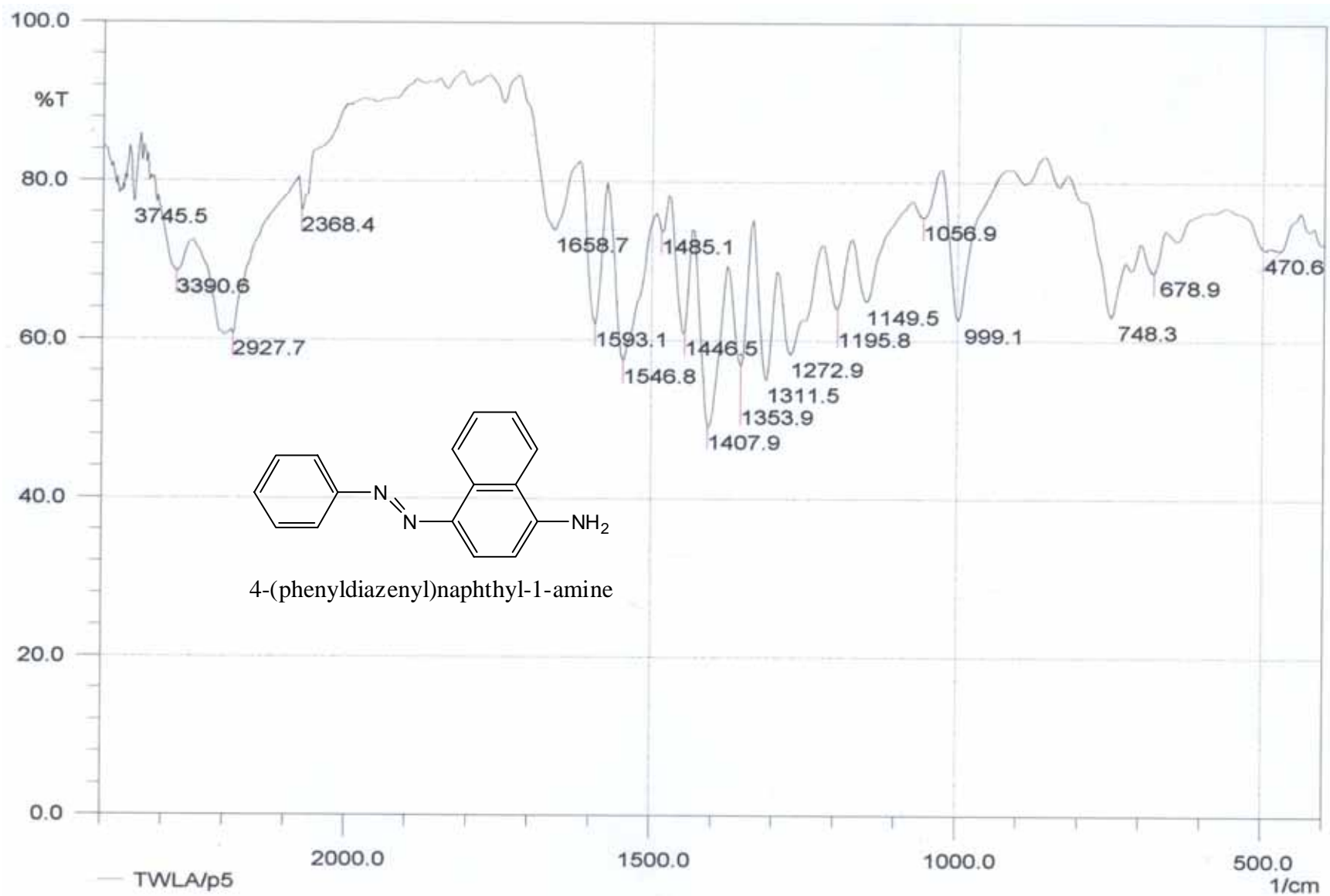


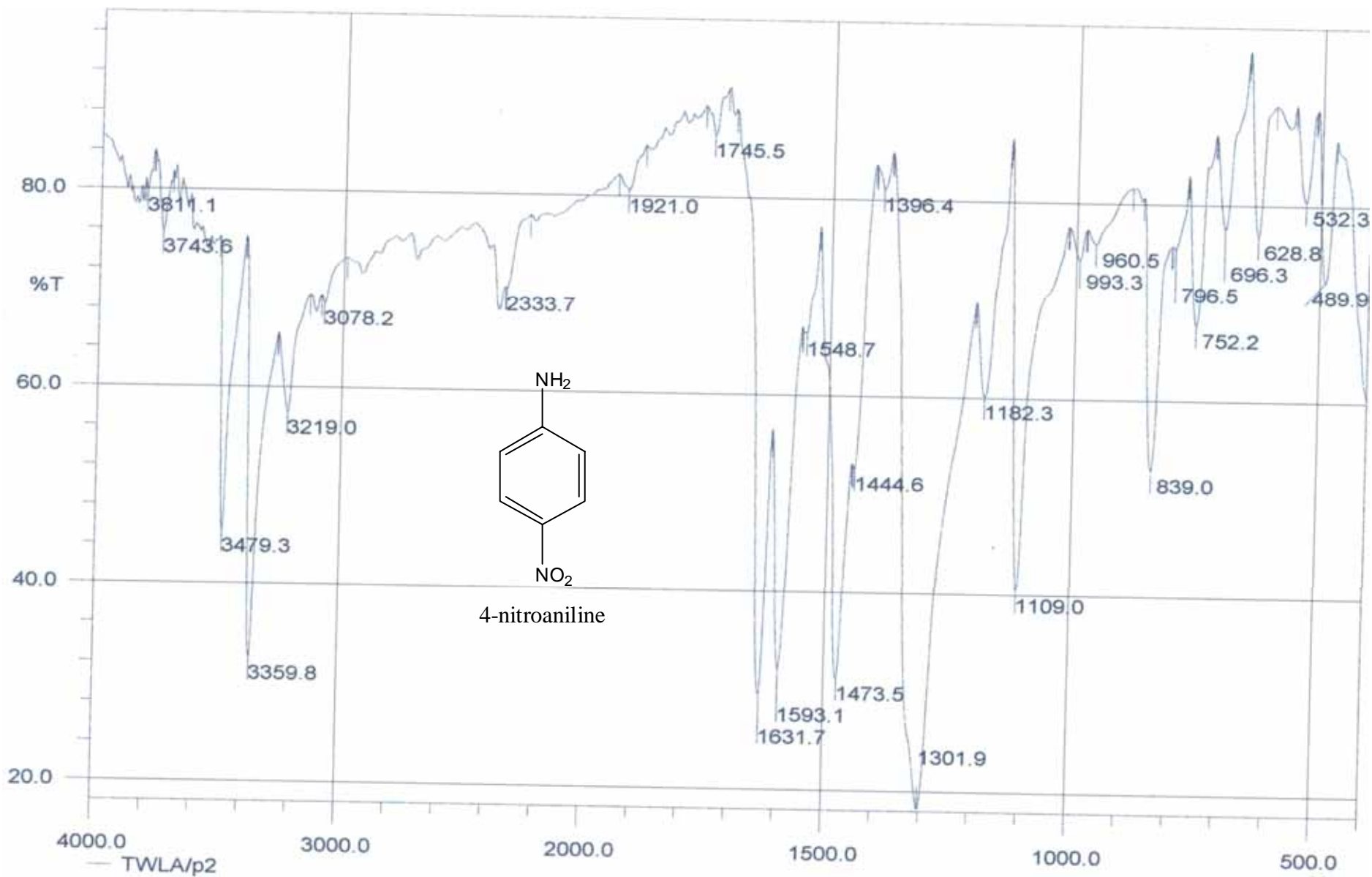


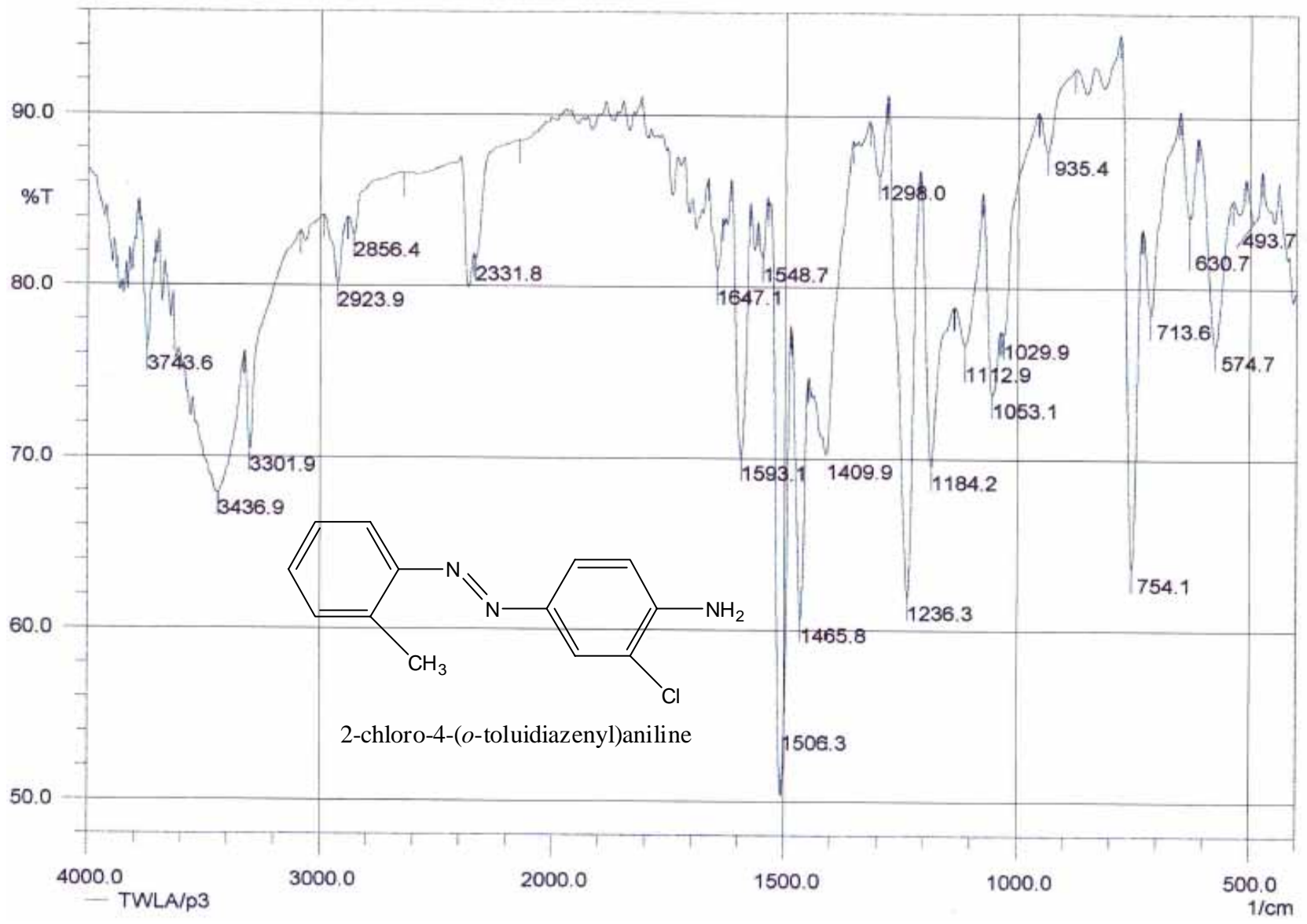












BIBLIOGRAPHIE

- [1]. <http://www.dotapea.com/>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations.
- [2]. (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>. P 31
- [3]. <http://www.Scienceamusante.net/>, wiki/titre: La lumière visible
- [4]. La lumière visible disponible sur <http://www.techno-science.net>
- [5]. Zpilling Heinrich, «*color a multidisciplinary approach*», verl Helvetica chimica acta 1999. Colorimetry. P 65.
- [6]. M. Capon, C. Valette et V. Courilleau, « *Chimie des couleurs et des odeurs* », Ed., Cultures et Techniques,.
- [7]. R.M. Christie, «*COLOUR CHEMISTRY* ». Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK. P17
- [8]. *Historique des colorants*, consulté le 16/12/2003. Disponible sur : <http://membres.lycos.fr/pmdcolorants/historique%20des%20colorants.htm>
- [9]. Yahoo ! Encyclopédie, *Les colorants*, consulté le 09/01/2004. Disponible sur : fr.encyclopedia.yahoo.com/articles/do/do_4228_p0.html
- [10]. R. Perrin et J.P. Scharff, « *chimie industrielle* », **1997**, Masson, Paris.
- [11]. (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>. P 32 et 33
- [12]. R.M. Christie, «*COLOUR CHEMISTRY* ». **2001** Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK. P 26.27
- [13]. Wikipedia, **Colorant** industrie, http://fr.wikipedia.org/wiki/Colorant_industriel
- [14]. INRS "*Dermatoses professionnelles aux colorants*", Document pour le médecin de travail, N°100, 4ème trimestre, 2004
- [15]. J.-A Ghautier, J.-G. Kiger et F. Pellerin, «*Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire*». Mises au point de chimie nalytique, Paris, Masson, **1964**.
- [16]. Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., **1948**, p. 1441.

- [17]. Document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour la fabrication des produits de chimie organique fine (août 2006), BREF_OFC_projetfr0806.doc
- [18]. (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>. P 36
- [19]. (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>. P 37
- [20]. (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>. P38
- [21]. Titus Jenny, « *Chimie organique Cours de base* » **1995** les amines. P 102
- [22]. Titus Jenny, « *Chimie organique Cours de base* » **1995** les amines. P 103
- [23]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », **1976**, P.U.F, p. 56.
- [24]. Saunders KH. and Allen R.L.M., « *Aromatics Diazo Coumpounds* », 3rd. Ed., Edward Arnold, London, **1985**.
- [25]. R.N. Butler, *Chem. Rev.*, **1975**, 75, pp.241-244.
- [26]. P. Grecias, « *Chimie Organique: cours et exercices d'application* », Technique et documentaire, Lavoisier, p.358, pp.456-457.
- [27]. E.N.Abrahat, « *Dyes and Their Intermediates* », Edward Arnold Ed., **1977**, p. 82
- [28]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », P.U.F., **1976**, p. 59.
- [29]. René MILCENT, « *CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions* » **2007**. Les réactions de substitution. P 446.
- [30]. René MILCENT, « *CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions* » **2007**. Substitutions électrophiles aromatiques. P 448.
- [31]. René MILCENT, « *CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions* » **2007**. Chimie organique. P 449.
- [32]. S.Kishimoto, T.Okushi and T.Hirashima, « *Chem. Abstr.*, **1985**, pp.102,237
- [33]. E.N. Abrahart, « *Dyes and their Intermediates* », **1976**, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87.

- [34]. Abrahath E.N., « Dyes and Their Intermediates », Edward Arnold Ed., **1977**.p. 84.
- [35]. KH.Saunders and R.L.M.Allen, « Aromatics Diazo Coumpounds », 3rd. Ed., Edward Arnold, London, **1985**.
- [36]. 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.
- [37]. E.N. Abrahath, « Dyes and their Intermediates », **1976**, Ed., Edward Arnold, pp. 99-107
- [38]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », **1976**, P.U.F, pp.64-66.
- [39]. Ullmann's, « *Encyclopedia of Industrial Chemistry* », Vol.A3, completely rev Ed., **1996**, pp. 256-261.
- [40]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », **1976**, P.U.F, pp.95-97.
- [41]. M. Hedayatullah,« *Les Colorants Synthétiques* », P.U.F., **1976**, p. 74.
- [42]. J.Griffiths, « Colour and Constitution of Organic Molecules », Academic Press, New York, **1976**.
- [43]. E.N. Abrahath,« Dyes and Their Intermediates », Edward Arnold Ed., 1977.
p. 107
- [44]. Encyclopédie " Universalis V.12 " CD ROM.
- [45]. R.M. Christie, «*COLOUR CHEMISTRY* ».**2001** Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK. Azo Dyes and Pigments. P 46
- [46]. M. Hedayatullah, *Oxydation des amines aromatiques primaires*, *Bull. Soc.Chem. fr.*, **1972**, p. 2957-2974.
- [47]. P.F. Gordon and P. Gregory, « *Organic Chemistry in Colour* », **1983**, Springer-Verlag , Berlin, pp.96-115.
- [48]. T. Zincke and H. Binderwald, *Chem. Ber.*, 1884, 17, 3026.
- [49]. P.F. Gordon and P. Gregory, « *Organic Chemistry in Colour* », **1983**, Springer-Verlag , Berlin, pp.104-108.
- [50]. R.M. Christie, «*COLOUR CHEMISTRY* ».**2001** Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK. Azo Dyes and Pigments. P 65.
- [51]. A.M.Z. Slawin, M. Wainwright and J. D. Wollins, *J.Chem.Dalton Trans.*, N°4, **2002**, pp. 513 – 519.

- [52]. R.M. Christie, «*COLOUR CHEMISTRY* ».2001 Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK. Azo Dyes and Pigments. P 51
- [53]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », 1976, P.U.F.
- [54]. P. Grecias, « *Chimie Organique : cours et exercices d'application* », Technique et documentaire ,Lavoisier , p.358 , pp.456-457.
- [55]. C. Ouahes, « *Chimie Organique* », **1988**, O.P.U, p. 296.
- [56]. [www.cea.fr/ Spectroscopie et spectrométrie. EncadreD_54fr.pdf](http://www.cea.fr/Spectroscopie%20et%20spectrom%C3%A9trie/EncadreD_54fr.pdf)
- [57]. Krausz. Rachida. Benhaddou. « mini manuel de chimie organique».2008, Les hydrocarbures benzéniques, p 157.
- [58]. Abdelmadjid DEBACHE. « chimie organique descriptive », hydrocarbures aromatiques P 102.
- [59]. Krausz. Rachida. Benhaddou. « mini manuel de chimie organique».2008, Les hydrocarbures benzéniques, p 159.
- [60]. Krausz. Rachida. Benhaddou. « mini manuel de chimie organique».2008, Les hydrocarbures benzéniques, p 160.
- [61]. Krausz. Rachida. Benhaddou. « mini manuel de chimie organique».2008, Les hydrocarbures benzéniques, p 162.
- [62]. <http://www-crismat.ensicaen.fr/cristallo/4cmonocristal.html> (1 sur 4)
- [63]. XCAD4 _ CAD4 Data Reduction. K Harms and S. Wocadlo, University of Marburg, Marburg, Germany, **1995**.
- [64]. Phase Annealing in SHELXS - G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr.*, Sect A **1990**, 46, pp. 467-473.
- [65]. J.Karle, H.Hauptman, « *Acta Cryst.* », **1950**, p.181.
- [66]. G. M. Sheldrick, «Phase Annealing in SHELXS », *Acta Cryst.*, **1990**, Sect A 46, pp. 467-473.
- [67]. G. M. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Refinement (SHELXL93),**1993**, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D- 3400 Göttingen, Germany.
- [68]. Manuel de SHELX **1997**.
- [69]. L. Bendjedou, « mémoire de doctorats », **2004**. Université Mentouri Constantine.

Summary

This paper discusses the applications of azo-compounds and their derivatives, and includes three main chapters divided as follows:

The first chapter entitled "azo dyes" gives a representation of the different dyes and their properties and their uses, giving a definition of color and hinges on the experimental application of the classic reaction "diazotation and copulation"

The second chapter "synthesis" has a series of synthesis of some azo dyes by diazotization of primary aromatic amine followed by coupling with 2 – naphthol, and amine.

The analysis of the resulting structures was carried out by various spectrometric techniques conventional IR and RMN H1 RMNC13.

The third chapter focuses on the study of crystal structure determination by X-ray diffraction of the crystal structure of the starting material as follows: 4-nitroaniline $C_6H_6O_2N_2$.

Keywords Synthesis, azo coupling, chromophores, spectroscopic analysis, X-ray diffraction

ملخص

أطروحة الماجستير هذه و المعنونة بـ :

«Etude par diffraction RX de métallo-dentates d'organoligands chromogènes»

تتطرق إلى الدراسة البنوية لأصبغ الأزويك -N=N- والتي تكون قسما خاصا في الكيمياء حيث أن أهميتها و منافعها ما زالت معتبرة ليومنا هذا.و لا تنفك 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.

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

- لمحة تاريخية و تقديم مختصر للملونات الأساسية و التفاعلات التي تميزها.
- تصنيع مجموعة من مركبات الازويك العطرية.وتحديد خصائص بنية المركبات المحصل عليها بطرق التحليل الطيفي المستعملة: IR - RMN¹³C - RMN¹H RX.....
- اخترنا احد المركبات لدراسة بنيته البلورية بواسطة تعريضهما للأشعة السينية.

الكلمات المفتاحية:

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

Résumé

Ce travail porte essentiellement sur l'étude d'azo-structures classiques et leurs dérivés. Il comprend trois principaux chapitres répartis comme suite :

Le premier chapitre intitulé " les colorants azoïques " : est une représentation des différents colorants avec leurs propriétés et utilisations, en précisant la définition de la couleur. Il s'articule autour du plan expérimental à l'application de la réaction de " diazotation et copulation ". En utilisant comme substrats les arylamines primaires.

Le deuxième chapitre à caractère expérimental présente une série de synthèse au laboratoire des quelques colorants azoïques par diazotation d'amines primaires aromatiques suivie d'une copulation avec 2- naphтол. L'analyse des structures obtenues a été réalisée par les diverses techniques spectrométriques usuelles IR, RMNH¹ et RMNC¹³ ...

Le troisième chapitre présente une étude de résolution structurale par diffraction RX de la structure cristalline du produit : suivant 4-Nitroaniline [C₆H₆O₂N₂].

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