

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

FACULTE DES SCIENCES EXACTE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :/..../2009

Série :/...../2009

MEMOIRE DE MAGISTER

Présentée pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Chimie

Option : Cristalochimie

Préparation d'azo-structures Et analyse par diffraction RX D'un chlorophénylazo- β - naphтол.

Par BENOSMANE ALI

Devant le Jury d'Examen :

Président:

- BOUAOUD SalahEddine, Professeur, Université Mentouri Constantine.

Rapporteur:

- BOUCHOUL Abdelkader, Professeur, Université Mentouri Constantine.

Examineurs :

- ROUAG Djamil Azzeddine, Professeur, Université Mentouri Constantine.

- DJEBBAR Kamel Ezzine, Professeur, Université Mentouri Constantine.

Soutenue le 24 novembre 2009

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents

A tous les membres de ma famille

Tous mes Professeurs

Tous mes collègues

et mes amis

A Tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail à été réalisé au laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques à l'Université Mentouri de Constantine, avec la précieuse collaboration de Monsieur le Professeur L.OUAHAB, Directeur de Recherche au laboratoire LCSIM UMR 6511, CNRS, l'Université de Rennes (France).

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

Monsieur Le Professeur **S.E. BOUAOUD**, me fait un grand honneur d'accepter si gentiment de présider le Jury de cette Thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression sincère et permanente de mes vifs remerciements, ma profonde reconnaissance et l'expression distinguée de ma haute considération.

A Monsieur le Professeur **A. BOUCHOUL**, mes sincères remerciements pour avoir accepté de diriger ce travail et d'être le Rapporteur, et qu'il me soit permet 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.

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

Ma profonde gratitude et ma reconnaissance les plus distinguée vont particulièrement à Monsieur le Professeur **D.A. ROUAG** qui me fait un grand honneur d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression sincère de ma haute et respectueuse considération et de mes vifs remerciements.

Ma haute considération, ma profonde gratitude et mes remerciements les plus vifs et les plus distingués vont également à Monsieur le Professeur **K.E. DJEBBAR**.

Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui m'honore considérablement de sa présence au Jury en qualité d'Examineur.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur **A. BENBOUDIAF** pour son aide et ses conseils

Je remercie **M. BENATHMANE** pour son aide et pour son encouragement

*Je remercie M^{elle} **H. BOUGUERIA** d'avoir toujours été là pendant tout ce temps.*

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

SOMMAIRE

Chapitre I : LES COLORANTS AZOÏQUES	08
I-1- GENERALITE SUR LES COLORANTS	09
Introduction	10
1-La nature des colorants	11
1-1- Les colorants naturels	11
1-2-les colorants synthétiques	12
2-Théorie simplifiée des propriétés colorantes	12
2-1-Les groupes chromophores	12
2-2-Les groupes auxochromes	13
3-Les principaux colorants	13
3-1-Les anthocyanines	13
3-2-Les colorants anthraquinoniques	14
3-3-Les caroténoïdes	14
3-4-Les colorants indigoïdes	15
3-5-Les mélanines	15
3-6-Les pigments tétrapyrroliques	15
3-7-Les colorants azoïques	16
4-Classification des colorants	16
4-1-Classification technologique	17
4-2-Classification chimique	19
5-Applications industrielles	19
6. Répertoire des colorants alimentaires	20
7 - la couleur	21
8- la formation de couleur	24
8-1-méthode additive	24
8-2- méthode soustractive	25
I -2-LES AZO- COMPOSES	26
Introduction	27
1-Préparation générale des azoïques	27
1-1- Diazotation	27

1-2- Copulation	31
2- Les composants de copulation	33
2-1-Dérivés de benzène	33
2-2-Méthylphénylpyrazolone	35
2-3-Dérivé acetoacetanilide	35
2-4-Quinoline-2,4-diol (2,4-dihydroxyquinoline)	36
2-5- Dérivés de naphtalène	36
3-Autres modes de préparation les azo-composés	41
4- Les différentes catégories des colorants azoïques	42
4-1- les monoazoïques	42
4-2- Les diazoïques	43
4-3-Les polyazoïques	45
5- Les azoïques aliphatiques	46
6- Structures des azoïques	48
<i>CHAPITRE II . PARTIE PRATIQUE:</i>	50
<i>SYNTHESE ET ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE</i>	
II-1-SYNTHESE DU QUELQUES COLORANTS AZOÏQUES	53
Introduction	54
1 les substrats chimiques utilisés	54
2- Méthodes spectroscopiques et appareillage d'analyse	55
2-1 Méthodes spectroscopiques	55
2-2-appareillage d'analyse	56
3- Protocole expérimental utilisé	56
4-Les mécanismes des réactions	57
5-Les résultats expérimentaux et interprétation	60
5-1 – Colorants synthétisés par une copulation avec le 2- naphtol	60
5-2 – Colorants synthétisés par une copulation avec le 1- naphtol	68
II- étude Chromatographique DE deux COLORANTS COL.AI et COL.AII	71
Introduction	72
1-Les différents types de chromatographie	72
2-L'application de la chromatographie sur couche mince (CCM) sur les colorants COL.AI et COL.AII	74
2-1- Principe	74

2-2- Le matériel	75
2-3- Conduite de la chromatographie	76
3- Résultats et discussion	79
<i>CHAPITRE III :</i>	83
<i>ETUDE CRISTALLORAPHIQUE</i>	
Résolution structurale par diffraction rx du	84
1-(3-chlorophénylazo)-2- naphтол	
Introduction	85
1- Etude cristallographique du colorant C₁₆H₁₁N₂OCl:	89
Introduction	89
1-1- Collecte des données	89
1-2- Enregistrement et traitement des intensités diffractées	90
1-3- Détermination de la structure	91
1-4- Description de la structure et discussion	93
Conclusion	94
Bibliographie	105
Annexe 1 : données cristallographiques	109
Anexe2 : spectres RMN	113
Anexe3 : spectres IR	141

CHAPITRE I :

LES COLORANTS AZOIQUES

***I-1- GENERALITE SUR
LES
COLORANTS***

Introduction :

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

Les colorants par définition sont des substances fortement colorées, ils peuvent être naturels (d'origine animale, végétale) ou synthétiques. Ces derniers sont actuellement les plus utilisés, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques reposent sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo (-N=N-). Ce groupe découvert vers 1860 par le chimiste anglais JOHAN GRIESS [1].

Les premiers colorants employés par l'homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées); quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale comme les argiles, qui sont colorées par des oxydes métalliques (ocres). En effet, les colorants d'origine minérale, par leur facilité de préparation - uniquement le broyage -, sont très tôt employés, souvent dans la parure du corps. Les Chinois utilisaient déjà le cinabre (sulfure de mercure), 3000 ans av. J.-C., pour la préparation du rouge vermillon [2].

Depuis le milieu du 19^e siècle, les recherches menées ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants où l'on trouve souvent des imitations de la structure

chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

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 [3].

1-La nature des colorants

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

1-1- Les colorants naturels

Ils sont obtenus à partir des méthodes faciles comme le chauffage ou le broyage d'extraits de matières minérales ou organiques. Ils sont très divers, dans les fleurs et les fruits, peuvent présenter des différences de couleur (rouge des roses, bleu des bleuets et La pourpre de Tyr) [4-5].



1-2- les colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène. À partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques qui, en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers [6-7].



2- Théorie simplifiée des propriétés colorantes

La théorie du pouvoir colorant a été introduite par WITT en 1876, à l'époque du grand essor des recherches sur les colorants de synthèse [3].

2-1- Les groupes chromophores

La théorie du pouvoir colorant doit son origine à l'observation suivant laquelle les composés colorés se décolorent quand ils réagissent avec l'hydrogène, en le fixant. Comme cette hydrogénation se produit dans les régions de la molécule des colorants qui présentent une liaison multiple, les molécules colorées doivent renfermer des groupes d'atomes insaturés responsables de la couleur (groupes chromophores). Effectivement, les colorants organiques sont [8] :

- des dérivés éthyléniques, renfermant un ou plusieurs groupes ($-C=C-$);
- des dérivés carbonylés ($-C=O$);

- des dérivés nitrosés (-N=O);
- des dérivés nitrés -NO₂
- ou azoïques (-N=N-)

2-2- Les groupes auxochromes

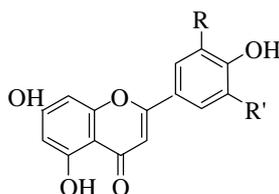
Outre ces groupes insaturés, les molécules colorées doivent, pour être des colorants, renfermer également des groupes salifiables qui permettent leur fixation sur les substrats (groupes auxochromes) : il s'agit essentiellement de groupes acides (-COOH, -SO₃H, -OH, etc.) ou basiques (-NH₂, -NHR, -NR₂), qui peuvent ou non modifier la couleur du colorant [9].

3- Les principaux colorants

Les colorants les plus importants sont les colorants azoïques, comme par exemple le rouge Congo. Ces colorants représentent environ 50 p. 100 de la production mondiale des substances colorantes et ils ont un domaine d'application très large. Les autres colorants importants sont les colorants du triphénylméthane, comme le magenta et le violet de méthyle, les colorants de la phtaléine, les colorants aziniques, comme le mauve, et les colorants anthraquinoniques, comme l'alizarine. Une nouvelle famille importante de colorants est celle des phtalocyanines, de couleur bleue ou verte, qui ont une structure chimique semblable à celle de la chlorophylle [10].

3-1- Les anthocyanines

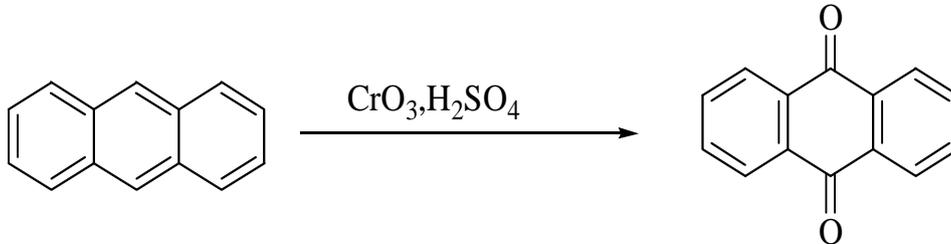
Les anthocyanes, molécules faisant partie de la famille des flavonoïdes et capables d'absorber la lumière visible, sont des pigments qui colorent les plantes en bleu, rouge, mauve, rose ou orange [11].



Le flavone

3-2- Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et aminos (-NH₂). On obtient des composés de toutes les teintes [12].



3-3- Les caroténoïdes

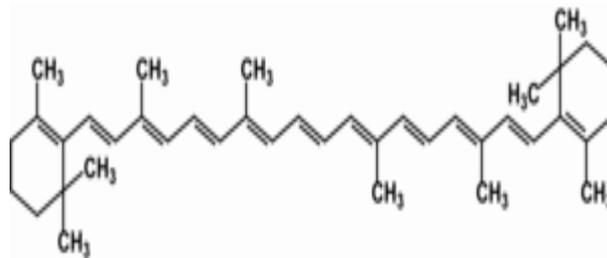
Ce sont les pigments naturels les plus répandus; ils possèdent surtout des teintes jaunes et rouges. La plupart comportent environ 40 atomes de carbone.

Exemple:

Le Carotène : pigment de couleur rouge, à longue molécule constituée d'une chaîne hydrocarbonée (C₄₀H₅₆), dont on connaît trois isomères, α , β et γ .



La coloration rose des plumes du flamant est dû à l'accumulation de carotène contenu dans son alimentation.



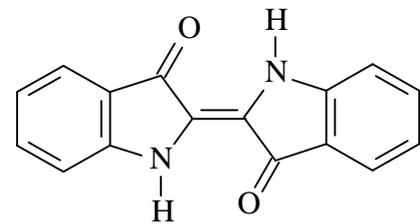
Beta-carotène

3-4- Les colorants indigoïdes

Ce sont des colorants résistants. Ils sont de nos jours essentiellement synthétisés. Ils ont pour structure de base l'indole que l'on trouve dans les coquilles de certains escargots de mer, ainsi que dans les plantes et les animaux [13].

Exemple:

L'Indigo : l'emploi de l'indigo naturel pour la teinture remonte à environ 2500 ans av. J.-C sous forme de colorant bleu. Il était obtenu par macération des feuilles de plusieurs espèces d'indigotier, qui renferment un hétéroside, l'indican; celui-ci libère au cours de l'opération un aglycone (l'indoxyle), qui s'oxyde et se change en indigo. À partir du 20^e siècle, l'indigo naturel fut remplacé par l'indigo de synthèse et par de nombreux colorants dit indigoïdes, de sorte que la culture des indigotiers régressa fortement.



Indigo

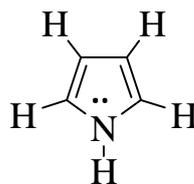
3-5- Les mélanines

Mélanines sont des dérivés phénoliques complexes, bruns et noirs. Elles dérivent d'un acide aminé particulier (la tyrosine).

La mélanine est le pigment responsable de la coloration de la peau, des cheveux, des yeux chez l'homme. Et les [téguments](#) dans le règne animal.

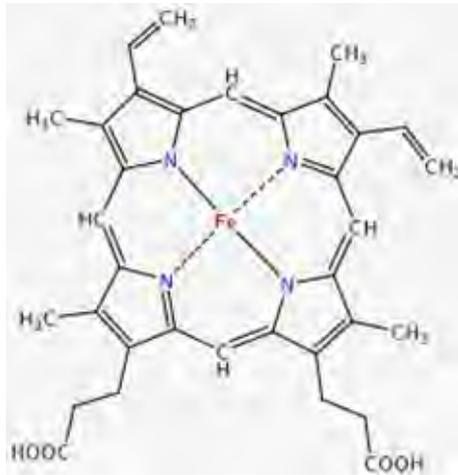
3-6- Les pigments tétrapyroliques

Ils sont des complexes métalliques, dont la structure de base est de quatre cycles pyrroliques, on les trouve dans les coquilles d'oeufs, les plumes, les os, l'urine, les levures et les feuilles vertes.



Pyrole

Leurs fonctions physiologiques jouent un rôle important chez les animaux, les plantes et les micro-organismes, Les plus importants sont la bilirubine, la chlorophylle et l'hémoglobine



L'hémoglobine

3-7- Les colorants azoïques

Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue. Tous ces colorants sont obtenus synthétiquement. Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un [groupement azoïque](#) reliant deux [noyaux benzéniques](#), les colorants azoïques résultant de la copulation diazoïque des amines aromatiques primaires.

4- Classification des colorants

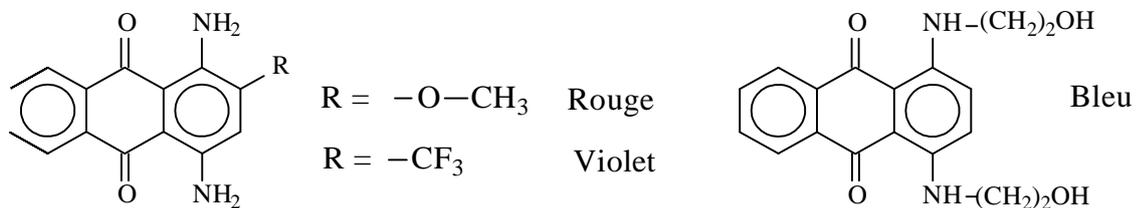
La classification des colorants les plus utilisées est celle du Couleur Index qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de classification complémentaires: l'un utilise l'appellation usuelle, basé sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, l'autre la structure chimique (numéros de Couleur index).

4-1- Classification technologique

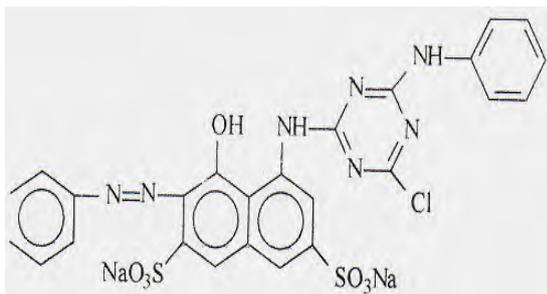
La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...). La confidentialité sur la

composition chimique peut être préservée. Elle comprend trois éléments: le nom générique de la classe d'application; la couleur et le numéro d'ordre chronologique d'inscription au Couleur Index. , par exemple, Le Disperse Bleu 106, est un colorant de couleur bleue, de la classe d'application Disperse, insérée en 106^e position parmi les colorants bleus Disperse. Certaines classes d'applications sont plus spécifiques de secteurs d'utilisation. Les colorants Disperse et réactifs servent à teindre les textiles [14].

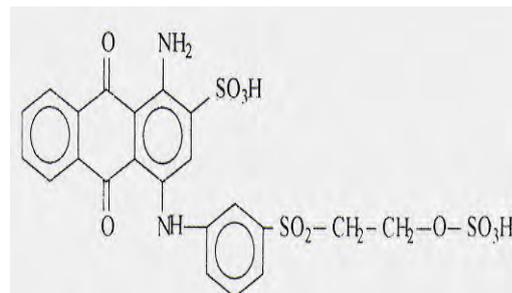
Les colorants textiles les plus utilisés dans le monde sont: les colorants Disperse (des classes chimiques azoïques, anthraquinoniques et nitro), qui colorent essentiellement les fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose



Les colorants réactifs (de la classe chimique azoïque et phthalocyanine) qui colorent plus spécialement les fibres cellulosiques (mais aussi la soie, la laine et le polyamide). Les bases d'oxydation sont présentes dans les colorations capillaires. Les colorants des plastiques, peintures et encres sont essentiellement des pigments.



Colorant rouge pour coton



colorant bleu brillant (remazole R)

Les Principales classes d'application des colorants, leurs caractéristiques et leurs utilisations sont rassemblées dans le tableau suivant [15]:

Classe d'application	Caractéristiques	Les utilisations
colorants acides métallifères ou non		Soie, laine, poils (mohair, cachemire...)
Composants azoïques d'accouplement : naphthols	Fabrication colorant solide avec fixation dans la fibre solide	Cellulosiques
colorants basiques		Acryliques
colorants développeurs		Coloration capillaire
colorants directs : substantifs	Application directe sur les fibres Dans des bains neutres ou alcalins grande réversibilité	Cellulosiques Soie
colorants dispersés	Très faiblement solubles dans l'eau	Polyester Acétate, triacétate de cellulose Polyamides Acryliques PVC Jamais sur fibres naturelles
Agents fluorescents	colorants blancs avec un pouvoir fluorescent qui donnent un aspect plus blanc	Toutes fibres
colorants alimentaires		Coloration des aliments
colorants formés <i>in situ</i>		
Mordants (au chrome)	Nécessité d'un traitement associé, avec un sel métallique pour former une combinaison solide	Laine Polyamides
colorants naturels	Présence de ces colorants dans la nature	
Base d'oxydation		Coloration capillaire
colorants réactifs	Liaison covalente avec les fibres Propriétés de brillance et de très bonne tenue au lavage	Cellulosiques Coton, lin, laine, soie Certains polyamides
colorants réducteurs	Servent à décolorer par destruction des colorants	
Soufre		Cellulosiques
colorants solubles dans les solvants		Matières plastiques
colorants de cuve	colorants insolubles appliqués sous forme soluble réduite puis réoxydés en forme insoluble après absorption par les fibres	Cellulosiques
Pigments	Insolubles dans l'eau (contrairement aux colorants) : coloration sans opération chimique de teinture	Toutes fibres textiles Plastiques Encres Peintures

4-2- Classification chimique

Les colorants dont la formule chimique est divulguée sont également classés dans le Couleur Index par un numéro de Couleur Index: « CI number ». À partir de la classification chimique du Couleur Index, sont classés les colorants en 10 classes.

I - Colorants nitro (CI 10300-10999), dont certains ont la diphenylamine comme structure de base.

II - Dérivés du triphénylméthane (CI 42000-44999), rarement utilisés.

III - Dérivés du xanthène (CI 45000-45999), dont la fluorescéine et l'éosine (usage médical).

IV - Dérivés de l'acridine (CI 46000-46999). Les composés étaient auparavant utilisés comme antiseptiques.

V - Dérivés de la quinoléine (emploi surtout dans les cosmétiques, les médicaments et l'alimentation).

VI - Azines (CI 50000-50999).

VII - colorants anthraquinoniques (CI 58000- 72999). C'est la deuxième classe de colorants textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles.

VIII - colorants indigoïdes (CI 73000-73999). Ils sont utilisés pour la teinture des textiles et sont également appelés « vat pigments » (ou pigments de cuve).

IX - Phtalocyanines (CI 74000-74999). Ils sont formés. Ils sont retrouvés dans les couleurs bleu turquoise et vert vif.

X - Bases d'oxydation. Ce sont des composés aromatiques, utilisés comme intermédiaires dans les colorations permanentes des cheveux. Ils représentent les sensibilisants les plus puissants des colorations capillaires chez les coiffeurs et les clients se colorant les cheveux [16-1].

5- 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 misent en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (La gamme produite est complète, unique et identifiable. Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités) [17].

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 [18].

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, antimalariques, etc.).

6- Répertoire des colorants alimentaires [19].

Code	Nom usuel	Origine	Utilisation	Effet(s) sur la santé
E 100	Curcumine	Extrait du curcuma	Moutarde, potages, produits laitiers	A forte dose, stimulent les sécrétions biliaires
E 101	Riboflavine	Origine végétale	Produits laitiers, pâtisserie, desserts	Bénéfique car c'est la vitamine B2
E 102	Tartrazine	Synthétique	Nombreux aliments et médicaments	Rend hyperactif, cancérigène, mutagène

E 104	Jaune de quinoléine	Synthétique	Liqueurs, boissons, bonbons	Cancérogène ; interdit en Australie, U.S.A
E 110	Jaune-orangé S	Synthétique	Nombreux aliments	Rend hyperactif, cancérogène, tumeurs rénal chez les animaux. Cancérogène ?
E 120	Cochenille, Carmin	Origine animale	Apéritifs, charcuterie, produits laitiers	Risque d'intolérance mineure
E 122	Azorubine	Synthétique	Nombreux aliments	Rend hyperactif, cancérogénicité controversée
E 123	Amarante	Synthétique	Caviar seulement en France (très réglementé), interdite aux Etats-Unis	Rend hyperactif, cancérogène, dépôts calcaires dans les reins chez les animaux
E 124	Rouge cochenille	Synthétique	Nombreux aliments	Rend hyperactif, cancérogène
E 127	Erythrosine	Synthétique	Bonbons, fruits au sirop, fruits confits	Cancer thyroïde chez les animaux, influence sur les fonctions nerveuses
E 131	Bleu patenté V	Synthétique	Glaces, bonbons, liqueurs	Cancérogénicité non établie, interditen Australie
E 132	Indigotine	Synthétique	Nombreux aliments	Innocité très mal connue
E 140	Chlorophylle	Naturel végétal	Très rare en France	Considéré inoffensif
E 141	Cuivre + chlorophylle	Naturel + cuivre	Très rare en France	Problématique pour certaines maladies
E 142	Vert acide brillant	Synthétique	Bonbons, desserts, liqueurs	Serait cancérogène

E 151	Caramel	Naturel végétal (issu du maïs transgénique)	Nombreux aliments	Considéré comme inoffensif
E 151	Noir brillant BN	Synthétique	Bonbons, glaces	Rend hyperactif, diminue activité enzymes
E 153	Charbon végétal médicinal	Naturel végétal	Nombreux aliments, autorisé en France pour le fromage de chèvre biologique	Considéré comme inoffensif
E 160*	Caroténoïdes	Naturel ou synthétique	Nombreux aliments	Bénéfique car c'est la vitamine A
E 161*	Xanthophylles	Naturel végétal	Potages, charcuteries, condiments	Considéré comme inoffensif
E 162*	Bétanine	Naturel végétal	Nombreux aliments	Considéré comme inoffensif
E 163*	Anthocyanes	Naturel végétal	Très rare en France	Considéré comme inoffensif
E 170	Carbonate de calcium	Minérale	Très rare en France, utilisé pour toute l'A.B	Considéré comme inoffensif
E 171	Dioxyde de titane	Minérale	Très rare en France	Cancérogénicité non établie
E 172	Oxydes de fer	Minérale	Rare en France, utilisé pour certains aliments de l'A.B	Considéré comme inoffensif
E 173	Aluminium	Minérale	Enrobage des confiseries au sucre	Suspecter de faire apparaître la maladie d'Alzheimer
E 174	Argent	Minérale	Enrobage des confiseries au sucre	Empoisonnement des reins

E 175	Or	Minérale	Enrobage des confiseries au sucre	Perturbation formule sanguine
E 180	Pigment rubis	Synthétique	Seulement croûte de fromages comestibles	Rend hyperactif, cancérigène ?

* colorations diverses

** dose journalière admissible

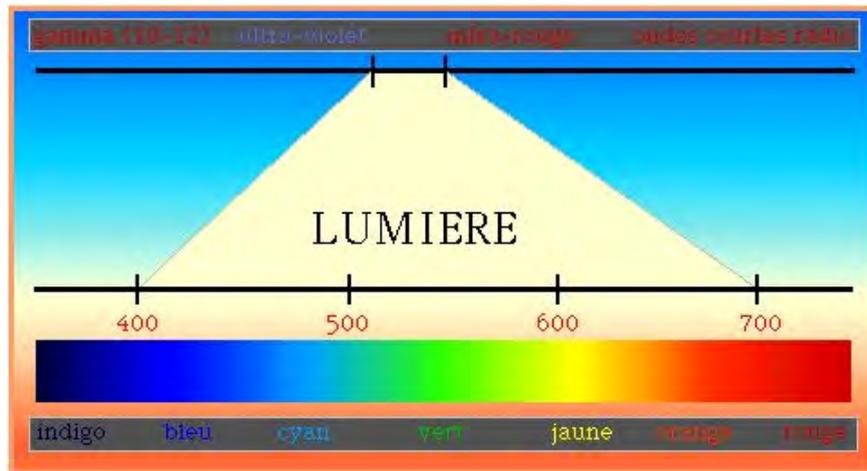
7 - la couleur

La couleur est un phénomène fascinant, sensation visuelle associée aux longueurs d'onde de la lumière visible reçue par l'œil. Ou bien c'est l'impression produite sur l'œil par les diverses radiations constitutives de la lumière

Ressentie par l'homme et par certains animaux, cette perception de la couleur résulte d'un procédé neurophysiologique complexe mis en jeu dans la rétine de l'œil, qui capte la lumière grâce à des cellules en forme de bâtonnets et de cônes : alors que les bâtonnets enregistrent l'intensité globale de la lumière, les cônes sont sensibles à trois gammes de longueurs d'onde différentes, le cerveau se chargeant d'en faire une synthèse qui se traduit par une couleur [20].

La couleur est due aux ondes lumineuses. Ces ondes naissent de sources produisant de la lumière (soleil). Notre œil ne peut percevoir que les ondes dont les longueurs sont comprises entre 400 et 800 nm . Les différentes longueurs d'ondes correspondent à des couleurs différentes.

Le soleil a un rayonnement qu'on appelle le rayonnement électromagnétique. La lumière faite partie de ce rayonnement, elle est située sur une longueur d'onde particulière. Les couleurs se situent elles aussi sur une longueur d'onde qui leur est propre. Les longueurs d'onde se mesurent en mètre, la lumière qui se situe sur une bande très étroite se mesure en nanomètre [21].



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.

8-La formation de couleur

Elle peut se faire selon deux méthodes ; la méthode par soustraction, par addition ou par partition[22-7].

8-1- méthode additive

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)

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.

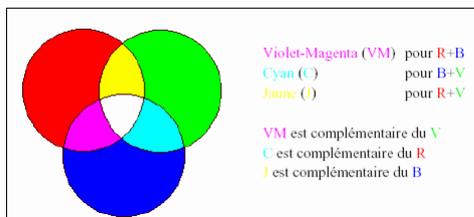
Ainsi :

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

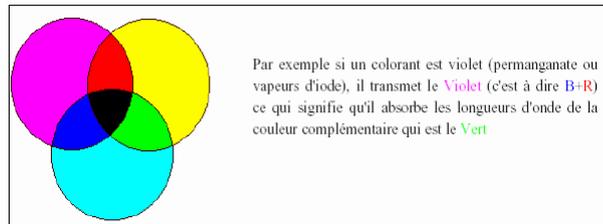
8-2-méthode soustractive:

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

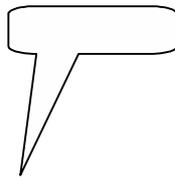
Par exemple si un colorant est violet (permanganate ou vapeurs d'iode), il transmet le Violet (c'est à dire B+R) ce qui signifie qu'il absorbe les longueurs d'onde de la couleur complémentaire qui est le Vert



méthode additive.



méthode soustractive



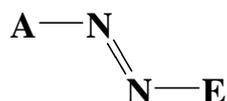
I -2-LES AZO- COMPOSES

Introduction:

Les azo-composés constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de la moitié des colorants préparés dans le monde, Ces structures caractérisées par le groupe fonctionnel azo (- N=N -) unissant deux radicaux alkyle ou aryle identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques) [23].

Le groupe azo peut être répété dans une même molécule : on a affaire à des disazoïques, des trisazoïques et plus généralement à des polysazoïques.

La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine [22].

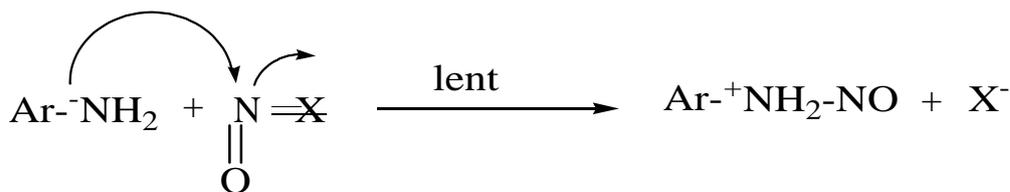


1. Préparation générale des azoïques

Les azoïques résultent, entre autres, de deux opérations successives : la diazotation et la copulation.

1-1- Diazotation:

Elle consiste à faire agir (X-N=O) ou un composé lui donnant naissance sur un sel d'amine aromatique primaire à basse température. La réaction se schématise ainsi:



Ou : X = OH (acide nitreux)

X = ONO (anhydride nitreux)

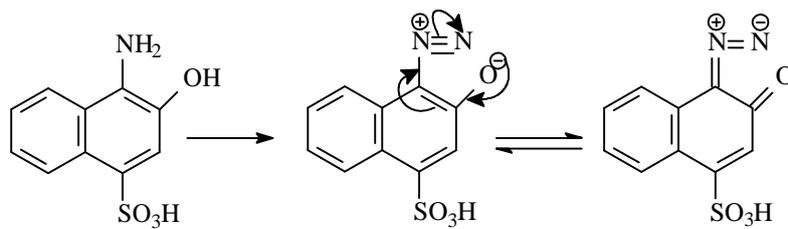
X = Cl (chlorure de nitrosyle)

La vitesse de ces réactions dépend essentiellement de la nature des amines de départ [24].

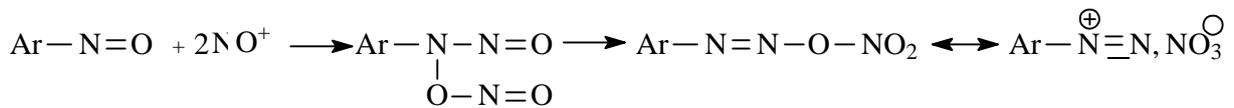
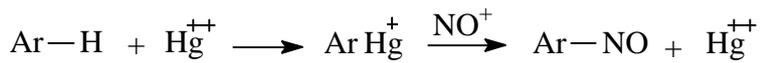
Le sel de diazonium est en général très soluble dans l'eau et la solution est utilisée pour la seconde phase.

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.

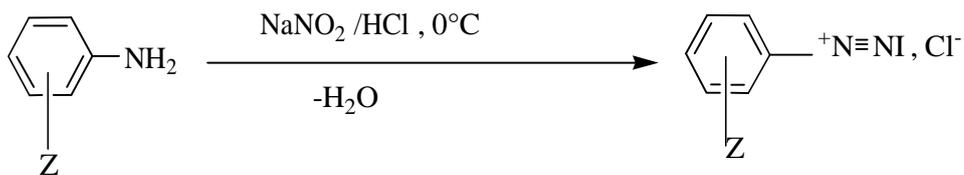
Dans le cas de certains aminophénols très sensibles à l'action oxydante de l'acide nitreux, on doit recourir quelque fois à des techniques spéciales. Ainsi, l' amino-1-hydroxy-2-sulfo-4-naphtalène, intermédiaire important, est diazoté en absence d'acide minérale, en solution aqueuse vers 20°C, par le nitrite de sodium sous forte agitation [5].



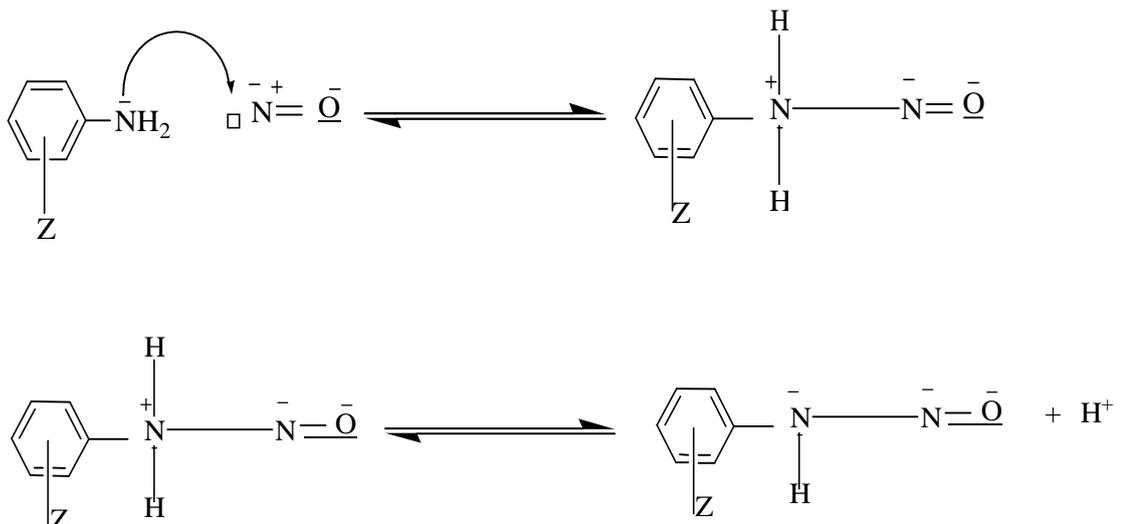
* On peut diazoter aussi certains composés aromatiques autres que les amines primaires par action d'acide nitreux en milieu sulfurique en présence de sels mercuriques comme catalyseur, le mécanisme proposé correspond au schéma suivant [25].

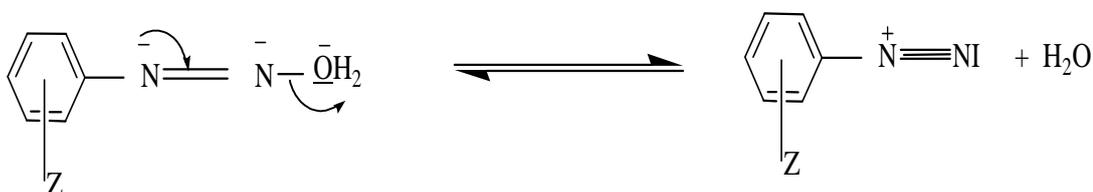
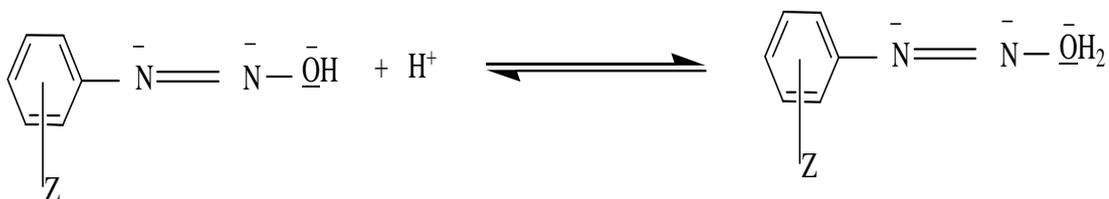
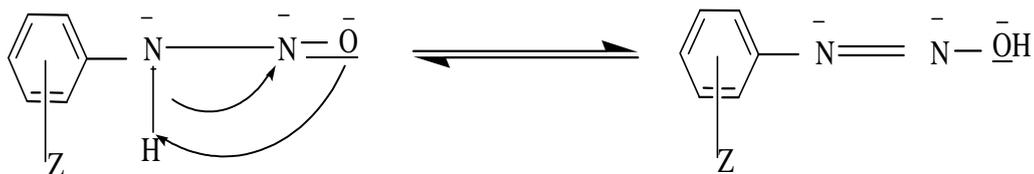


* Un exemple de diazotation d'amine aromatique



Le mécanisme est le suivant.

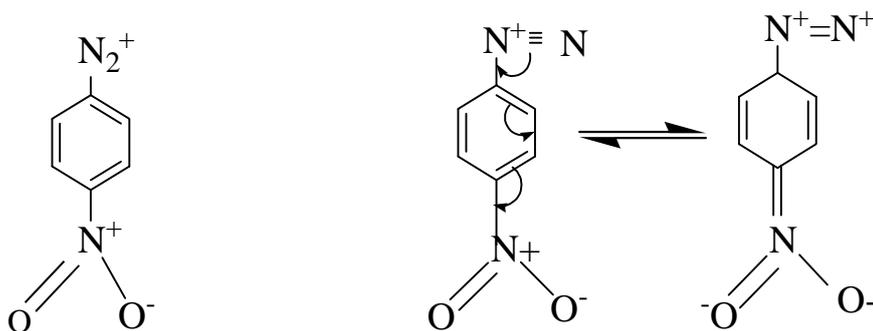




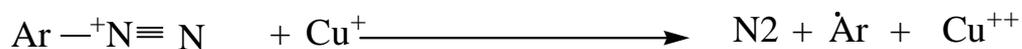
** Réactivité des sels diazonium

Les sels diazonium aromatiques ne sont pas très réactifs mais ils sont capables d'effectuer des substitutions électrophiles aromatiques.

L'introduction de groupements électroattracteurs comme le groupe nitro en position ortho ou para du groupement diazonium renforce son caractère électrophile en augmentant la charge positive de ce groupement [26].

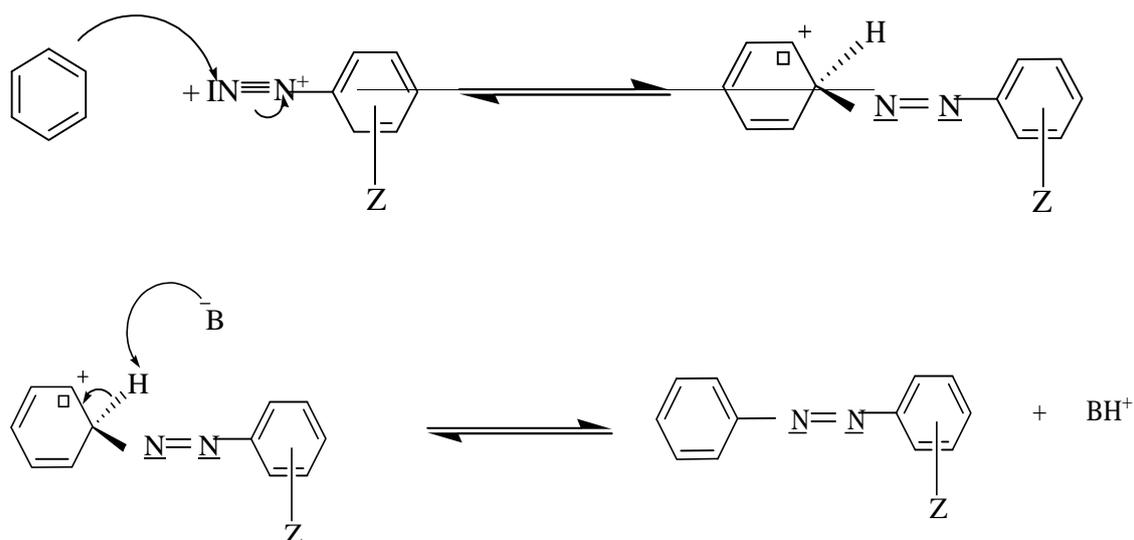


Dans d'autres réactions, le cation diazonium perd de l'azote, se comportant comme source de cation Ar^+ . Toutefois, cette décomposition n'est probablement pas toujours ionique; divers métaux et leurs sels, ceux de cuivre en particulier, la facilitent; dans ce cas, on admet une décomposition radicalaire [27]



1-2-Copulation:

Les ions diazonium réagissent comme électrophiles dans la réaction de substitution. Il s'ensuit que les positions où le couplage se produirait sont celles où il y a une densité accrue d'électrons, généralement sur les atomes de carbone dans les systèmes aromatiques ou les systèmes hétérocycliques aromatiques, et dans certains cas, sur des atomes de carbone actifs d'une chaîne aliphatique comme dans l'acétoacétanilide. En chlorure de benzenediazonium, le cation de diazonium peut être représenté comme hybride de résonance selon [28]:

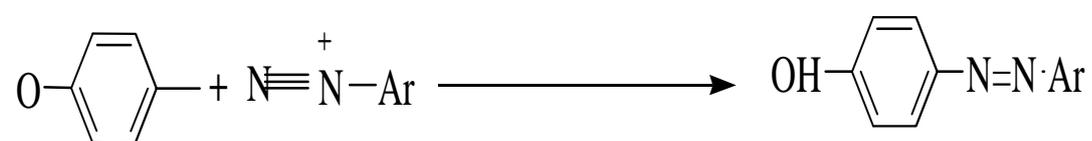


L'ion diazonium peut réagir soit avec un phénol soit avec une amine aromatique, on obtient un composé coloré: un azoïque phénol ou une azoïque amine.

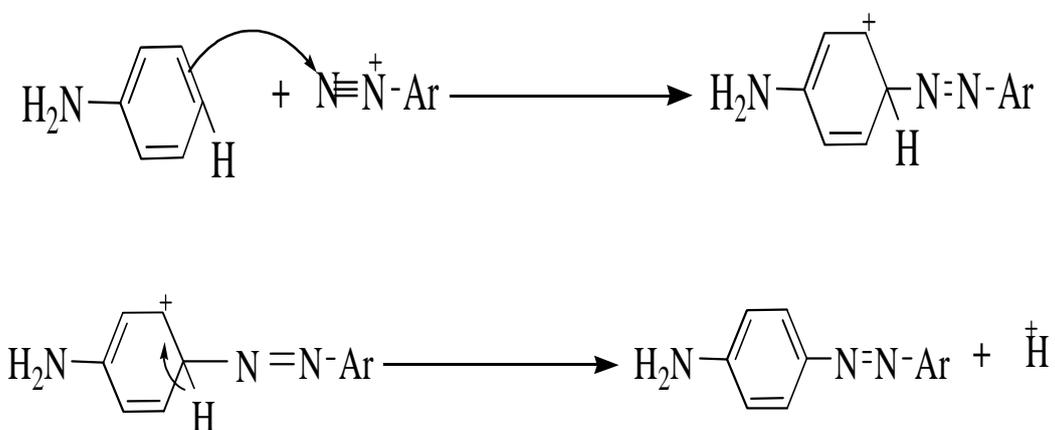
La plupart des composés ainsi obtenus sont colorés car les nombreuses conjugaisons entre doubles liaisons qui existent dans la molécule, déplacent le spectre d'absorption vers le visible.

Les molécules obtenues sont des colorants azoïques à la condition d'être salifiables. Les azoïques phénols sont solubles dans les bases alcalines, les azoïques amines sont solubles en milieu acide.

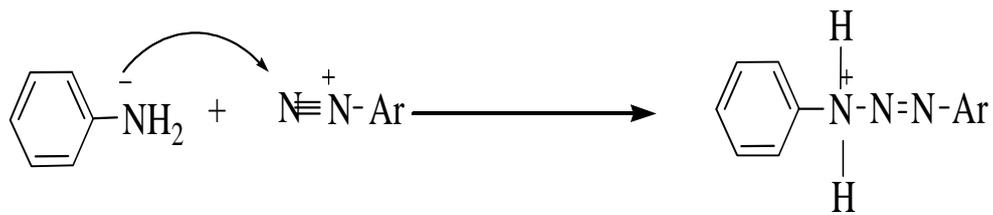
La copulation avec un phénol en milieu basique; c'est l'ion phénoxy qui réagit sur l'ion diazonium [28-29]:



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

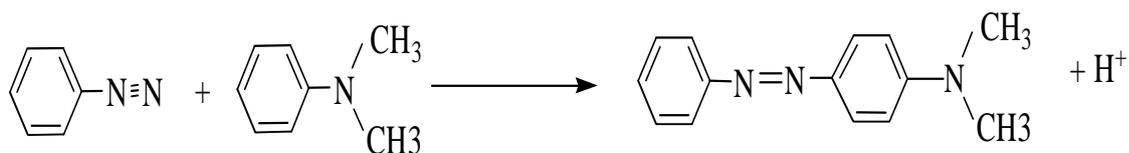


En milieu neutre ou acide faible (acide éthanoïque), la réaction avec des amines primaires ou secondaires conduit à un triazène [30]:



La copulation avec une amine tertiaire donne des azoïques amines, solubles comme nous l'avons dit, en milieu acide [31].

Dans l'exemple choisi le composé obtenu est le jaune de méthyle (car il était autrefois utilisé comme colorant des matières grasses).



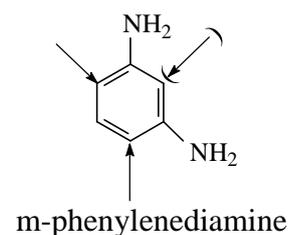
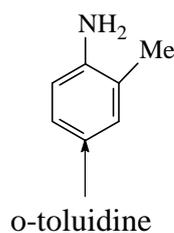
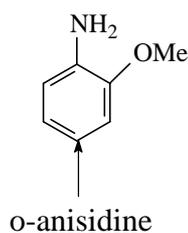
2-

Les composants de copulation

2-1-Dérivés de benzène

A -Amines.

Les amines aromatiques primaires sont utiles et souvent utilisées comme des copulants.



Les flèches indiquent la position habituelle de couplage.

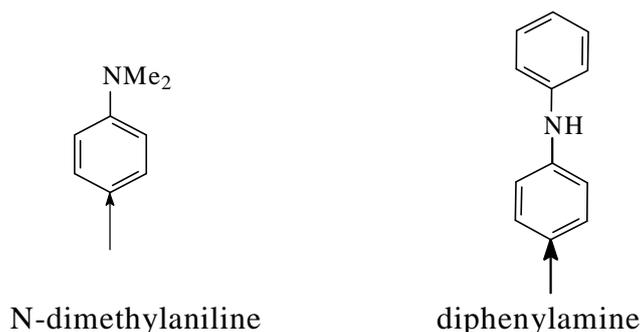
La copulation est habituellement effectuée en milieu acide.

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 [32]:



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

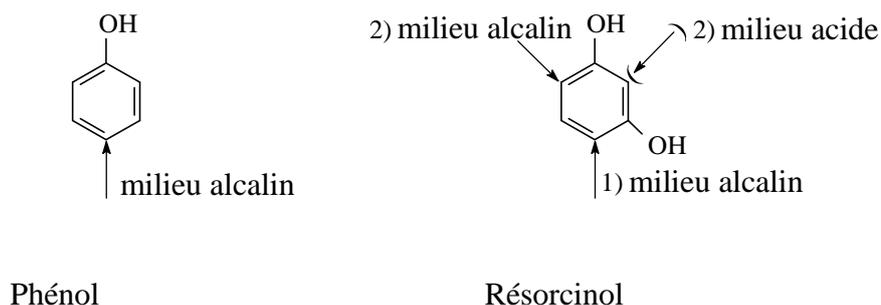
Les exemples des amines secondaires et tertiaires utilisées comme composants de copulation sont:



B- Dérivés hydroxy

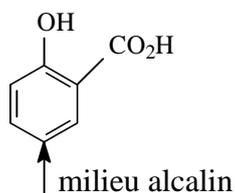
Le phénol et le résorcinol sont des composants de copulation importants,

le couplage se fait principalement en position- 4 –(milieu alcalines) pour le phénol et pour le résorcinol en position 4 , 6(milieu alcalin),ou position 2 (milieu acide) [33].



C- Acide salicylique.

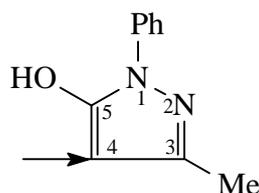
C'est un copulant largement répandu, particulièrement pour les colorants chromable et se produit en 179 colorants azoïques (de constitution connue) énumérés dans l'index de couleur, 72 étant disazoïque et 75 trisazoïque [34].



Acide salicylique

2-2-Méthylphénylpyrazolone

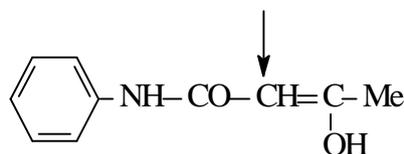
Le copulant hétérocyclique le plus versatile est le 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolone montré ici sous sa forme énol :



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 -CH₃ sont présents en position-3, est employé dans une certaine mesure comme composants de copulation.

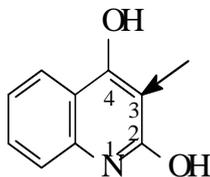
2-3-Dérivé acétoacétanilide .



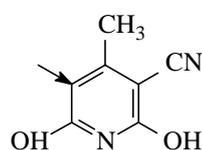
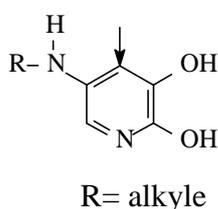
Cet intermédiaire a des utilisations importantes dans les synthèses de colorants et permet de former un certain nombre de colorants directs. Il est également employé comme composant azoïque d'accouplement.

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

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



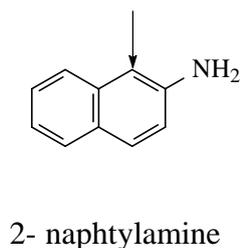
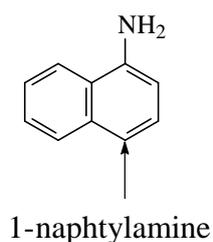
Deux dérivés de dihydroxypyridines sont aussi pareillement utilisés:



2-5- Dérivés de naphtalène

A -Naphthylamines

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

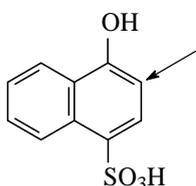


Le 2-naphthylamine, un carcinogène puissant connu, n'est plus fabriqué de nos jours alors que le 1-naphthylamine est employé comme diazoïque ou copulant, ou par fois en tant que tous les deux.

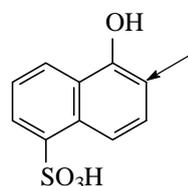
Les dérivés acides sulfoniques des naphthylamines, particulièrement ceux qui contiennent plus d'un groupe $-SO_3H$ ne sont pas cancérigènes et sont généralement appliqués dans la fabrication de colorants azoïques [35].

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

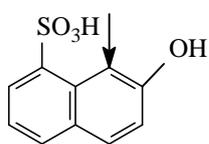
-Acides de naphtolmonosulphonique.



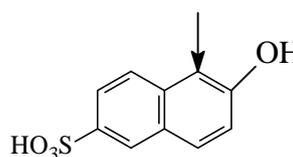
Acide Nevil et Winther



Acide 1-naphtol-5-sulphonique

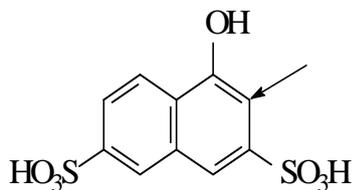


Acide Crocein

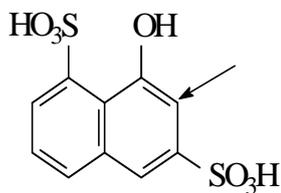


Acide Schäffer

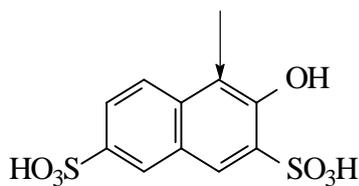
- Acides de naphtoldisulphonique .



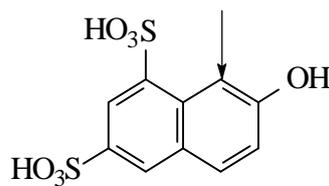
Acide 1-naphtol-3,6-disulphonique



Acide Epsilon

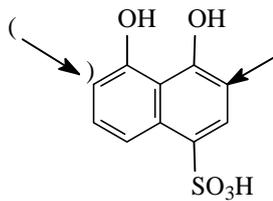


Acide R

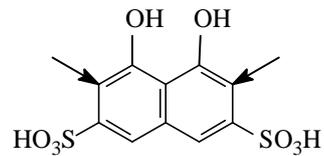


Acide G

- Acides de dihydroxynaphtalenesulphonique .



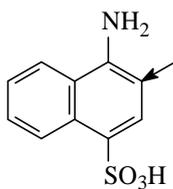
Acides 4,5-dihydroxynaphtalene-
1-sulphonique



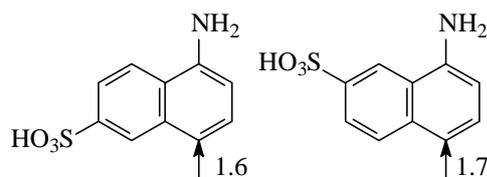
Acide chromotrope

-Acides de naphthylaminesulphonique.

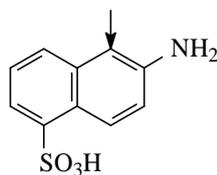
La présence de fonctions amines primaires dans les copulants permet la création d'un chromophore azo supplémentaire sur la structure de base (extension) .



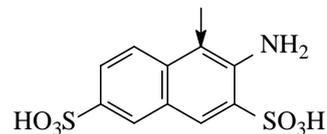
Acide naphthionique



Acide de Cleve



Acide 2-aminonaphtalene-
5-sulphonique

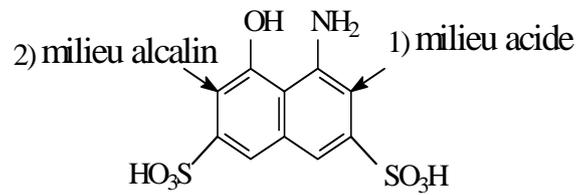


Acide 2-aminonaphtalene-
3,6-disulphonique

- Acides d'aminonaphtolsulphonique.

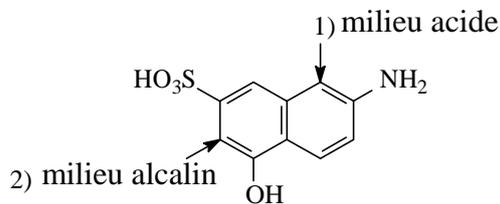
Une des plus importante de cette classe est l'acide H, l'acide 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulphonique, dont est issu des centaines de dérivés de colorants azoïques, parmi eux sont extensivement employés des colorants de laines, de coton et

de cuir. l'acides H peut coupler deux fois premier couplage :milieu acide ; deuxième couplage : milieu alcalin.

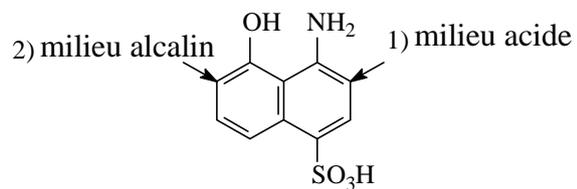


Acide H

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.



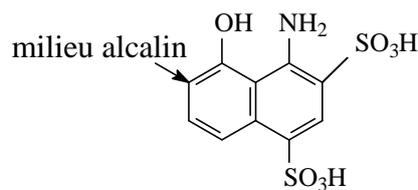
Acide J



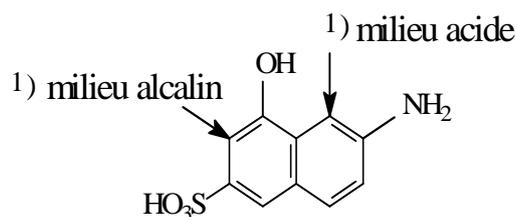
Acide S

Deux autres composants, bien connus , de copulation sont :

L'acide de Chicago:



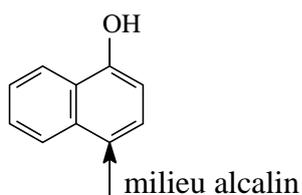
Et, l'acide Gamma qui peut coupler, selon les conditions, dans les positions sous-indiquées:



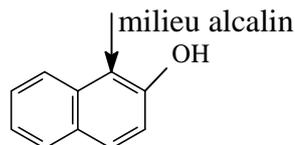
B - Naphtols

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

Le 1-naphtol couplera, dans des conditions fortement alcalines, en position-2, particulièrement avec des diazo-oxydes [36].



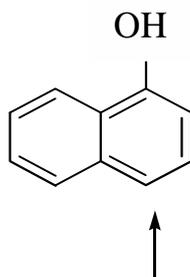
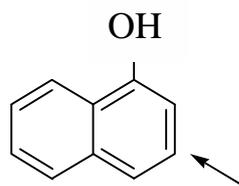
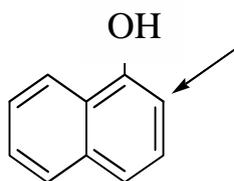
1-naphtol



2-naphtol

Remarque:

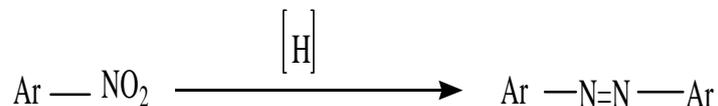
La copulation diazoïque avec le 1-naphtol donne un mélange des trois colorants différents :



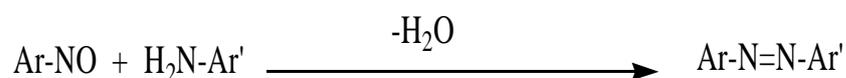
La séparation des colorants obtenus à partir de copulation avec le 1-naphtol, peut être réalisée par la chromatographie sur couche mince ou sur colonne.

3-Autres modes de préparation les azo-composés

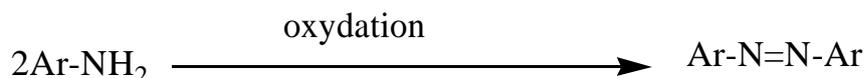
A- La réduction ménagée des dérivés nitrés



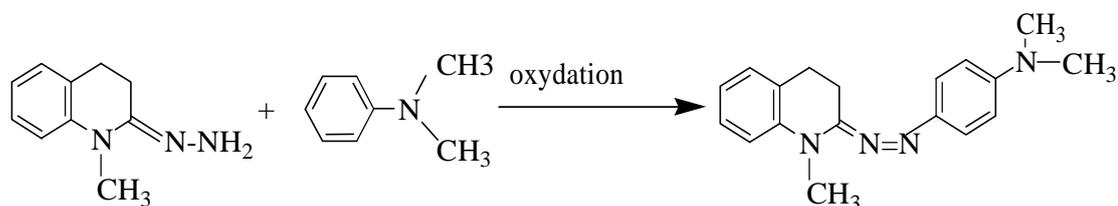
B- Condensation de dérivés nitrosés avec des amines



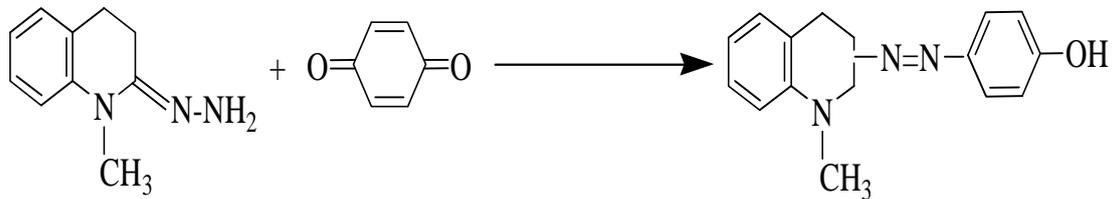
C- l'oxydation des amines dans des conditions particulières conduit parfois à des azoïques symétriques dénués de groupes OH ou NH₂ ou possédant ces groupes en méta.



D- La copulation oxydative, c'est-à-dire l'oxydation douce d'un mélange d'un hydrazone hétérocyclique avec une amine, un dérivé méthylénique ou un phénol a permis à Hunig de préparer un grand nombre d'azoïques hétérocycliques que les difficultés de diazotation des amines correspondantes ne permettent pas d'obtenir par la voie classique [37].



E- D'une façon analogue, les hydrazines hétérocycliques peuvent se condenser avec les quinones pour former des hydroxyazoïques



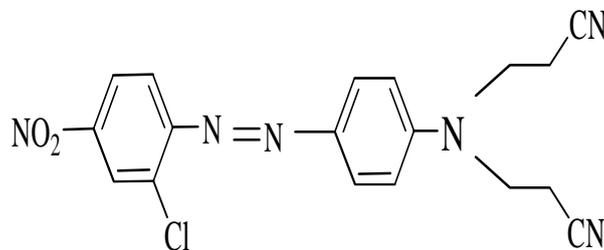
4- Les différentes catégories des colorants azoïques

4-1- les monoazoïques

Sont des colorants possèdent la formules générale X-N=N-Y, sachant que X, Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques [15-38].

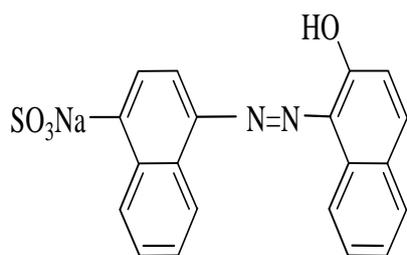
Parmi les colorants de cette catégorie, il y a :

Les colorants monoazoïques utilisés pour la teinture des polyesters, des polyamides...etc. :

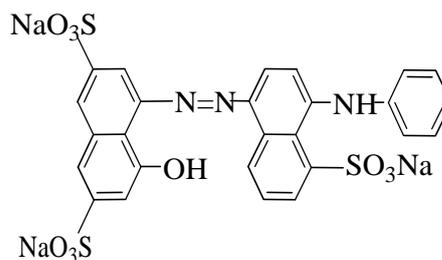


Colorant orange

Les colorants acides ont une grande affinité pour les fibres animales et protéiniques ; ils teignent directement la laine :

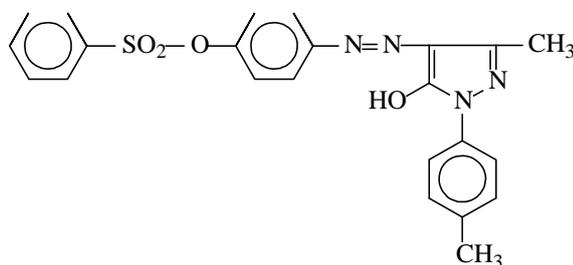


Colorant rouge



colorant bleu

Le colorant basique jaune utilisé pour la coloration de l'acétate de cellulose et qui présente une bonne solidité à la lumière et au lavage :



Colorant jaune

Actuellement, l'importance des colorants basiques pour fibres acryliques est considérable. les fabricant de colorant utilisent des noms commerciaux Au lieu de noms chimiques , Lyrcamine (Francolor) , Deorlene (Ciba) , Maxilon (Geigy) .

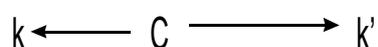
4-2- Les diazoïques:

Les azoïques résultent de deux opérations successives :

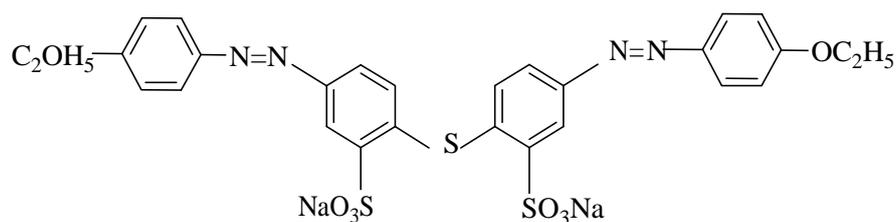
- la diazotation d'une amine primaire aromatique ou hétérocyclique qui aboutit à un sel de diazonium ou diazoïque ;

- 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 énon 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 [39].

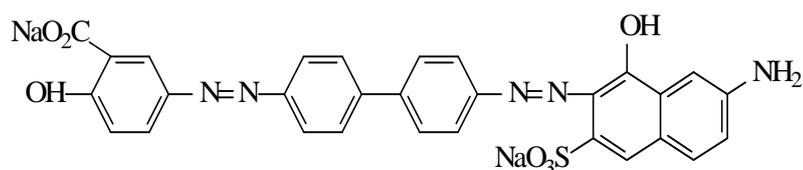
Si C contient deux groupes amine primaire, il peut parfois subir deux diazotations et conduit alors à des diazoïques primaires ($K = K'$ ou $K \neq K'$) :



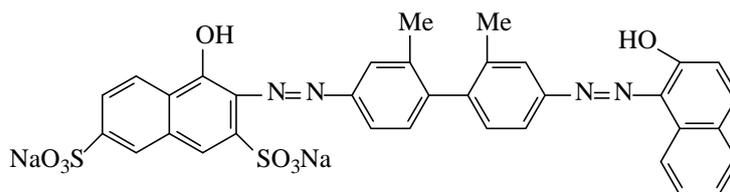
C'est le cas des dérivés diamines du diphenyle et des composés analogues.



Colorant jaune

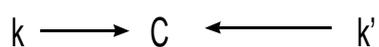


Colorant brun

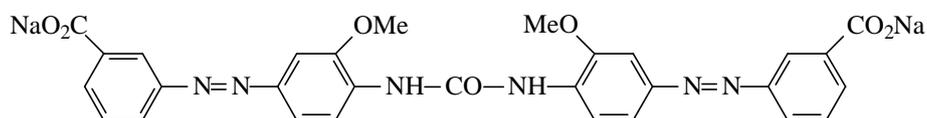


Colorant rouge

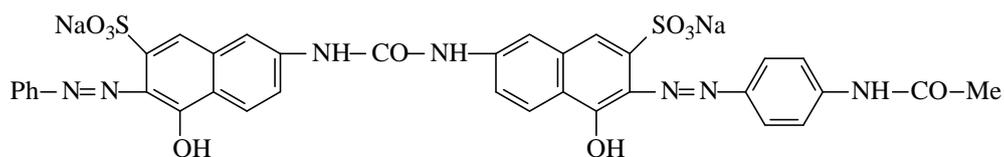
D'autres diazoïques primaires résultent de la copulation sur un même composant de deux molécules de sels de diazonium identiques ou non et sont schématisés par :



L'ordre et les conditions des deux copulations successives ne sont pas indifférents [40].

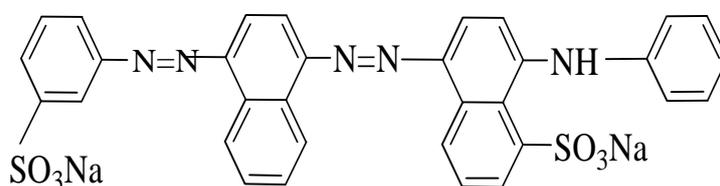
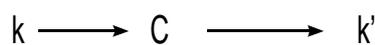


Colorant jaune

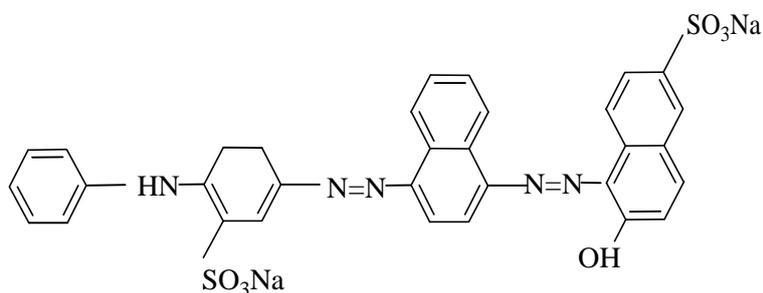


Colorant rouge

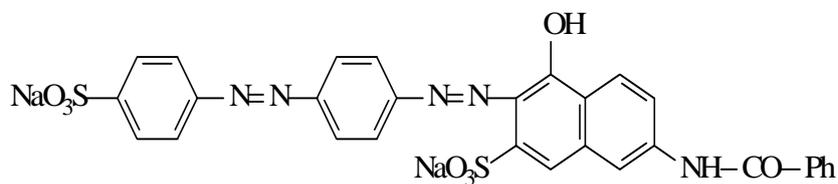
On nomme diazoïques secondaires ceux qui résultent de la diazotation d'un aminoazoïque suivie d'une copulation sur un second composant :



Colorant bleu



Colorant noire



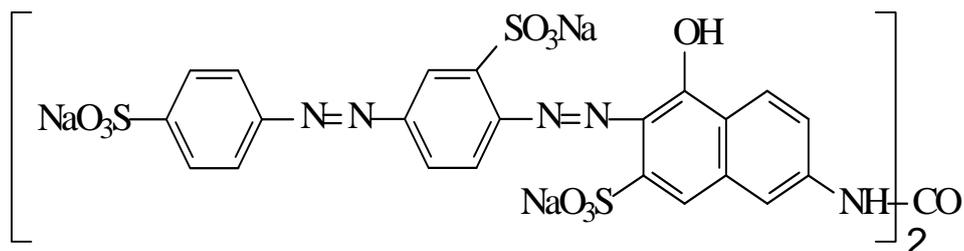
Colorant rouge

4-3-Les polyazoïques:

Sont des colorants possèdent 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 .

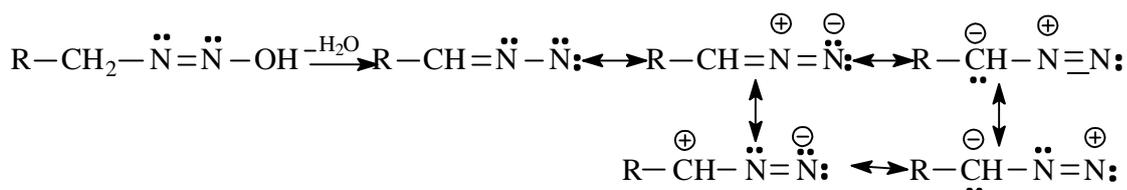
Un exemple important de cette catégorie est donné par le colorant rouge , qu'il est obtenu en diazotant l'acide 6-amino-3,4-azodibenzènesulphonique et l'accouplement a de l'acide de N-acetyl-J. Le groupe acétyle est hydrolysé avant l'étape de phosgénéation [41].



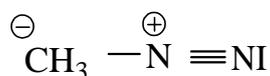
Colorant rouge

5- 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).



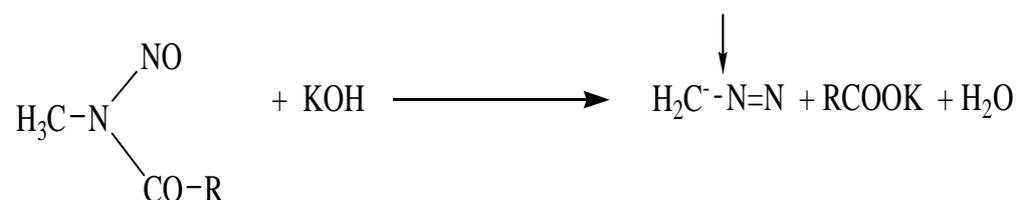
Différentes entités ont été isolées, en particulier le diazométhane CH_2N_2 ; leur couleur est jaune, le diazométhane agit surtout comme réactif nucléophile, grâce à sa charge négative partielle [1-34]



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

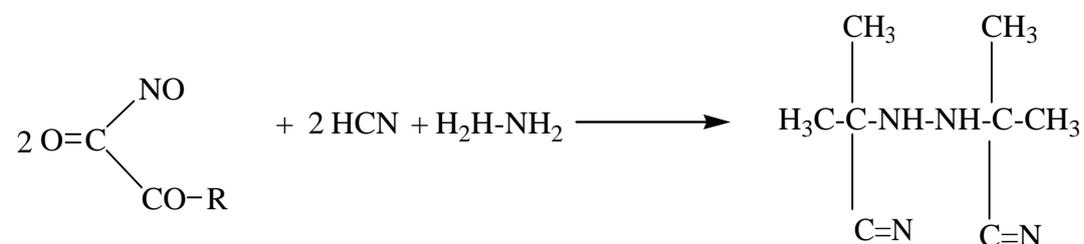


L'action des alcalis sur les dérivés N-nitrosés conduit aux diazoalcanes, particulièrement au diazométhane.

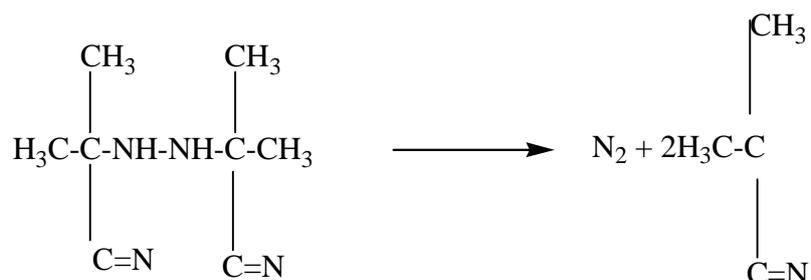


On utilise couramment la nitrosométhylurée, plus récemment le N-méthyl-N-nitrosotoluène-p-sulfonamide. Le diazométhane, toxique et explosif, est très dangereux. On l'emploie en solution étherée comme agent de méthylation.

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.



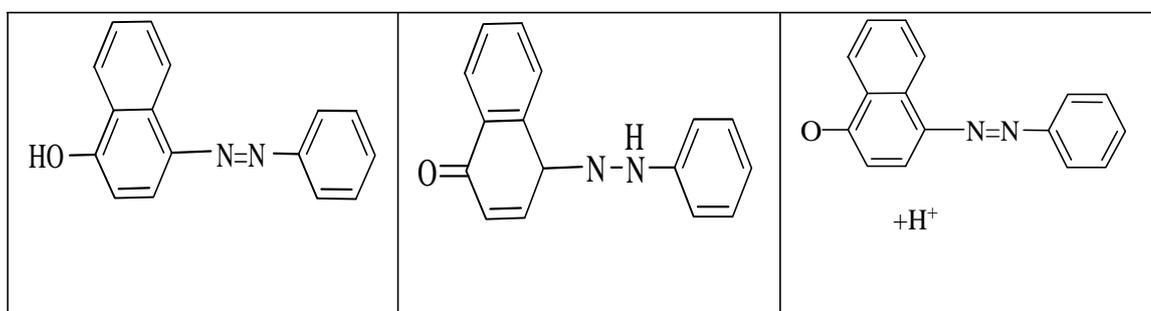
Ces azoïques ont acquis une notable importance car leur décomposition homolytique conduit à deux radicaux libres qui servent à initier entre autres les réactions de polymérisation.



6- Structures des azoïques

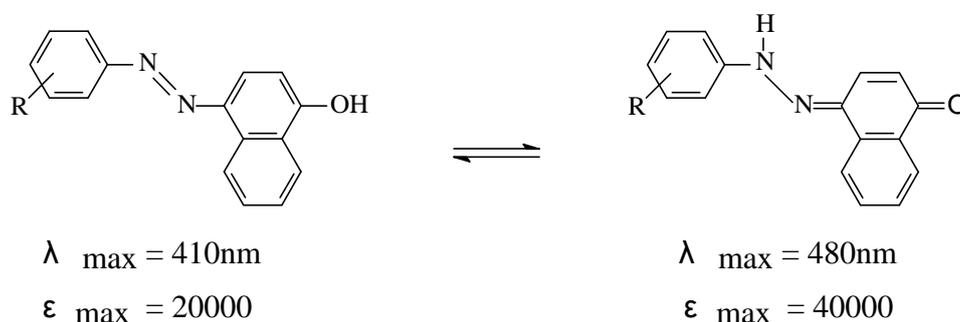
Si la formule de l'azobenzène n'est plus contestée, celle des dérivés hydroxylés et aminés a fait l'objet de discussions nombreuses et passionnées qui ont abouti à la conclusion suivante :

Dans les hydroxyazoïques existe en général un équilibre mobile azoïque (a) \rightleftharpoons hydrazone (b) très rapidement établi, mais qui est déplacé par les solvants en fonction de leur polarité et du pH. Par contre, les ions formés par l'une ou l'autre forme de (a et b) sont mésomères et ne constituent donc qu'un seul et unique produit [42-43].



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

L'étude a été réalisée sur un colorant orange obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphtoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque avec R = H et l'hydrazone avec R = H. On a alors supposé à juste titre à l'époque qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie [45]:



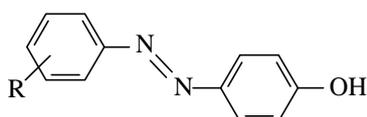
Jaune

Orange

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 .

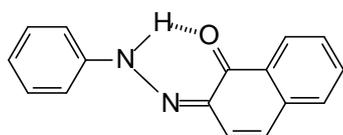
Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux devraient exister sous la forme tautomère la plus abondante qui est généralement la forme hydrazone.

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 [46].

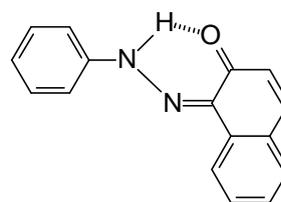


Les énergies des formes azo et hydrazone des colorants du 4-phénylazo-1-naphtol sont semblables, ainsi les deux formes sont présentes. Les proportions relatives des tautomères sont souvent influencées par le solvant et les résidus substituants.

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.

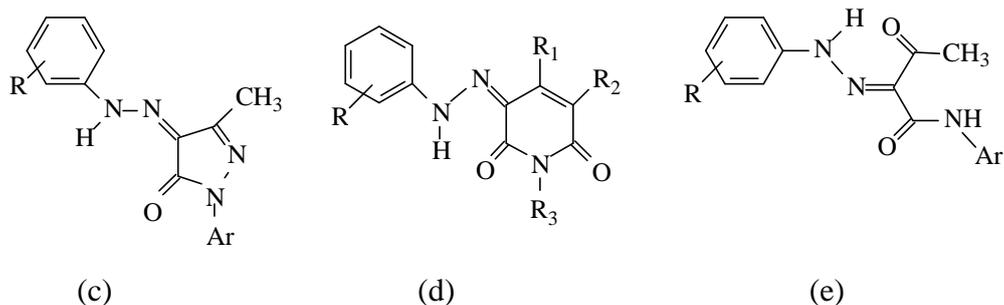


(a)

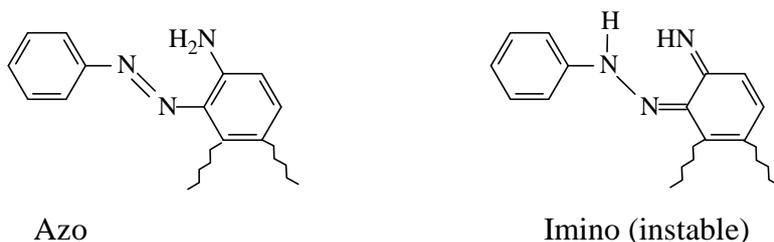


(b)

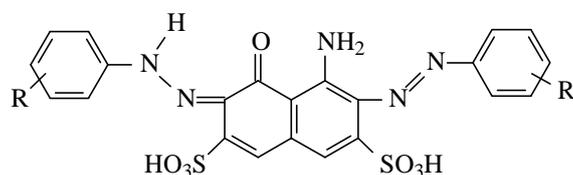
Les classes importantes des colorants qui existent totalement sous la forme hydrazone sont les azopyrazolones (c), les azopyridones (d), et les azoacetoacetanilides (e).



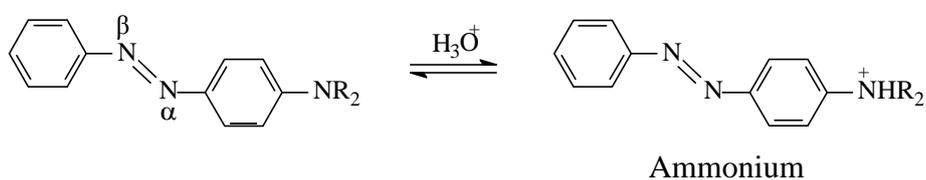
Tous les colorants d' aminoazo existent exclusivement sous forme azoïque; on n'a observé aucune forme imino ; cette situation provient vraisemblablement du facteur est d'instabilité relative du groupe imino.



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

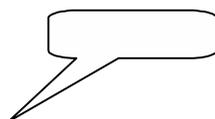
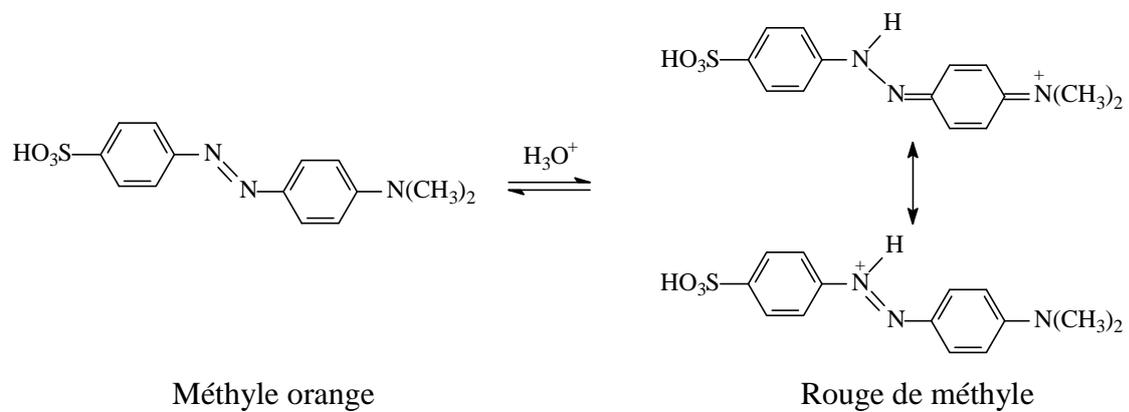


Les colorants d' aminoazo peuvent subir une protonation sur l'un ou l'autre des atomes d'azote terminaux pour conduire aux tautomères protonés (ammoniums) essentiellement dépourvus de couleur ($\lambda_{\max} = 325 \text{ nm}$).



La protonation peut aussi se produire sur l'atome d'azote β du groupe azoïque pour donner un tautomère azonium stabilisé par résonance ; ainsi le méthyle orange sous forme azonium est plus lumineux, soit plus bathochromique et plus hyperchromique ($\epsilon_{\max} = 70000$) que le colorant azoïque neutre ($\epsilon_{\max} = 35000$).

L'utilisation la plus familière du tautomère de protonation des colorants azoïques s'observe dans les indicateurs colorés.



CHAPITRE II.

PARTIE PRATIQUE:

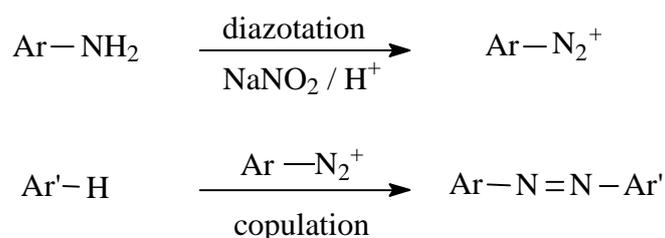
SYNTHESE ET ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE

***II-1-SYNTHESE DE
QUELQUES COLORANTS
AZOIQUES***

Introduction:

La préparation des colorants azoïques est suivie des différentes méthodes basées sur la création du groupement azo N=N, la plus courante comporte les deux étapes successives :

- La diazotation d'une amine aromatique primaire pour former le sel de diazonium.
- La copulation du sel de diazonium obtenu avec un substrat aromatique (2- naphthol ou 1-naphthol) [47].



1- Les substrats chimiques utilisés

Composés de départ	Formule	M (g/mol)	P _f (°C)	Densité
2-Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144.18	122-123	/
1-Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144.18	93-95	/
Aniline	C ₆ H ₇ N	93.13	-6	1.022
2- Chloroaniline	C ₆ H ₆ Cl	127.57	-2 , -1	1.210
3- Chloroaniline	C ₆ H ₆ Cl	127.57	-2 , -1	1.220
2-Fluoroaniline	C ₆ H ₆ NF	111.12	/	1.155
2,4,6-Tribromoaniline	C ₆ H ₄ NBr ₃	329.28	/	/
4-Méthoxy-2-nitroaniline	C ₇ H ₈ O ₃ N ₂	168.15	123-126	/
3,5-diméthylaniline	C ₈ H ₁₂ N	121.13	/	/

* Réactifs

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

2- Méthodes spectroscopiques et appareillage d'analyse

2-1- Méthodes spectroscopiques

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

- **Domaine Infrarouge**

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendant fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique, véritable empreinte digitale de la molécule. De ce fait, l'infrarouge est surtout utilisé en analyse qualitative [48].

- **Résonance magnétique nucléaire**

La résonance magnétique nucléaire permet en particulier l'étude de l'environnement de noyaux possédant un moment magnétique non nul : ^1H , ^{13}C , etc. Placé dans un champ magnétique, un noyau d'hydrogène peut occuper deux niveaux d'énergie entre lesquels des transitions peuvent être induites par irradiation. L'absorption de cette énergie par le proton se traduit par un signal de résonance dont la position (le

déplacement chimique, exprimé en ppm) est caractéristique de l'environnement du proton en question [49-50].

2-2- Appareillage d'analyse

- Spectromètre IR.

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

-Spectromètre RMN.

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

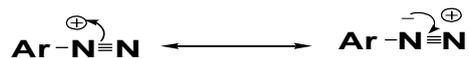
Les points de fusion ont été mesurés au banc Kofler.

3- Protocole expérimental utilisé

*- 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 permet de produit la réaction de diazotation et formé le sel de dizonium.



*- Copulation

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 filtré sous vide et lavés avec l'eau glacée puis laissés sécher à l'air libre pendant une nuit [51].

*- Recristallisation

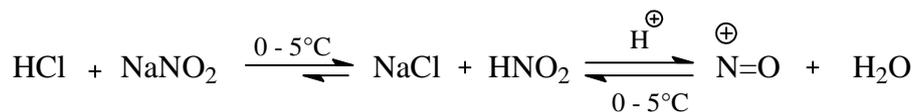
Les colorants obtenus lors des deux réactions sont purifiés par la cristallisation progressive dans les solvants suivants.

	Le colorant	Le solvant recristallise
COL.B₁	1-phénylazo-2-naphtol	Tétrahydrofurane (THF)
COL.B₂	1-(3-chlorophénylazo)-2- naphtol	Tétrahydrofurane (THF)
COL.B₃	1-(2-fluorophénylazo)-2-naphtol	Acétone
COL.B₄	1-(2,4,6-tribromophénylazo)-2-naphtol	Pentane
COL.B₅	1-(4-methoxy-2-nitrophénylazo)- 2-naphtol	Pentane
COL.B₆	1-(3,5-diméthylphénylazo)-2-naphtol	Pentane

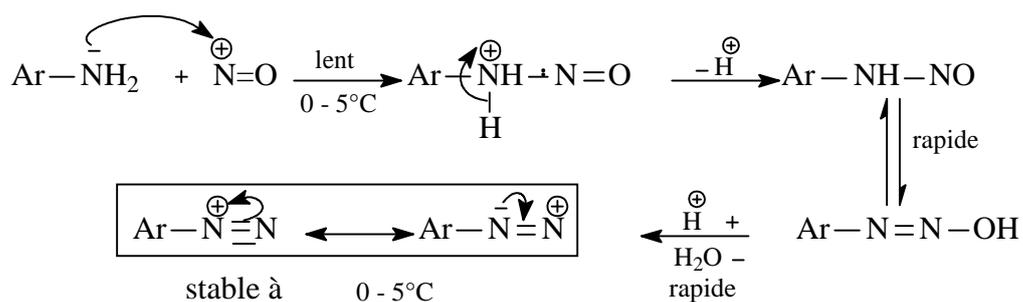
4-Les mécanisme des réaction

A- Diazotation

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



Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de NO^\oplus 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 [52] :



Ion diazonium

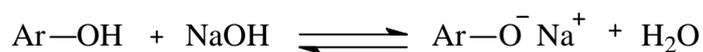
La réaction se déroule à froid dans l'intervalle de température comprise entre 0-5°C (bain de glace)

B- Copulation

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

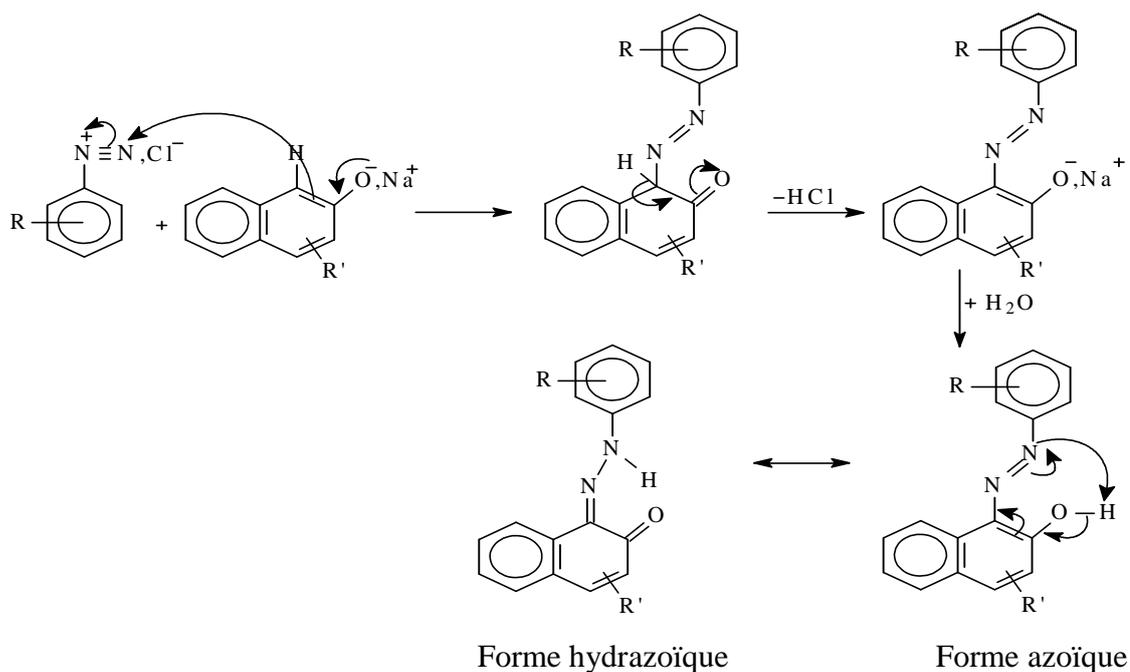
- Activation du copulant :

L'hydroxyde de sodium NaOH permet la transformation du dérivé naphтол en naphтолate de sodium [53]:



*** Copulation avec 2-naphtol:**

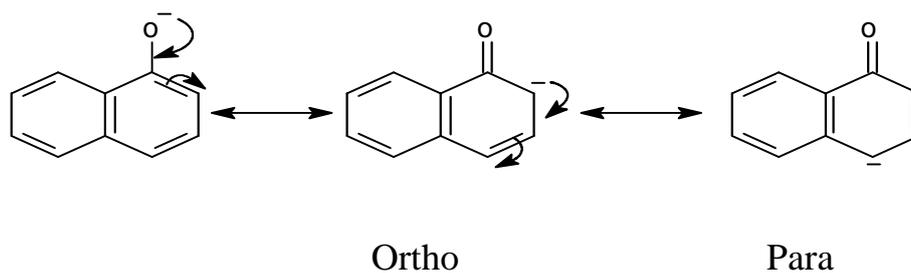
Le schéma réactionnel général de synthèse est [3]:



*** Copulation avec 1- naphtol**

Lorsque' on réalise une copulation sur le 1-naphtol, on constate qu'il y à une formation simultanée des trois isomères Ortho, Méta or Para avec des proportions différentes:

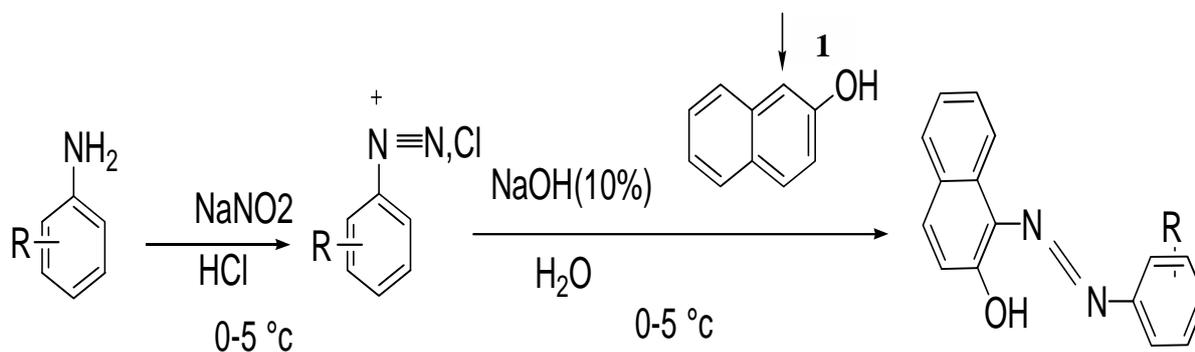
- Ortho et Para sont les majoritaires grâce l'effet d'orientation
- On observe une très faible proportion pour le dérivé Méta



5- Résultats expérimentaux et l'interprétation

5-1 – Colorants synthétisés par une copulation Avec le 2- naphtol:

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

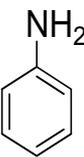
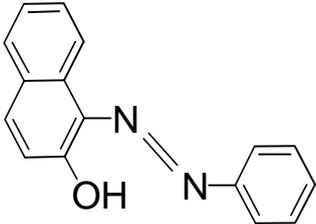
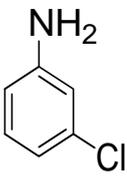
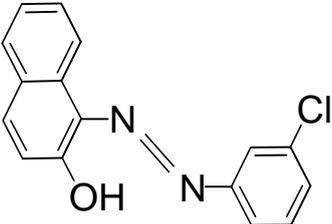


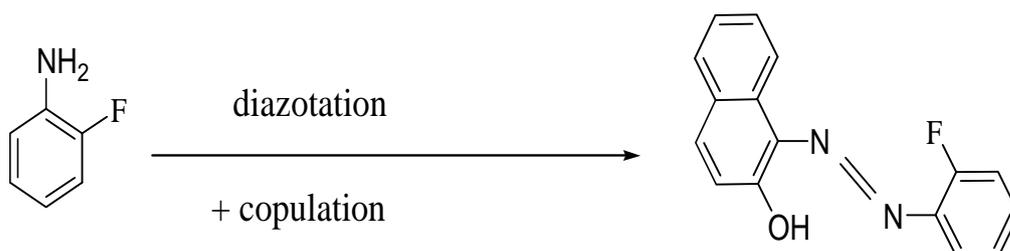
sachant que R = H , Cl , F , Br ,NO₂ , OCH₃ , CH₃

A- Résultats

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

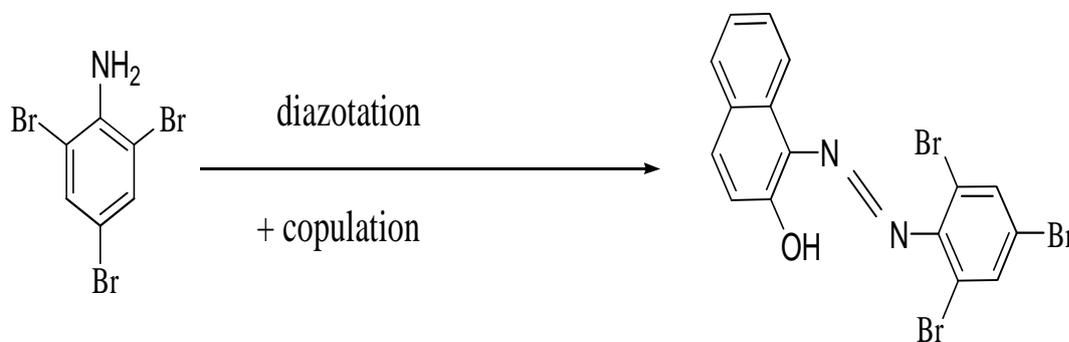
Tableau 1 : Colorants synthétisés

	<p>diazotation → + copulation</p>	
<p>C_6H_7N</p>	<p>Aniline</p>	<p>1-phénylazo-2-naphtol $C_{16}H_{12}N_2O$ Notation: COL.B₁ P_f (°C) : 125 Rendement (%) : 80.36</p>
	<p>diazotaion → + copulation</p>	
<p>3- Chloroaniline</p>	<p>C_6H_6NCl</p>	<p>1-(3-chlorophénylazo)-2- naphtol $C_{16}H_{11}N_2OCl$ Notation: COL.B₂ P_f (°C) : 135 Rendement (%) : 95.35</p>



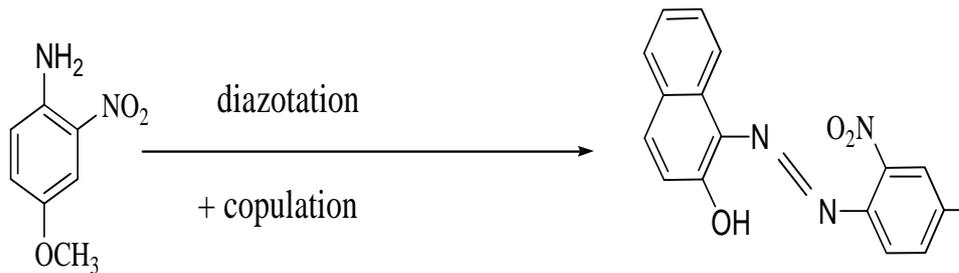
2-Fluoroaniline
 $\text{C}_6\text{H}_6\text{NF}$

1-(2-fluorophénylazo)-2-naphtol
 $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OF}$
 Notation: COL B₃
 P_f (°C) : 130
 Rendement (%) : 88.10



2,4,6-Tribromoaniline
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N Br}_3$

1-(2,4,6-tribromophénylazo)-2-naphtol
 $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{O Br}_3$
 Notation: COL.B₄
 P_f (°C) : 145
 Rendement (%) : 45,82



4-Méthoxy-2-nitroaniline

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

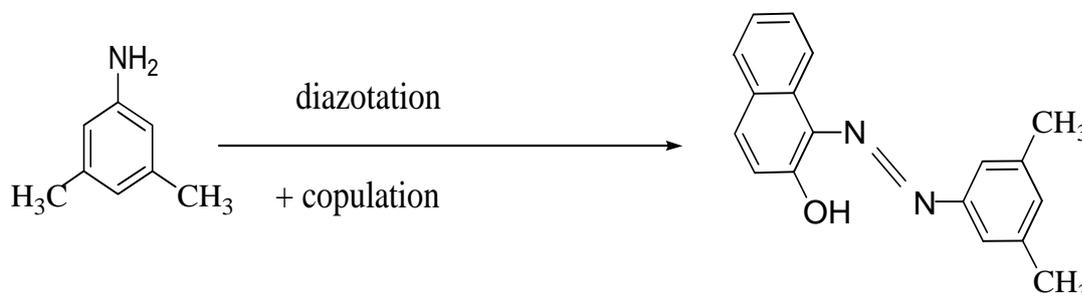
$C_7H_8O_3N_2$

$C_{17}H_{13}N_3O_4$

Notation: COL.B₅

P_f (°C) : 130

Rendement (%) : 86.74



2- Aminophénol

1-(3,5-diméthylphénylazo)-2-naphtol

$C_8H_{12}N$

$C_{18}H_{17}N_2O$

Notation: COL.B₆

P_f (°C) : 140

Rendement (%) : 82.05

B- 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:

Le groupe (C=O) entre 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} , La fonction alcool (O-H), bande faible vers 3600 cm^{-1}

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} .

Le groupement (N-H) entre 3250 cm^{-1} et 3450 cm^{-1} ,

Une bande de vibration autour de 754.1 cm^{-1} de groupe(C-Cl) pour le colorant (COL.B₂).

Une bande de vibration de groupement (C-F) se trouve à 1014.5 cm^{-1} pour le colorant (COL.B₃).

Pour les composés contient les atomes de brome présente une bande de vibration autour de 744 cm^{-1} . Dans le spectre du colorant (COL.B₄)

La bande de vibration de la fonction (C-NO₂) apparaît entre 1523 cm^{-1} pour le colorant (COL.B₅)

Tableau 2.
Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels
des colorants synthétisés (ν en cm^{-1})

	C=O	C=C	C-C	C-H	N-H	C-Cl	C-F	C-Br	C-NO2
COL.B₁	1618.2	1596.9	1502.4	3037.7	3411.8	/	//	/	/
COL.B₂	1616.2	1591.2	1502.4	2337.2	3220.9	754.1	/	/	/
COL.B₃	1610.4	1598.9	1506.3	3044.5	3271.0	/	1014.5	/	/
COL.B₄	1618.2	1550.0	1492.8	3062.7	3286.5	/	/	744.5	/
COL.B₅	1622.0	1600.9	1473.5	3094.8	3417.6	/	/		1523.7
COL.B₆	1616.2	1554.5	1500.5	2914.2	3398.3	/	/	/	/

- Analyse RMN.

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

- RMN ^1H

Le spectromètre RMN ^1H des colorants présente les signaux des groupes suivants :

Un singulet autour 16 ppm de groupe (N-H)

Un doublet autour 6.8 ppm de groupe (C-H₁), avec une constante de couplage J = 9.50 Hz

Un doublet autour 7.7 ppm de groupe (C-H₂), avec une constante de couplage J = 9.50 Hz

Un multiplet observé à 7.5 ppm correspondant aux protons aromatiques

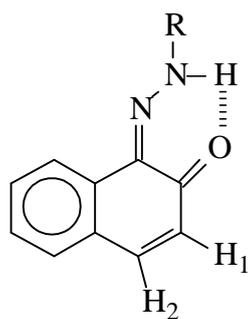


Tableau 3.
**Signaux RMN ¹H caractéristiques des
 des colorants synthésisés (ppm).**

composés	δ (ppm) – J (Hz)			
	N-H	Ar	H ₁	H ₂
COL.B ₁	16.30	7.28 - 7.95	7.75 (J=9.45)	6.84 (J=9.45)
COL.B ₂	16.10	7.25 - 7.77	7.72 (J=9.55)	6.79 (J=9.55)
COL.B ₃	16.15	7.24 - 7.78	7.71 (J=9.52)	6.83 (J=9.52)
COL.B ₄	16.70	7.24 - 7.97	7.66 (J=9.7)	6.75 (J=9.7)

- RMN ¹³C

Dans la RMN ¹³C , 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) autour de **112** ppm et un pic pour le groupement (C-N) autour de **142** ppm, ainsi un pic autour de **125** ppm correspondant les carbones aromatique.

Pour le (COL.B₂) il y a un pic vers 141 ppm caractéristique au groupe (C-Cl).

Pour le (COL.B₃) il y a un pic vers 156 ppm caractéristique au groupe (C-F)

Dans le spectre du composé (COL.B₅), 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.

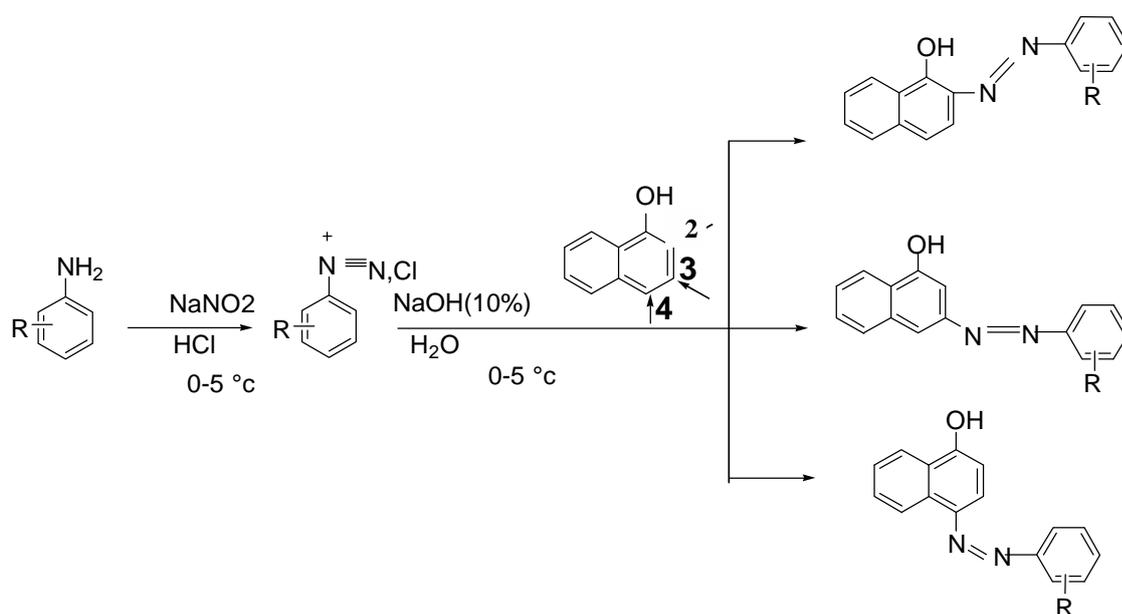
Tableau 4
**Pics RMN ¹³C caractéristiques des
 des colorants synthétisés(ppm).**

Composés	δ (ppm)							
	C=O	C=N	C-N	Ar	C-Cl	C-F	O-CH3	C-NO ₂
COL.B ₁	173.3	117.9	144.50	123.1 - 133.3	/	/	/	/
COL.B₂	/	117.2	145.6	123.7 - 134.4	141.5	/	/	/
COL.B₃	/	117.3	140.6	121.9 - 132.8	/	156.2	/	/
COL.B₄	173.29	107.91	142.56	119.34 - 133.55			56.08	179.17

5-2 – Colorants synthésisés par une copulation avec le 1- naphtol:

La copulation avec le 1-naphtol donne un mélange de trois colorants, car et en même temps le sel de diazonium se divise en trois partie.

Une partie couplera avec Le 1-naphtol en position 2 , la deuxième en position 3, et la dernière en position 4

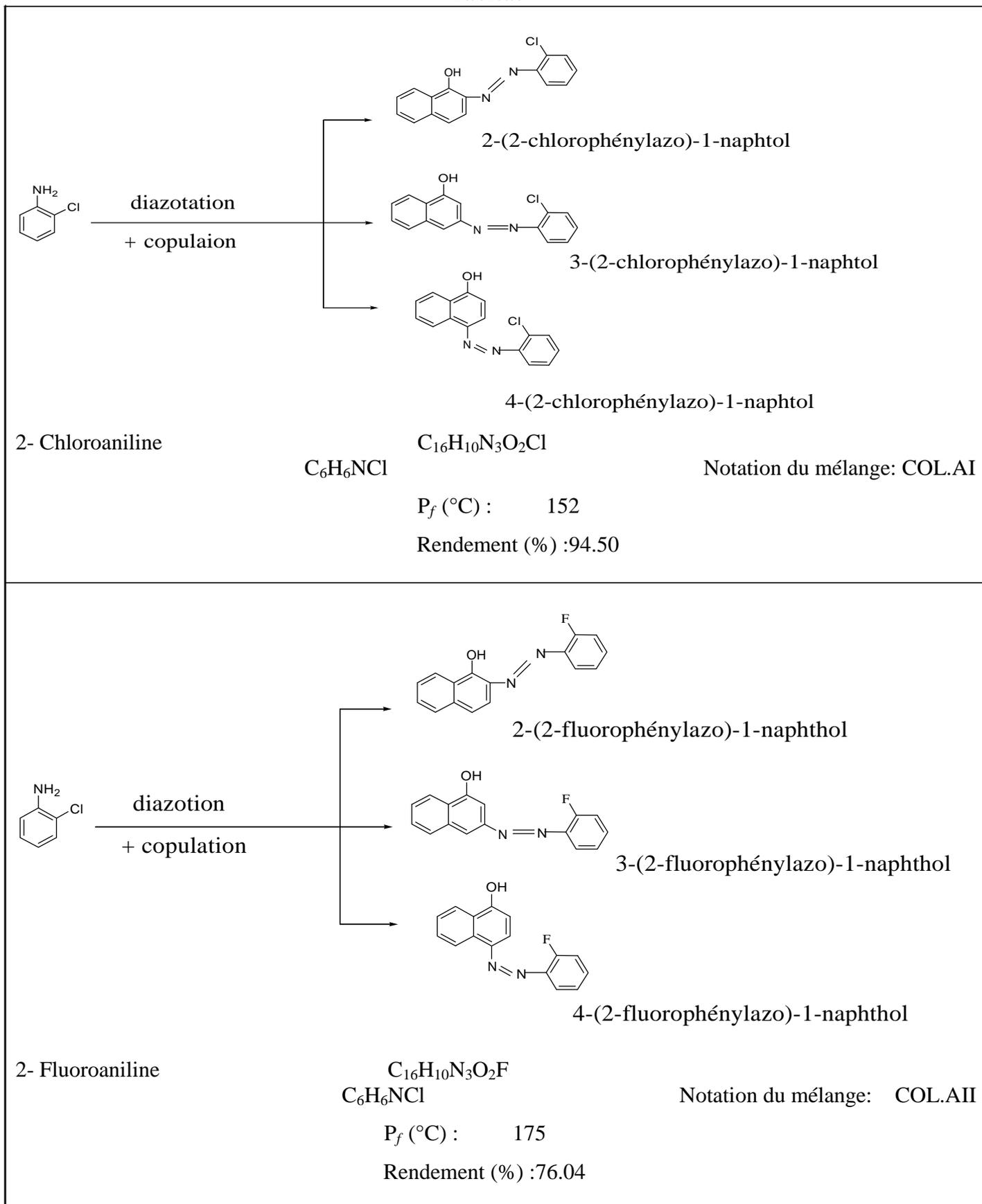


Sachant que R = Cl , F

A- Résultats

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 5**

Tableau 5



Noté que le rendement et le point de fusion sont mesurés pour les mélange COL.AI et COL.AII

B- L'interprétation

- Analyse infrarouge
Les spectres IR de deux mélanges présentent les bandes de vibration suivantes

Le groupe (C=O) entre 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} ,

La fonction alcool (O-H), bande faible vers 3600 cm^{-1}

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} .

Le groupement (N-H) entre 3250 cm^{-1} et 3450 cm^{-1} ,

Une bande de vibration autour de 760 cm^{-1} de groupe(C-Cl) pour le colorant (COL.AI).

Une bande de vibration de groupement (C-F) se trouve à 1099.3 cm^{-1} pour le colorant(COL.AII).

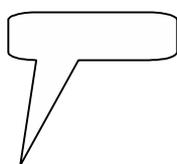
Tableau 6.

Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels des colorants synthétisés (ν en cm^{-1})

	C=O	C=C	C-C	C-H	N-H	C-O	C-Cl	C-F
COL.AI	1620.2	1595.0	1452.8	3062.7	3251.8	/	758.0	/
COL.AII	1620.3	1596.9	14.56.2	3065.0	3271.0	/	/	1099.3

- Analyse RMN**

L'enregistrement des spectres RMN aura fait après la chromatographie des deux mélanges.



***II- CHROMATOGRAPHIE
DES DEUX
COLORANTS COL.AI,
COL.AII***

Introduction:

La chromatographie, méthode d'analyse physico-chimique qui permet la séparation des constituants d'un mélange dans laquelle l'échantillon contenant une ou plusieurs espèces est entraîné par un courant de phase mobile (liquide, gaz ou fluide supercritique) le long d'une phase stationnaire fixée soit sur la surface intérieure d'une colonne soit sur une surface plane. (papier, gélatine, silice, polymère, silice greffée etc.). Chaque espèce se déplace à une vitesse propre dépendant de ses caractéristiques et de celles des deux phases [54].

1-Les différents types de chromatographie

Il existe de nombreux types de chromatographie ; on peut notamment les classer selon la nature de la phase mobile:

- A-** La chromatographie sur couche mince (CCM)
- B-** La chromatographie en phase gazeuse (CPG) également appelée CPV (chromatographie en phase vapeur)
- C-** La chromatographie en phase liquide (CPL)
- D-** La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)
- E-** La chromatographie en phase supercritique (CPS).

On peut aussi les nommer selon les interactions développées par la phase stationnaire:

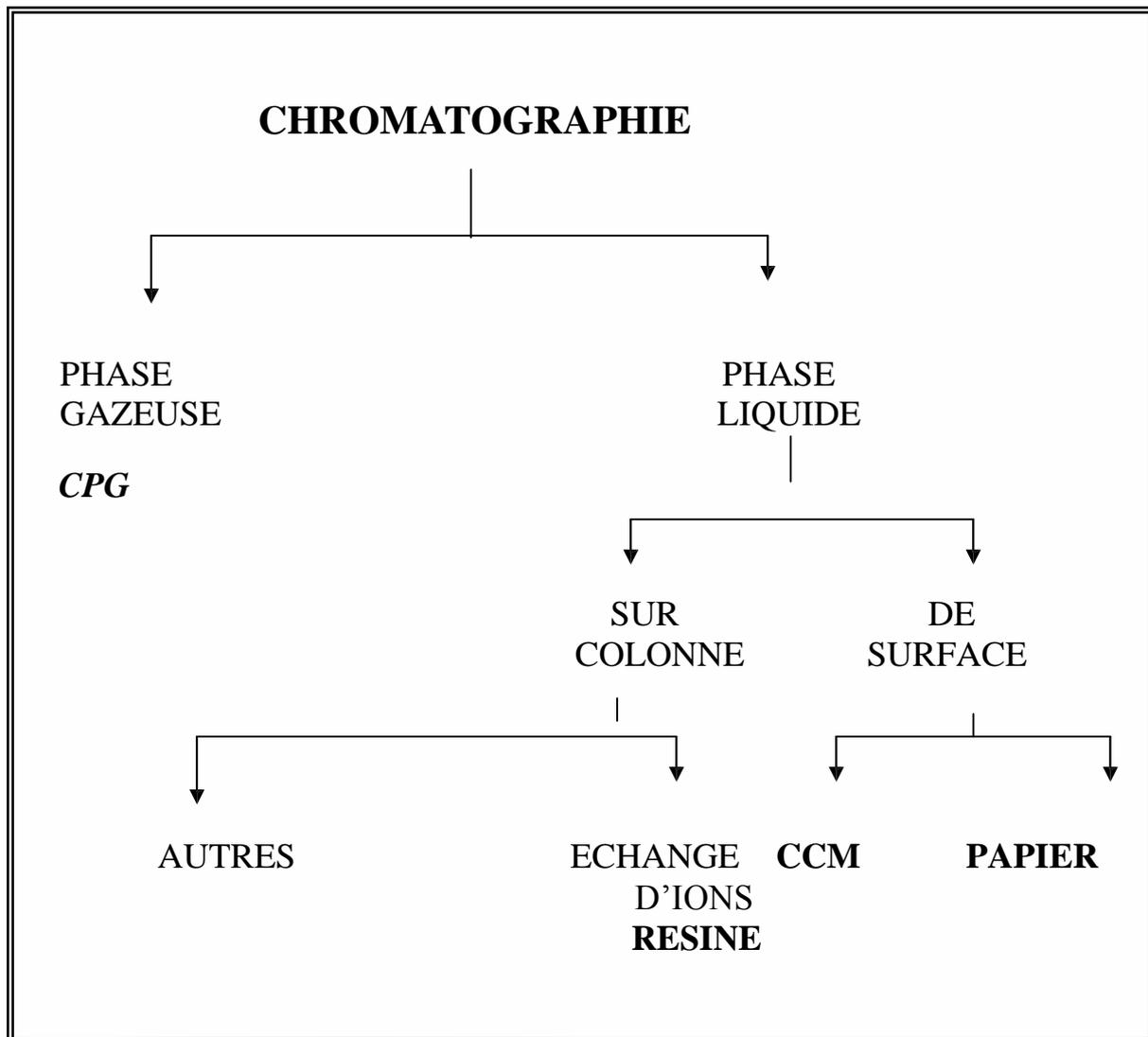
- A-** La chromatographie d'adsorption/d'affinité
- B-** La chromatographie de partage
- C-** La chromatographie à échange d'ions
- D-** La chromatographie chirale (qui est, soit de la CPG, soit de la CPL)
- E-** La chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Ou selon le support de la phase stationnaire :

A- La chromatographie sur colonne (regroupant notamment HPLC et CPG) : la phase stationnaire est dans un tube étroit et la phase mobile progresse par gravité ou différence de pression

B- La chromatographie planaire (qui recouvre CCM et chromatographie sur papier) : la phase stationnaire est sur la surface d'un support plat (CCM) ou dans une feuille de cellulose poreuse (chromatographie papier) et la phase mobile se déplace par capillarité ou par gravité [55].

* Schéma globale de différents types de chromatographie



2-L'application de chromatographie sur couche mince (CCM) sur les colorants COL.AI, COL.AII

But:

La séparation et la récupération isolément des constituants d'un mélange de deux colorants COL.AI et COL.AII

2-1- Principe

La chromatographie sur couche mince repose sur les phénomènes d'adsorption et d'interaction.

On place un composé sur un support solide (appelé phase stationnaire) et l'on applique alors un solvant (phase mobile) qui, par capillarité, va monter et se déplacer sur la phase stationnaire [56].

Le phénomène de capillarité est très simple à montrer puisqu'il suffit de plonger le bout d'un mouchoir dans un liquide. On voit alors ce dernier monter dans le mouchoir

La phase mobile, en montant dans la phase stationnaire, va entraîner le composé que l'on avait déposé, et ce à une hauteur variant en fonction du composé et du solvant.

En effet, le composé va développer des interactions non seulement avec le solvant (phase mobile) mais également avec le support (phase stationnaire).

Ainsi le composé montera haut s'il a peu d'interactions électrostatiques (Les composés sont soit polaires soit apolaires) avec le support ou bien s'il a une forte affinité pour le solvant.

La phase stationnaire est ici polaire (gel de silice) .Puisque ce sont les interactions qui sont responsables de la hauteur de migration, un composé polaire sur un support polaire se sentira comme chez lui et migrera moins haut qu'un composé apolaire.

Le solvant entre lui aussi en compte puisqu'il va faire migrer le composé ; on classe donc les solvants en fonction de leur pouvoir éluant [57].

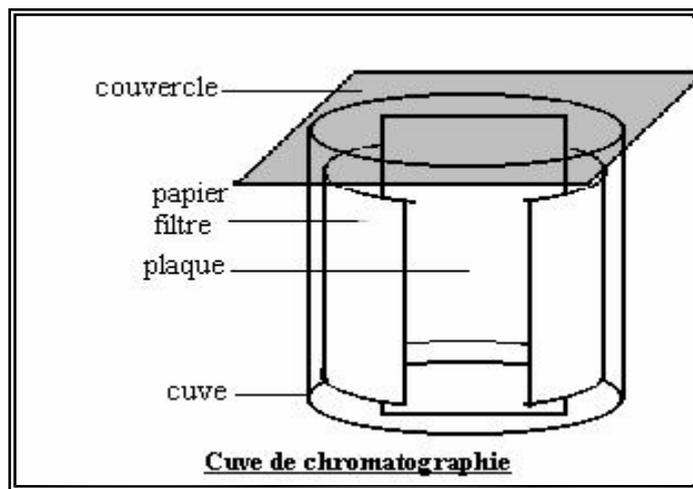
Prenons comme exemple une phase stationnaire polaire, un composé polaire et un solvant polaire. Le solvant polaire possède un pouvoir éluant élevé, fortement

adsorbé, il déplace le composé. En revanche, un solvant apolaire possèdera un mauvais pouvoir éluant, mais entraînera un soluté apolaire.

2-2- Le matériel

Pour réaliser ce type chromatographie, il faut :

- une cuve chromatographique : un récipient habituellement en verre, fermé par un couvercle étanche.



- la phase stationnaire : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice, fixée sur les plaques de verre,
- l'échantillon : environ un microlitre de solution diluée par chloroforme du mélange à analyser, déposé en une ligne repère située au-dessus de la surface de l'éluant.
- l'éluant (phase mobile) : un mélange de (40% Chloroforme et 60% n-Heptane).

Le choix du solvant peu être délicat, il faut le plus souvent faire des essais de séparation avant de se lancer vraiment dans l'analyse chromatographique.

On retiendra tout de même qu'un solvant polaire entraînera facilement les substances polaires et peu les substances apolaires [58].

On peut s'aider de la table suivante :

Solvant	ϵ^0	p'
Chloroforme	0.31	4.4
n-Heptane	0	0.02
ϵ^0 = force éluotrope		

2-3- Conduite de la chromatographie

A- Dépôt de l'échantillon.

L'échantillon est mis en solution dans un solvant volatil, qui n'est pas forcément le même que l'éluant.

On trace sur les plaques à 1 cm du bord inférieur un très fin trait au crayon de papier qui servira à repérer les dépôts ; on veillera à ne surtout pas abîmer la surface de la plaque. La solution à analyser est alors déposée en une bande de cette ligne.

Si trop peu de produit a été déposé, après avoir séché la plaque, on pourra recommencer le dépôt jusqu'à ce qu'on estime la quantité de produit suffisante.

L'échantillon est déposé à l'aide d'une micropipette ou d'un tube capillaire en appuyant légèrement et brièvement l'extrémité du tube sur la couche d'adsorbant en prenant soin de ne pas la détériorer.

Pour vérifier la présence d'un composé dans un mélange, on fera un dépôt du produit pur à coté du mélange. Ces témoins permettront de comparer la migration de chaque composé avec celle de l'échantillon à analyser [59].

B- Développement.

Il s'agit en fait de faire migrer les composés déposés.

Pour cela, on place dans la cuve le solvant (20ml pour une plaque) puis on introduit verticalement les plaques. L'éluant ne doit pas être en contact avec la tache de produit.

Pendant toute la durée de l'élution, la cuve restera fermée et ne devra pas être déplacée [60].

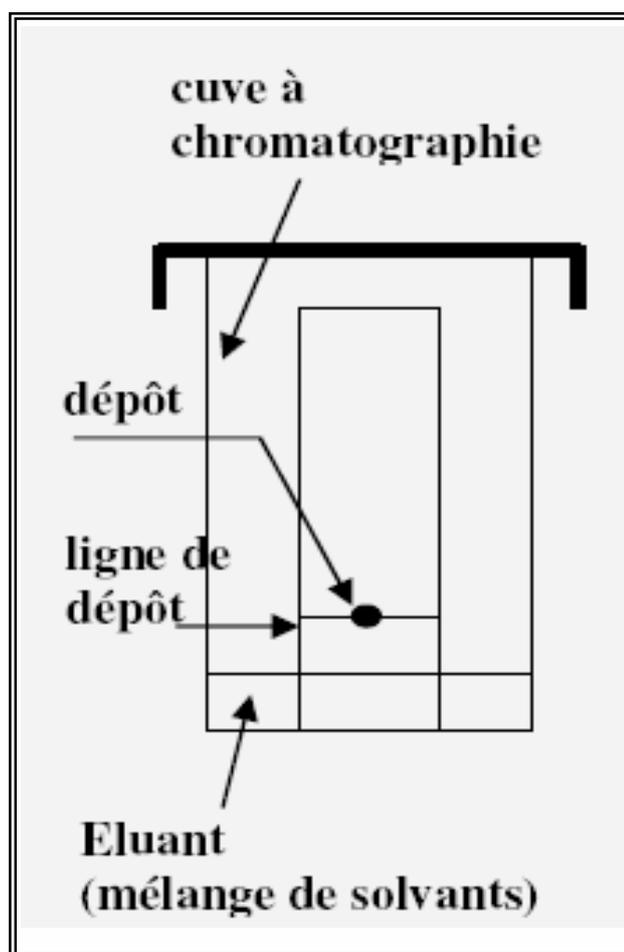
Une fois le solvant à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque, on la sort et on marque le front du solvant au crayon. Puis on laisse sécher la plaque.

A la fin de la séparation on récupère les colorants obtenus

C- La révélation

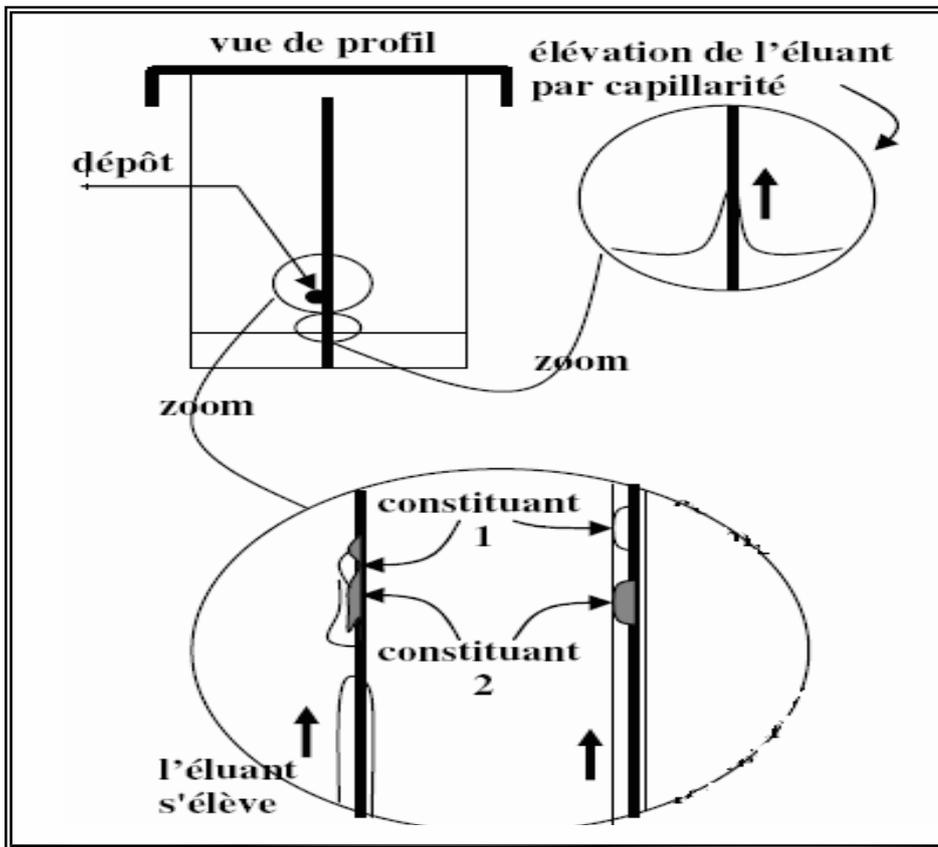
Comme les composants de l'échantillon analysé sont colorés, ce qui permet de suivre facilement la séparation ; dans le cas contraire, on doit rendre les taches visibles par un procédé de révélation. Les taches seront ensuite entourées au crayon [61].

* Avant l'élution



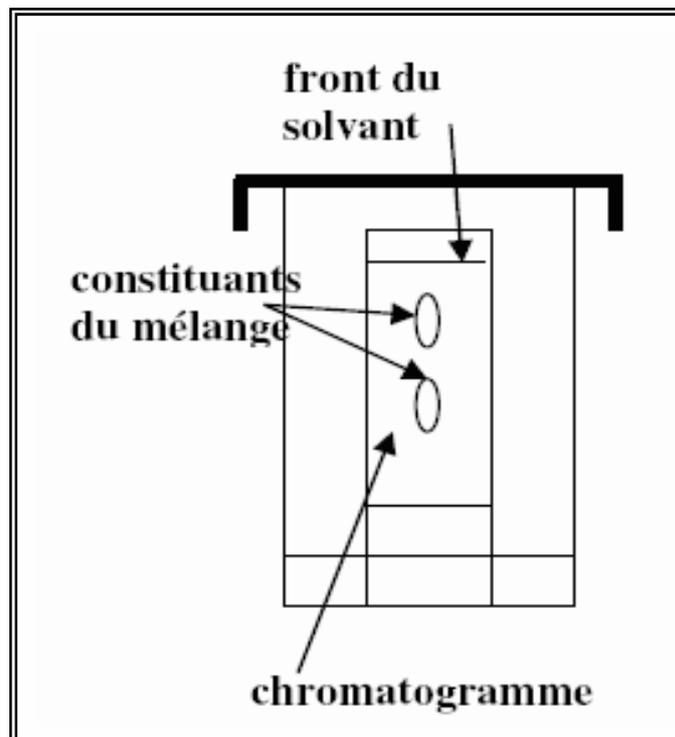
Comme l'éluant est liquide, la chromatographie est en phase liquide.

*** Pendant l'éluion**



Le constituant 1 s'absorbe moins au support que le constituant 2, donc il migre plus vite.

*** Après l'éluion**

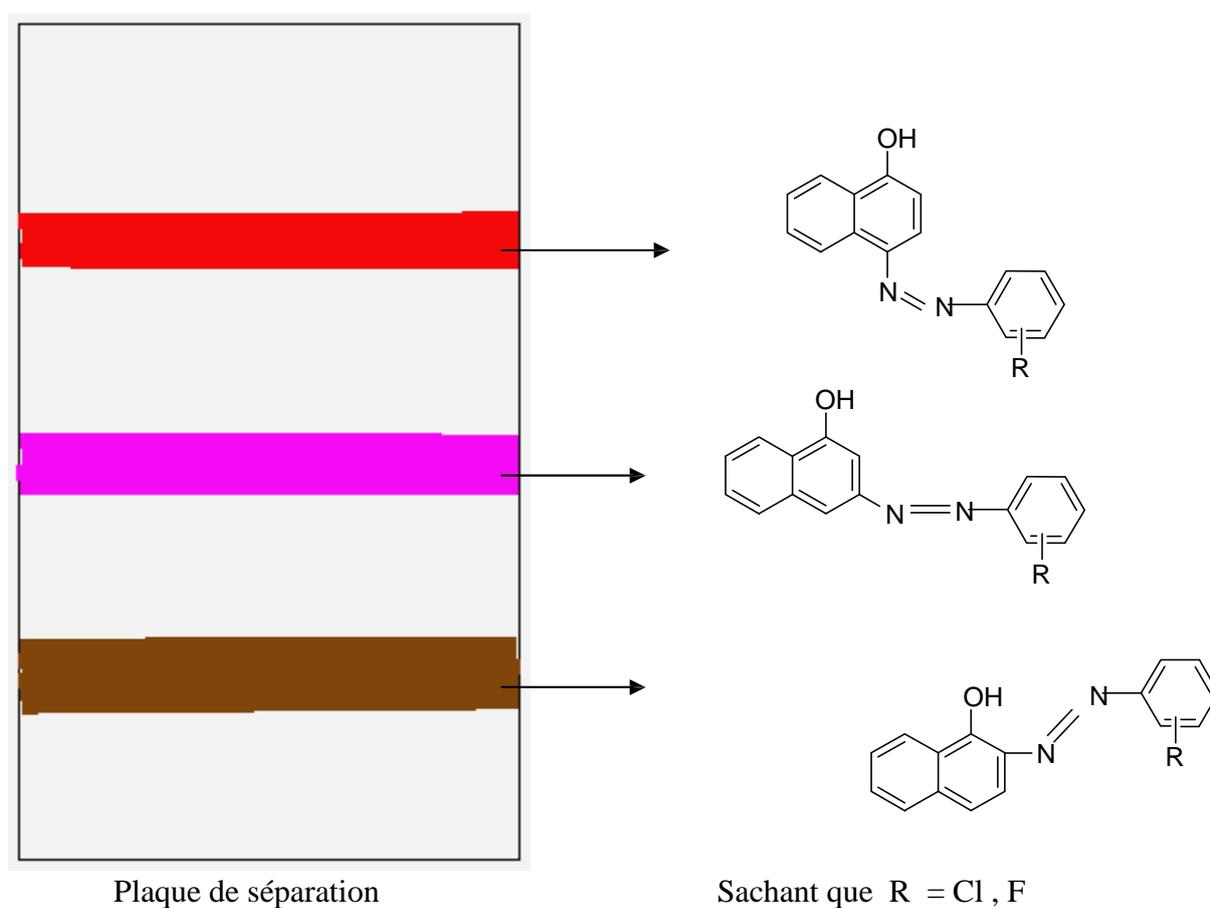


Les constituants ont une affinité avec le support : c'est le phénomène d'absorption.

La vitesse de migration des constituants dépend donc de la différence entre l'adsorption de ceux-ci sur le support et leur solubilité dans l'éluant [62].

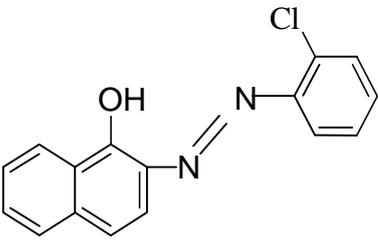
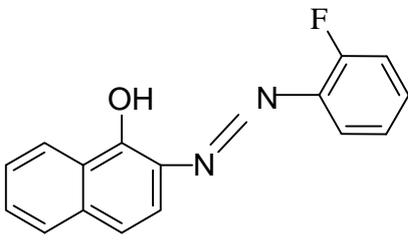
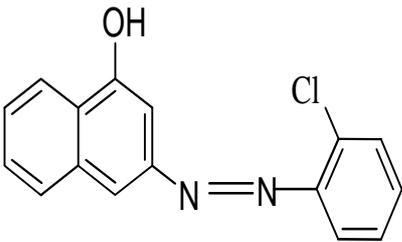
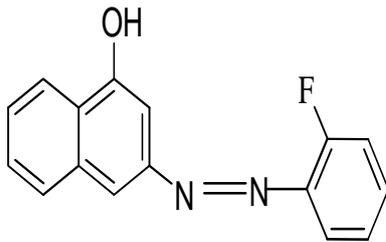
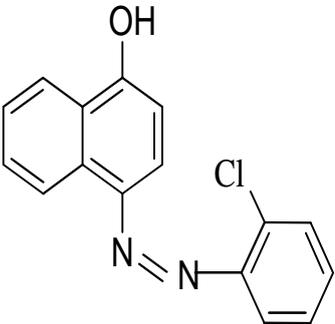
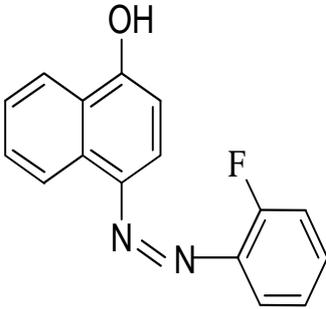
3- Résultats et discussion

La chromatographie des deux composés révèle pour chacun d'eux la présence de trois colorants isomères de position, représenté par les schémas suivant :



Les colorants obtenus sont rassemblés dans le (Tableau 7).

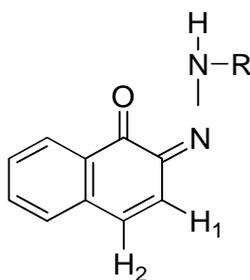
Tableau 7

R = Cl	R = F
 <p>2-(2-chlorophénylazo)-1-naphtols Notation : COL.AI₁</p>	 <p>2-(2-fluorophénylazo)-1-naphtol Notation : COL.AII₁</p>
 <p>3-(2-chlorophénylazo)-1-naphtol Notation : COL.AI₂</p>	 <p>3-(2-fluorophénylazo)-1-naphtol Notation : COL.AII₂</p>
 <p>4-(2-chlorophénylazo)-1-naphtol Notation : COL.AI₃</p>	 <p>4-(2-fluorophénylazo)-1-naphtol Notation : COL.AII₃</p>

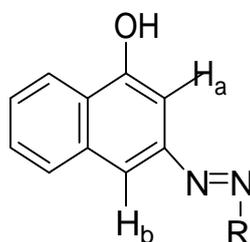
Analyse spectrométrique:

- **Analyse RMN¹H :**

Les spectres RMN¹H des deux colorants **COL.AI₁**, **COL.AII₁**, donnent un singulet autour **16** ppm correspondant au groupement (**N - H**) et deux doublets avec une constante de couplage ortho **J = 10.35** Hz, l'un vers **6.80** ppm correspond au proton **H₁** et l'autre vers **7.60** ppm pour le proton **H₂**,



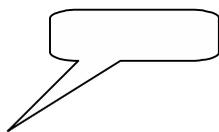
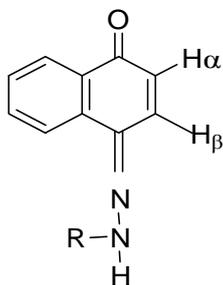
Pour les deux colorant **COL.AI₂**, **COL.AII₂** on remarque deux singulets, le premier correspondant **H_a** à **7.40** ppm et le deuxième à **7.80** ppm pour le proton **H_b**,



Dans les **COL.AI₃** et **COL.AII₃**, on peut identifier les signaux suivants :

Un doublet vers **7.55** ppm correspondant au proton **H_a** avec une constante de couplage ortho **J = 9.46** Hz

Un doublet vers **7.10** ppm correspondant au proton H_{β} avec un constant de couplage ortho **J**
= **9.46** Hz



CHAPITRE III :

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

**RÉSOLUTION STRUCTURALE
PAR DIFFRACTION RX DU
1-(3-CHLOROPHÉNYLAZO) -
2- NAPHTOL**

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.

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 [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 [63].

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 [64].

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 [65].

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.*30*

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

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

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 1).

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

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

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

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

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

ORTEP3 Sous Windows : illustration graphique des structures.

CIFAB : affichage des résultats en format CIF [66].

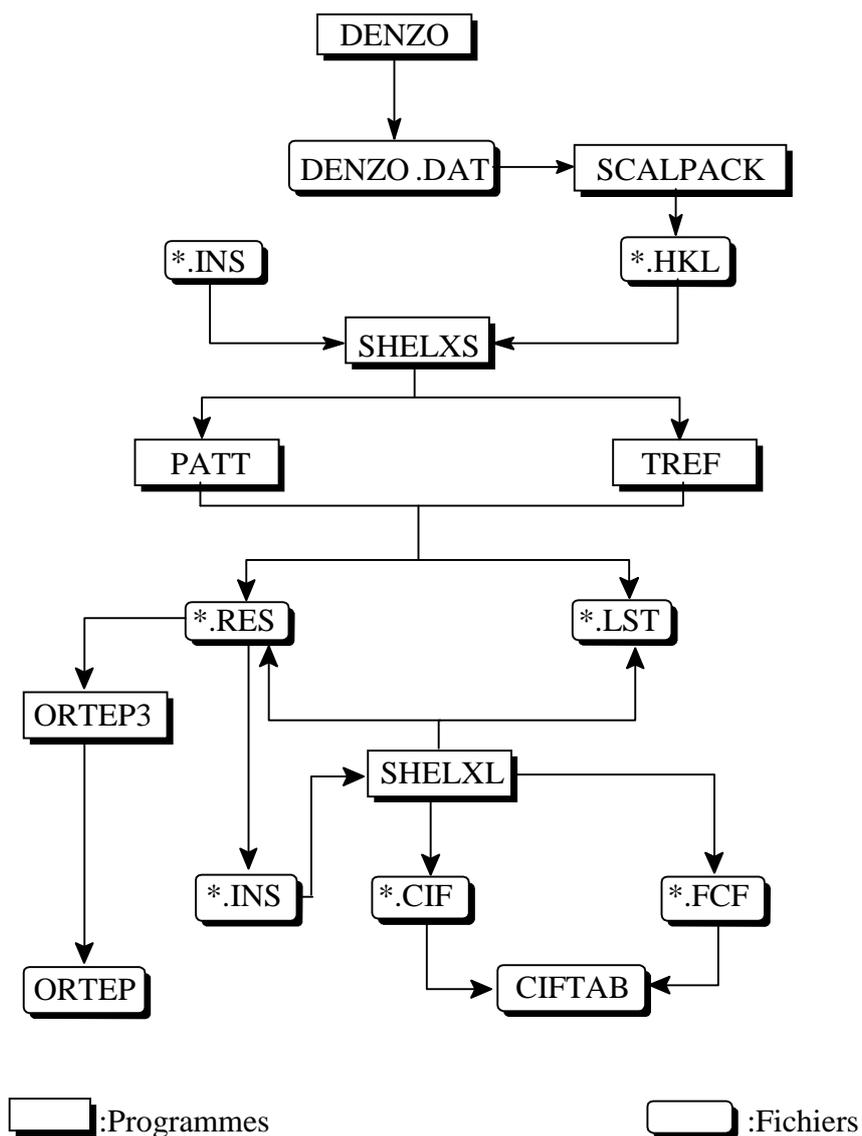


Figure 1.

1- Etude cristallographique du colorant C₁₆H₁₁N₂OCl

Introduction

Notre composé a été préparé suivant la méthode de synthèse classique de colorant azoïque (réaction de copulation diazoïque sur le 3-Chloroaniline). On obtient un poudre orange rougeâtre, qui est recristallisé dans le tétrahydrofurane (THF) conduisant à des cristaux sous forme des aiguilles de couleur orange rougeâtre, stable à l'air.

L'enregistrement des intensités diffractées par le monocristal à 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.

1-1- Collecte des donnés

Un cristal sous de forme des aiguilles de dimensions et de qualité convenables pour une étude cristallographique a été choisi pour la collecte des données

(**tableau 1**), qui montre les conditions de la collecte, les paramètres cristallins ainsi que certaines caractéristiques physiques.

Tableau 1 : la collecte des donnés.

Données cristallographiques		
Formule :	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ OCl	
Poids moléculaire (g/mol):	282.7	
Dimension de la maille :	a = 15.632 Å	α =90.00°
	b = 5.766 Å	β =113.604°
	c = 16.340 Å	γ =90.00°
Système cristallin :	Monoclinique	
Groupe d'espace :	P2 ₁ / a	
Volume (Å ³) :	1349.65	
Z : nombre de motif par maille:	4	
Densité calculée (g/cm ³) :	1.391	
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) :	0.279	

Résolution et affinement	
Détermination:	les méthodes directes du programme SHELX S-97.
Affinement:	l'aide SHELXL-97
ωR_2 : facteurs de reliabilité pondéré :	0.1767
R_1 : facteurs de reliabilité non pondéré :	0.0566
(G.O.F) : la variance :	1.0010

1-2- Enregistrement et traitement des intensités diffractées

La structure a été déterminée dans le groupe d'espace $P2_1/a$, l'enregistrement de 4764 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 2**).

Tableau 2. Conditions d'enregistrement.

Température :	293(2) °K
Anticathode:	Molybdène
Rayonnement λ -Mo:	0.71073 (Å)
Monochromateur :	Graphite
Mode de balayage :	$\omega - 2\theta$
Limite en θ (°):	2.91 à 25.35
Limite de l'enregistrement:	$-18 \leq h \leq +18$ $-6 \leq k \leq +6$
Réflexions collectées:	4764

1-3- Détermination de la structure

Les intensités de 4764 réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation à l'aide du programme SCALPACK, sont réduites en 2548 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé $C_{16}H_{11}N_2OCl$, en se basant sur les méthodes directes. Les extinctions systématiques observées on conduit au groupe d'espace $P2_1/a$

La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes du programme SHELX S-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 **0.4723** et non pondéré R_1 la valeur de **0.1452**

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 valeur finales de reliabilité ainsi que l'estimé de la variance (G.O.F) suivante :

$$\omega R_2 = 0.1767 \quad R_1 = 0.0566 \quad G.O.F = 1.0010$$

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

Tableau 3. Fourier finale

	x	y	z	e/ A ³
Q1	0.7018	-0.0523	0.7715	0.19
Q2	0.8450	-0.8873	0.5882	0.17
Q3	0.7867	-0.5159	0.6786	0.15
Q4	0.6534	0.1916	0.8181	0.14
Q5	1.0000	-0.5000	1.0000	0.14
Q6	0.7816	-0.7547	0.5402	0.14
Q7	0.9660	-0.7058	0.9443	0.13
Q8	1.0504	-1.1304	0.9120	0.13
Q9	0.9452	-1.1981	0.6303	0.12
Q10	0.8385	-0.6627	0.6417	0.12
Q11	0.7228	-0.3988	0.6062	0.11
Q12	0.9216	-1.1212	0.6974	0.11
Q13	1.0131	-0.9817	0.6782	0.11
Q14	0.9794	-0.7566	0.9980	0.11
Q15	0.7436	-0.2339	0.7762	0.11
Q16	0.5941	-0.0665	0.4908	0.11
Q17	0.8431	-0.8189	0.5379	0.10
Q18	0.9336	-1.3267	0.6362	0.10
Q19	0.7678	-1.0623	0.5019	0.10
Q20	0.9000	-1.3486	0.7166	0.10
Q21	0.8101	-0.7688	0.6101	0.10
Q22	0.5927	-0.3326	0.7676	0.10
Q23	1.1802	-1.1538	0.8888	0.09
Q24	0.8488	-0.6332	0.7212	0.09
Q25	0.9852	-0.9804	0.5984	0.09

Le **tableau 4** présente les coordonnées fractionnaires de tous les atomes de la molécule $C_{16}H_{11}N_2OCl$ avec les écarts-types entre parenthèses

Tableau 4. Coordonnées atomiques

	x	y	z
Cl	0.12527\ (9\)	1.0972\ (2\)	0.43637\ (8\)
O	0.11561\ (18\)	0.3857\ (4\)	0.03523\ (16\)
N\ (1\)	0.1135\ (2\)	0.6220\ (5\)	0.1671\ (2\)
N\ (2\)	0.17759\ (17\)	0.4882\ (4\)	0.22187\ (18\)
C\ (1\)	0.0815\ (2\)	0.8084\ (5\)	0.2022\ (2\)
C\ (2\)	0.1148\ (2\)	0.8504\ (5\)	0.2929\ (2\)
C\ (3\)	0.0825\ (3\)	1.0417\ (6\)	0.3229\ (3\)
C\ (4\)	0.0180\ (3\)	1.1894\ (6\)	0.2653\ (3\)
C\ (5\)	-0.0161\ (3\)	1.1461\ (6\)	0.1744\ (3\)
C\ (6\)	0.0147\ (3\)	0.9547\ (6\)	0.1424\ (3\)
C\ (7\)	0.2093\ (2\)	0.3100\ (5\)	0.1883\ (2\)
C\ (8\)	0.1762\ (2\)	0.2603\ (5\)	0.0934\ (2\)
C\ (9\)	0.2157\ (3\)	0.0608\ (6\)	0.0692\ (3\)
C\ (10\)	0.2777\ (3\)	-0.0769\ (6\)	0.1295\ (3\)
C\ (11\)	0.3112\ (2\)	-0.0349\ (5\)	0.2241\ (2\)
C\ (12\)	0.2780\ (2\)	0.1639\ (5\)	0.2537\ (2\)
C\ (13\)	0.3122\ (2\)	0.2032\ (5\)	0.3458\ (2\)
C\ (14\)	0.3738\ (3\)	0.0517\ (7\)	0.4054\ (3\)
C\ (15\)	0.4036\ (3\)	-0.1415\ (6\)	0.3758\ (3\)
C\ (16\)	0.3736\ (3\)	-0.1843\ (6\)	0.2863\ (3\)
H\ (1\)	0.093\ (3\)	0.591\ (8\)	0.105\ (4\)
H\ (2\)	0.15844	0.75136	0.33324
H\ (4\)	-0.00281	1.31728	0.28691
H\ (5\)	-0.05989	1.24584	0.13457
H\ (6\)	-0.00901	0.92427	0.08138
H\ (9\)	0.19729	0.02608	0.00898
H\ (10\)	0.30013	-0.20509	0.10970
H\ (13\)	0.29297	0.33414	0.36708
H\ (14\)	0.39538	0.08063	0.46641
H\ (15\)	0.44455	-0.24416	0.41677
H\ (16\)	0.39506	-0.31480	0.26689

Le **tableau 5** donne les distances entre chaque deux atome avec les écarts-types entre parenthèses

Tableau 5. Distances interatomiques (Å)

Cl - C(3)	1.730(5)
O - C(8)	1.266(4)
N(1) - N(2)	1.297(4)
N(1) - C(1)	1.402(4)
N(2) - C(7)	1.349(4)
C(1) - C(2)	1.381(4)
C(1) - C(6)	1.393(5)
C(2) - C(3)	1.382(5)
C(3) - C(4)	1.367(6)
C(4) - C(5)	1.385(6)
C(5) - C(6)	1.387(6)
C(7) - C(8)	1.453(4)
C(7) - C(12)	1.444(4)
C(8) - C(9)	1.434(5)
C(9) - C(10)	1.333(6)
C(10) - C(11)	1.440(6)
C(11) - C(12)	1.421(4)
C(11) - C(16)	1.390(5)
C(12) - C(13)	1.399(4)
C(13) - C(14)	1.374(5)
C(14) - C(15)	1.368(6)
C(15) - C(16)	1.368(6)
N(1) - H(1)	0.95(6)
C(2) - H(2)	0.93
C(4) - H(4)	0.93
C(5) - H(5)	0.93
C(6) - H(6)	0.93
C(9) - H(9)	0.93
C(10) - H(10)	0.93
C(13) - H(13)	0.93
C(14) - H(14)	0.93
C(15) - H(15)	0.93
C(16) - H(16)	0.93

Les angles de liaisons sont présentés dans le **tableau 6** avec les écarts-types entre parenthèses

Tableau 6. Angles de liaisons (en degrés)

N\2) - N\1) - C\1)	118.5\3)
N\1) - N\2) - C\7)	118.7\3)
N\1) - C\1) - C\2)	122.1\3)
N\1) - C\1) - C\6)	117.9\3)
C\2) - C\1) - C\6)	120.1\3)
C\1) - C\2) - C\3)	119.1\3)
C\1) - C\3) - C\2)	119.2\3)
C\1) - C\3) - C\4)	119.0\3)
C\2) - C\3) - C\4)	121.8\4)
C\3) - C\4) - C\5)	119.2\4)
C\4) - C\5) - C\6)	120.3\4)
C\1) - C\6) - C\5)	119.6\4)
N\2) - C\7) - C\8)	123.5\3)
N\2) - C\7) - C\12)	115.4\3)
C\8) - C\7) - C\12)	121.1\3)
O - C\8) - C\7)	121.9\3)
O - C\8) - C\9)	121.8\3)
C\7) - C\8) - C\9)	116.3\3)
C\8) - C\9) - C\10)	122.7\4)
C\9) - C\10) - C\11)	122.5\4)
C\10) - C\11) - C\12)	118.4\3)
C\10) - C\11) - C\16)	121.9\3)
C\12) - C\11) - C\16)	119.7\3)
C\7) - C\12) - C\11)	118.9\3)
C\7) - C\12) - C\13)	123.5\3)
C\11) - C\12) - C\13)	117.6\3)
C\12) - C\13) - C\14)	121.1\3)
C\13) - C\14) - C\15)	120.6\4)
C\14) - C\15) - C\16)	120.4\4)
C\11) - C\16) - C\15)	120.7\4)
N\2) - N\1) - H\1)	118\3)
C\1) - N\1) - H\1)	124\3)
C\1) - C\2) - H\2)	120)
C\3) - C\2) - H\2)	120)
C\3) - C\4) - H\4)	120)
C\5) - C\4) - H\4)	120)
C\4) - C\5) - H\5)	120)

$C(6) - C(5) - H(5)$	120
$C(1) - C(6) - H(6)$	120
$C(5) - C(6) - H(6)$	120
$C(8) - C(9) - H(9)$	119
$C(10) - C(9) - H(9)$	119
$C(9) - C(10) - H(10)$	119
$C(11) - C(10) - H(10)$	119
$C(12) - C(13) - H(13)$	119
$C(14) - C(13) - H(13)$	119
$C(13) - C(14) - H(14)$	120
$C(15) - C(14) - H(14)$	120
$C(14) - C(15) - H(15)$	120
$C(16) - C(15) - H(15)$	120
$C(11) - C(16) - H(16)$	120
$C(15) - C(16) - H(16)$	120

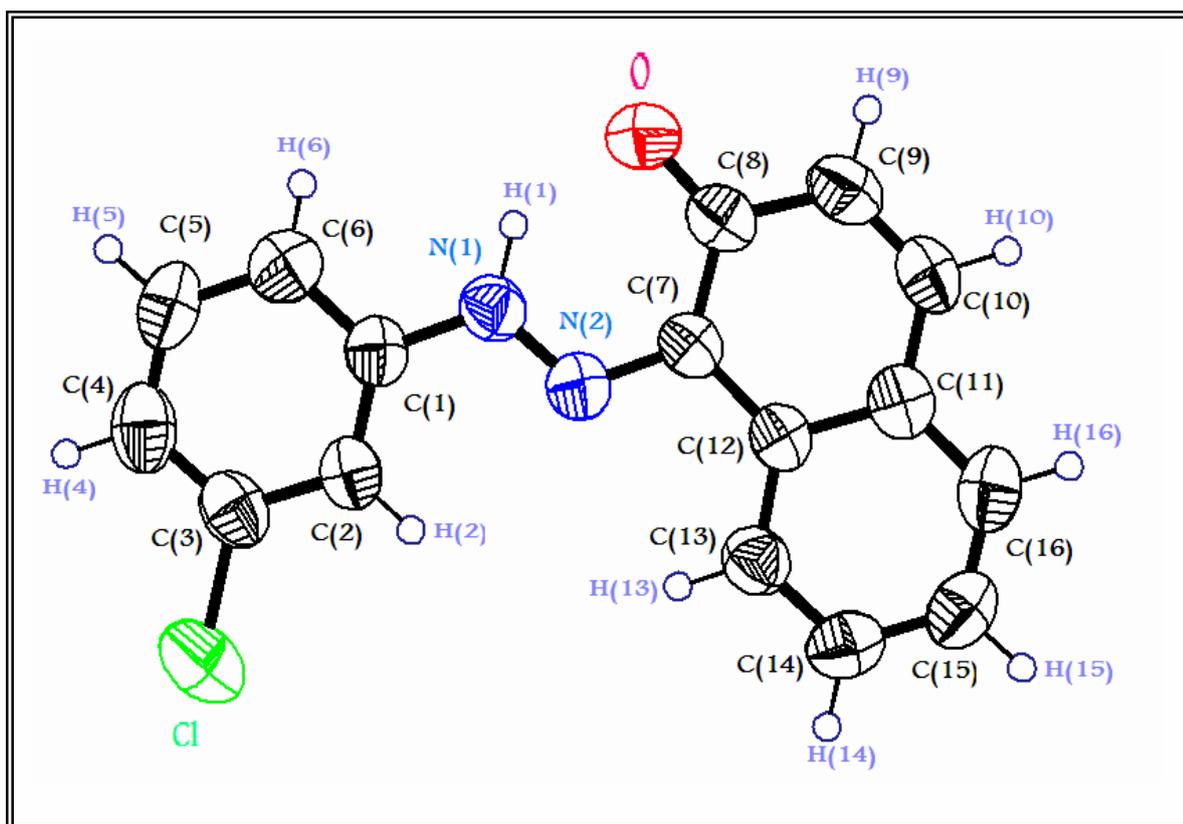


Figure 2. Vue en Perspective de la Molécule : $C_{16}H_{11}N_2OCl$ a l'aide du programme "OTRTEP3 "

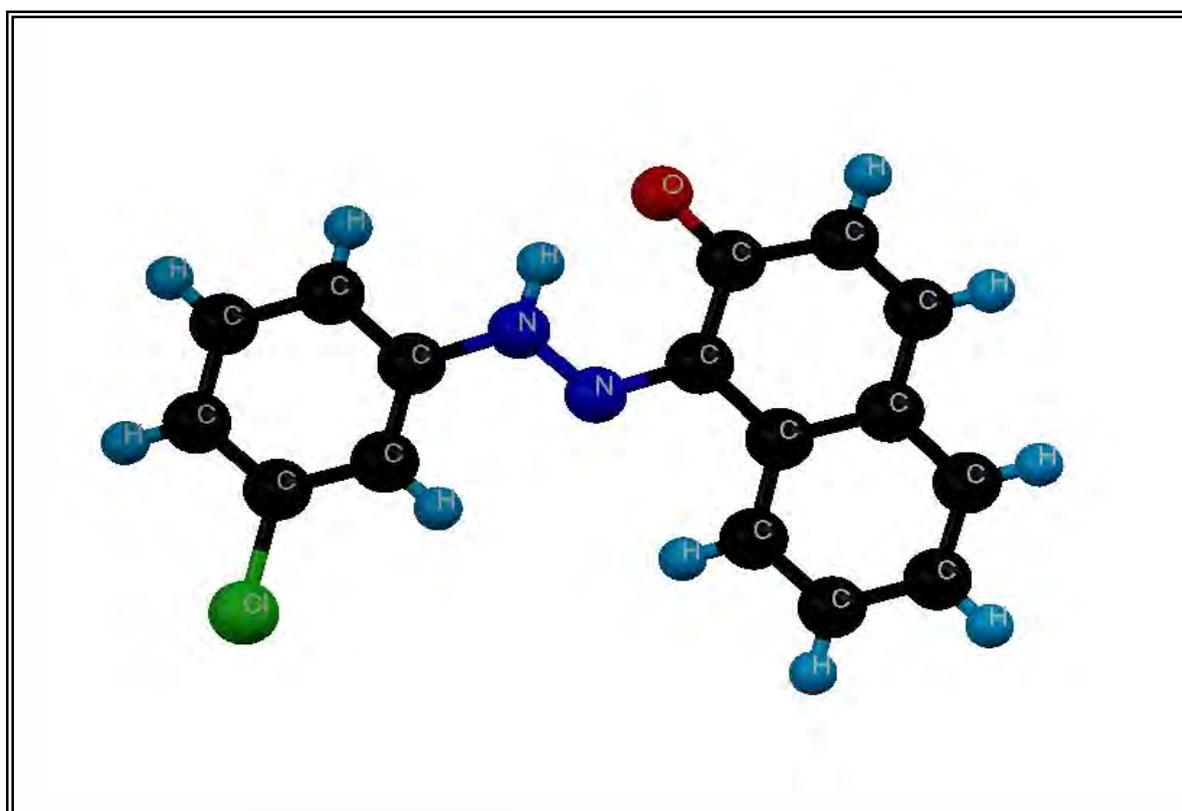


Figure 3. Vue en Perspective de la Molécule : $C_{16}H_{11}N_2OCl$ a l'aide du programme "MERCURY 2.2 "

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

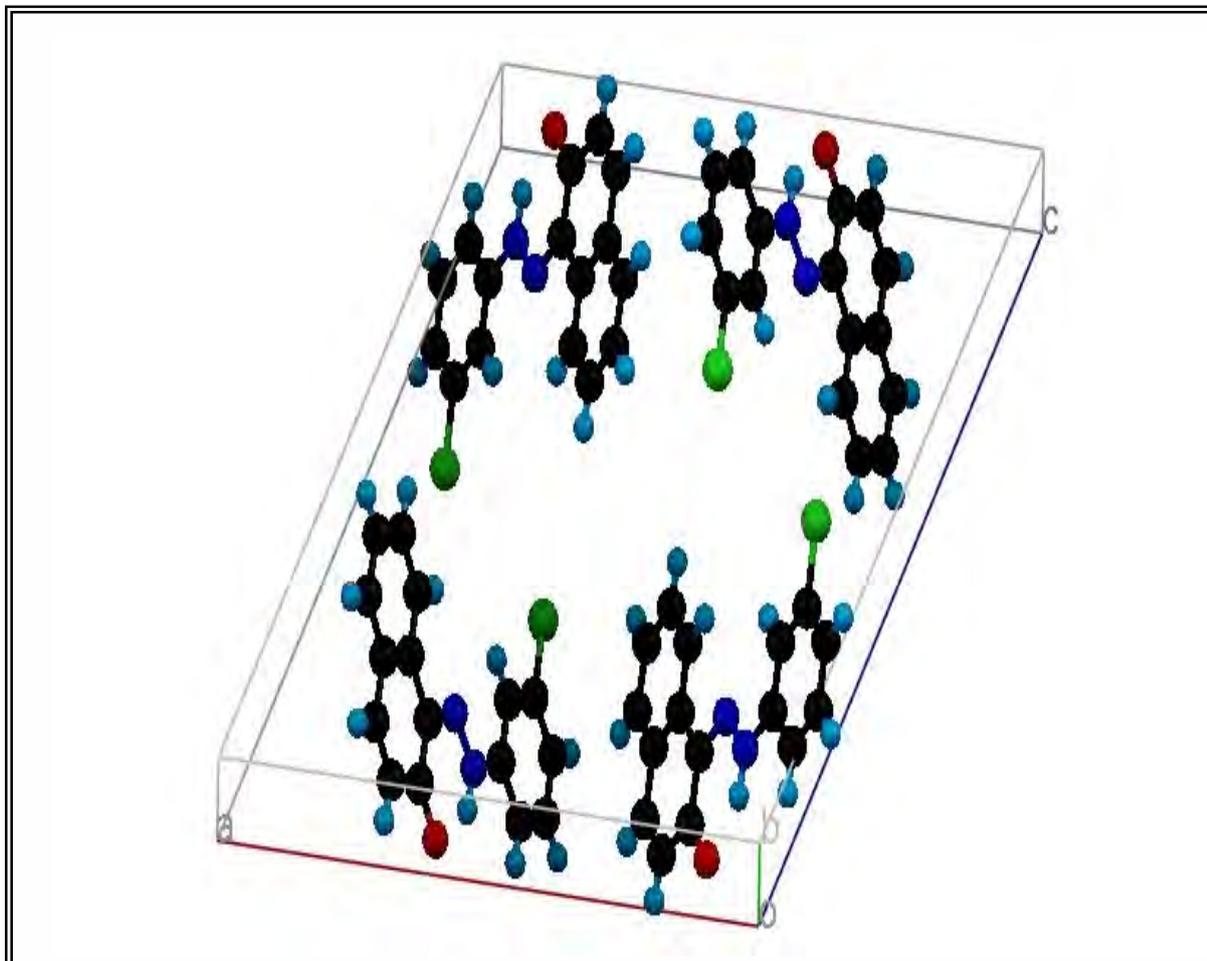


Figure 4. Vue en Perspective de la maille

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

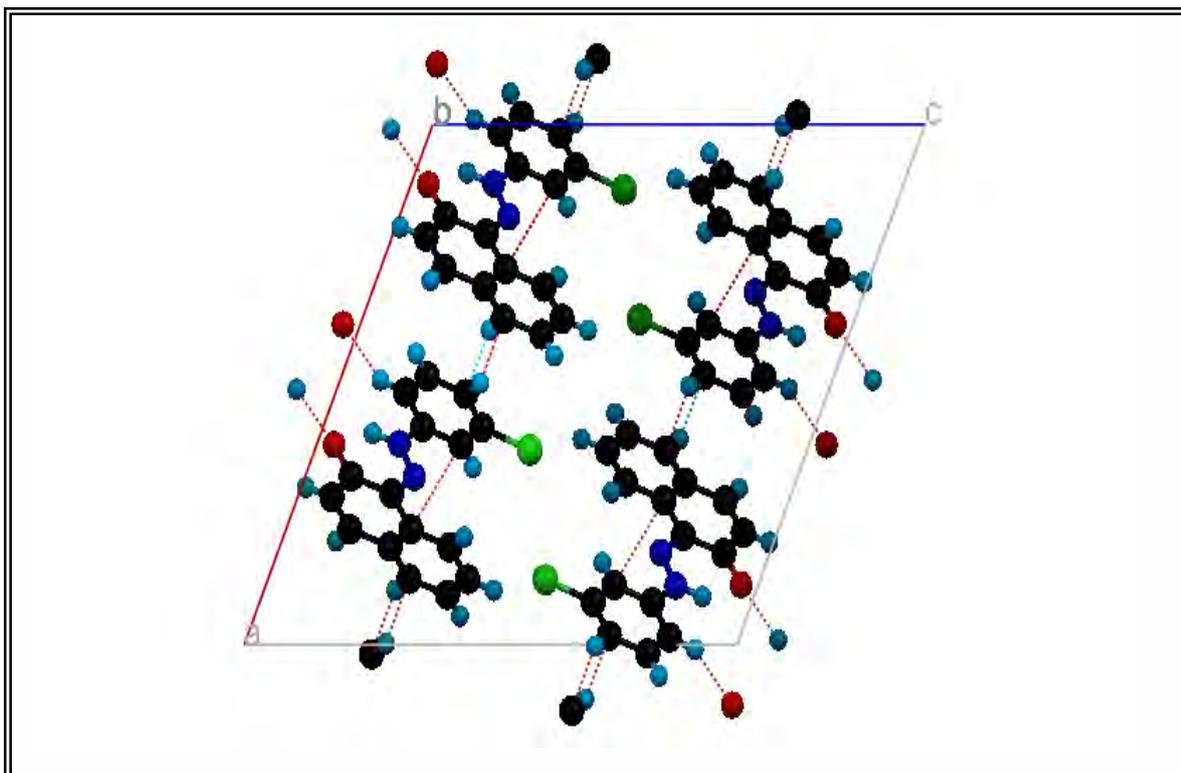


Figure 5. Vue en Perspective de la maille avec les interactions interatomiques.

Les distances des liaisons de van der Waals dans la molécule $C_{16}H_{11}N_2OCl$. Dans l'édifice cristallin présentés dans **le tableau 7** .

le tableau 7: Distance des liaisons de van der Waals dans la molécule $C_{16}H_{11}N_2OCl$.

Atom1	Atom2	Symm. op. 1	Symm. op. 2	Longueur (Å)
H4	C16	$2-x, -y, 1-z$	$1.5-x, 1.5+y, 1-z$	2.863
H4	C16	$1.5-x, 1.5+y, 1-z$	$1-x, -y, 1-z$	2.863
H4	C16	$1-x, -1-y, 1-z$	$1.5-x, 1/2+y, 1-z$	2.863
H4	C16	$2-x, -1-y, 1-z$	$1.5-x, 1/2+y, 1-z$	2.863
H4	C16	$-1+x, 1+y, z$	$-1/2+x, -1/2-y, z$	2.863
H4	C16	$-1.5+x, -1/2-y, z$	$-1+x, 1+y, z$	2.863
H4	C16	$-1+x, 2+y, z$	$-1/2+x, 1/2-y, z$	2.863

H4	C16	$-1.5+x, 1/2-y, z$	$-1+x, 2+y, z$	2.863
H4	C16	$1.5-x, 2.5+y, 1-z$	$1-x, 1-y, 1-z$	2.863
H4	C16	$1-x, 1-y, 1-z$	$1/2-x, 2.5+y, 1-z$	2.863
H4	C16	$1-x, -1-y, 1-z$	$1/2-x, 1/2+y, 1-z$	2.863
H4	C16	$1/2-x, 1.5+y, 1-z$	$1-x, -y, 1-z$	2.863
H4	C16	$2.5-x, 1/2+y, 1-z$	$2-x, -1-y, 1-z$	2.863
H4	C16	$2.5-x, 1.5+y, 1-z$	$2-x, -y, 1-z$	2.863
H4	C16	$x, 1+y, z$	$1/2+x, -1/2-y, z$	2.863
H4	C16	$-1/2+x, -1/2-y, z$	$x, 1+y, z$	2.863
H4	C16	$x, 2+y, z$	$1/2+x, 1/2-y, z$	2.863
H4	C16	$-1/2+x, 1/2-y, z$	$x, 2+y, z$	2.863
H4	C16	$-1/2+x, -1.5-y, z$	x, y, z	2.863
H4	C16	x, y, z	$1/2+x, -1.5-y, z$	2.863
H6	O	$2-x, -1-y, 2-z$	x, y, z	2.657
H6	O	x, y, z	$2-x, -1-y, 2-z$	2.657
H6	O	$2-x, -y, 2-z$	$x, 1+y, z$	2.657
H6	O	$2-x, 1-y, 2-z$	$x, 2+y, z$	2.657
H6	O	$x, 2+y, z$	$2-x, 1-y, 2-z$	2.657
H6	O	$2-x, -y, 1-z$	$x, 1+y, -1+z$	2.657
H6	O	$x, 1+y, -1+z$	$2-x, -y, 1-z$	2.657
H6	O	$x, 1+y, z$	$2-x, -y, 2-z$	2.657
H6	O	$2-x, -1-y, 1-z$	$x, y, -1+z$	2.657
H6	O	$x, y, -1+z$	$2-x, -1-y, 1-z$	2.657
H6	O	$-1+x, 1+y, -1+z$	$1-x, -y, 1-z$	2.657
H6	O	$1-x, -y, 1-z$	$-1+x, 1+y, -1+z$	2.657
H6	O	$-1+x, 2+y, -1+z$	$1-x, 1-y, 1-z$	2.657
H6	O	$1-x, 1-y, 1-z$	$-1+x, 2+y, -1+z$	2.657
H6	O	$-1+x, y, -1+z$	$1-x, -1-y, 1-z$	2.657
H6	O	$1-x, -1-y, 1-z$	$-1+x, y, -1+z$	2.657
H6	O	$-1+x, 2+y, z$	$1-x, 1-y, 2-z$	2.657
H6	O	$1-x, 1-y, 2-z$	$-1+x, 2+y, z$	2.657
H6	O	$-1+x, 1+y, z$	$1-x, -y, 2-z$	2.657
H6	O	$1-x, -y, 2-z$	$-1+x, 1+y, z$	2.657
H6	O	$1.5-x, 1/2+y, 1-z$	$-1/2+x, -1/2-y, -1+z$	2.657
H6	O	$-1/2+x, -1/2-y, -1+z$	$1.5-x, 1/2+y, 1-z$	2.657
H6	O	$1.5-x, 1.5+y, 2-z$	$-1/2+x, 1/2-y, z$	2.657
H6	O	$-1/2+x, 1/2-y, z$	$1.5-x, 1.5+y, 2-z$	2.657
H6	O	$-1/2+x, -1/2-y, z$	$1.5-x, 1/2+y, 2-z$	2.657
H6	O	$1.5-x, 1/2+y, 2-z$	$-1/2+x, -1/2-y, z$	2.657
H6	O	$-1/2+x, 1/2-y, -1+z$	$1.5-x, 1.5+y, 1-z$	2.657
H6	O	$1.5-x, 1.5+y, 1-z$	$-1/2+x, 1/2-y, -1+z$	2.657
H16	C4	$1-x, 1-y, 1-z$	$1.5-x, 1.5+y, 1-z$	2.897
H16	C4	$1.5-x, 1.5+y, 1-z$	$2-x, 1-y, 1-z$	2.897
H16	C4	$1.5-x, 1/2+y, 1-z$	$2-x, -y, 1-z$	2.897
H16	C4	$1-x, -y, 1-z$	$1.5-x, 1/2+y, 1-z$	2.897

H16	C4	$-1/2+x, -1/2-y, z$	$-1+x, y, z$	2.897
H16	C4	$-1+x, 1+y, z$	$-1.5+x, 1/2-y, z$	2.897
H16	C4	$-1+x, 2+y, z$	$-1.5+x, 1.5-y, z$	2.897
H16	C4	x, y, z	$-1/2+x, -1/2-y, z$	2.897
H16	C4	$-1+x, 2+y, z$	$-1.5+x, 1.5-y, z$	2.897
H16	C4	$-1/2+x, 1.5-y, z$	$-1+x, 2+y, z$	2.897
H16	C4	$1/2-x, 1.5+y, 1-z$	$1-x, 1-y, 1-z$	2.897
H16	C4	$1/2-x, -1/2+y, 1-z$	$1-x, -1-y, 1-z$	2.897
H16	C4	$1-x, -1-y, 1-z$	$1.5-x, -1/2+y, 1-z$	2.897
H16	C4	$1/2-x, 1/2+y, 1-z$	$1-x, -y, 1-z$	2.897
H16	C4	$1.5-x, -1/2+y, 1-z$	$2-x, -1-y, 1-z$	2.897
H16	C4	$2-x, -1-y, 1-z$	$2.5-x, -1/2+y, 1-z$	2.897
H16	C4	$2-x, -y, 1-z$	$2.5-x, 1/2+y, 1-z$	2.897
H16	C4	$1/2+x, 1/2-y, z$	$x, 1+y, z$	2.897
H16	C4	$x, 1+y, z$	$-1/2+x, 1/2-y, z$	2.897
H16	C4	$1/2+x, 1.5-y, z$	$x, 2+y, z$	2.897
H16	C4	$x, 2+y, z$	$-1/2+x, 1.5-y, z$	2.897
H16	C4	$1/2+x, -1/2-y, z$	x, y, z	2.897
H16	C4	$-1/2+x, 1/2-y, z$	$-1+x, 1+y, z$	2.897

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

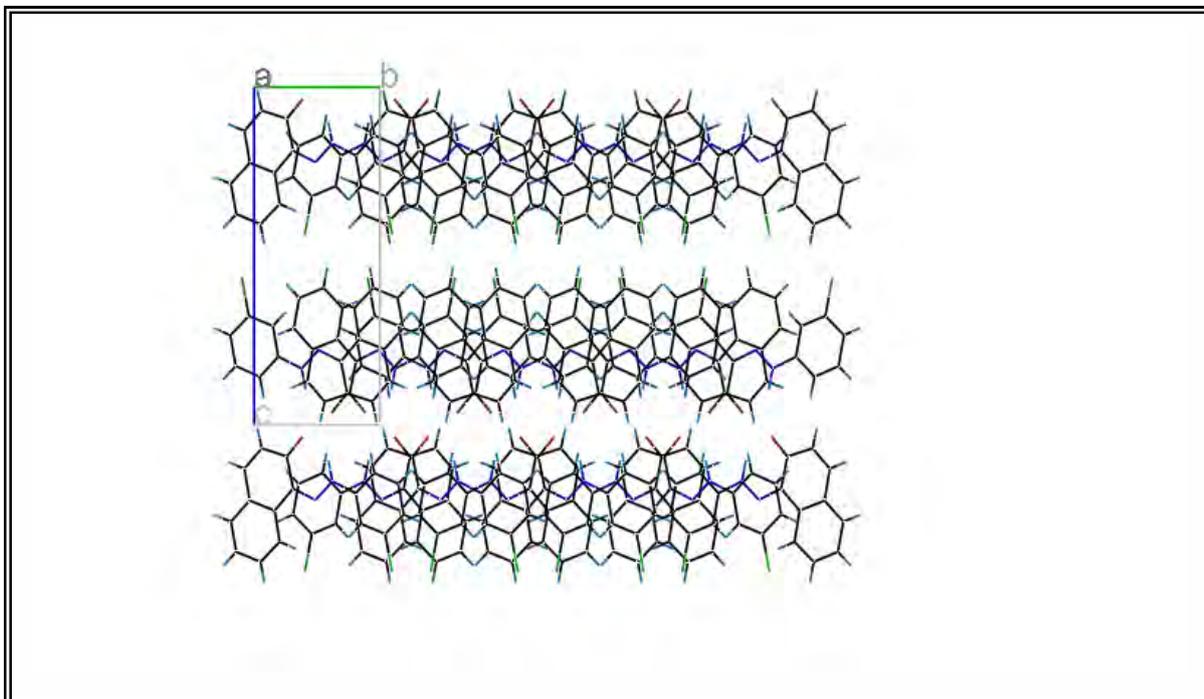


Figure 6. Projection de la structure sur le plan (bc).

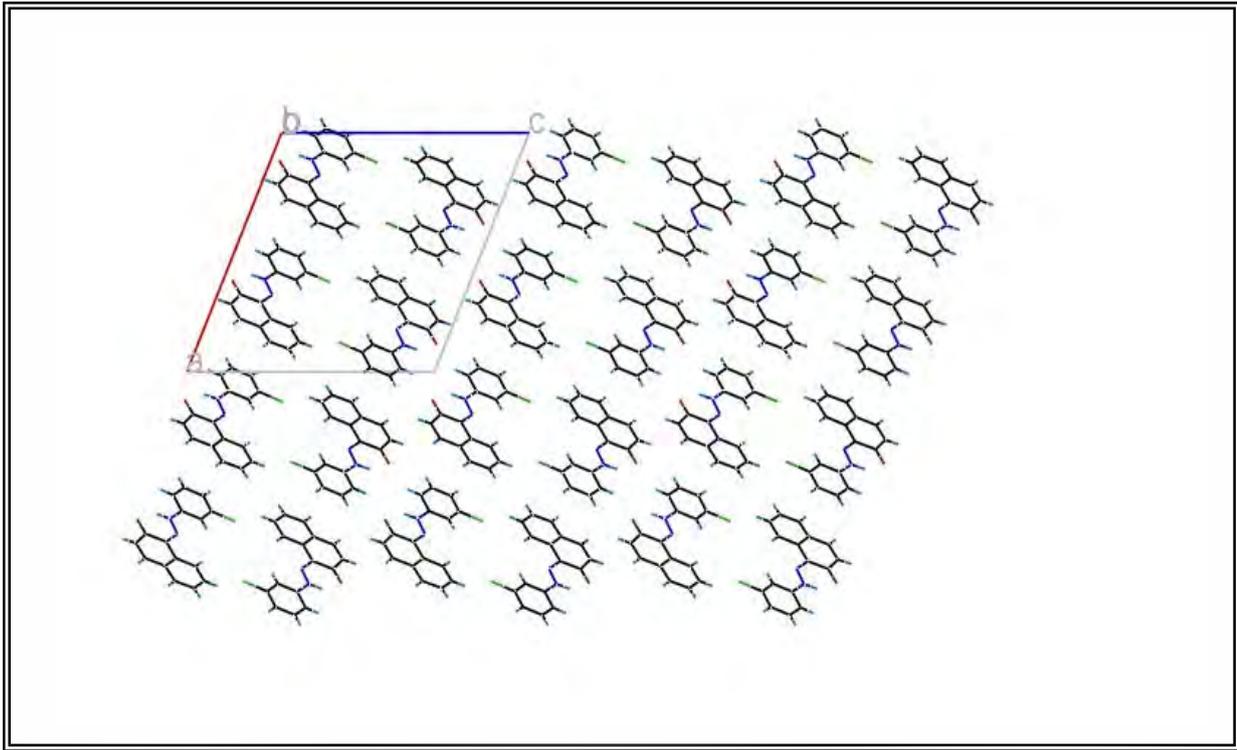


Figure 8. Projection de la structure sur le plan (ac).

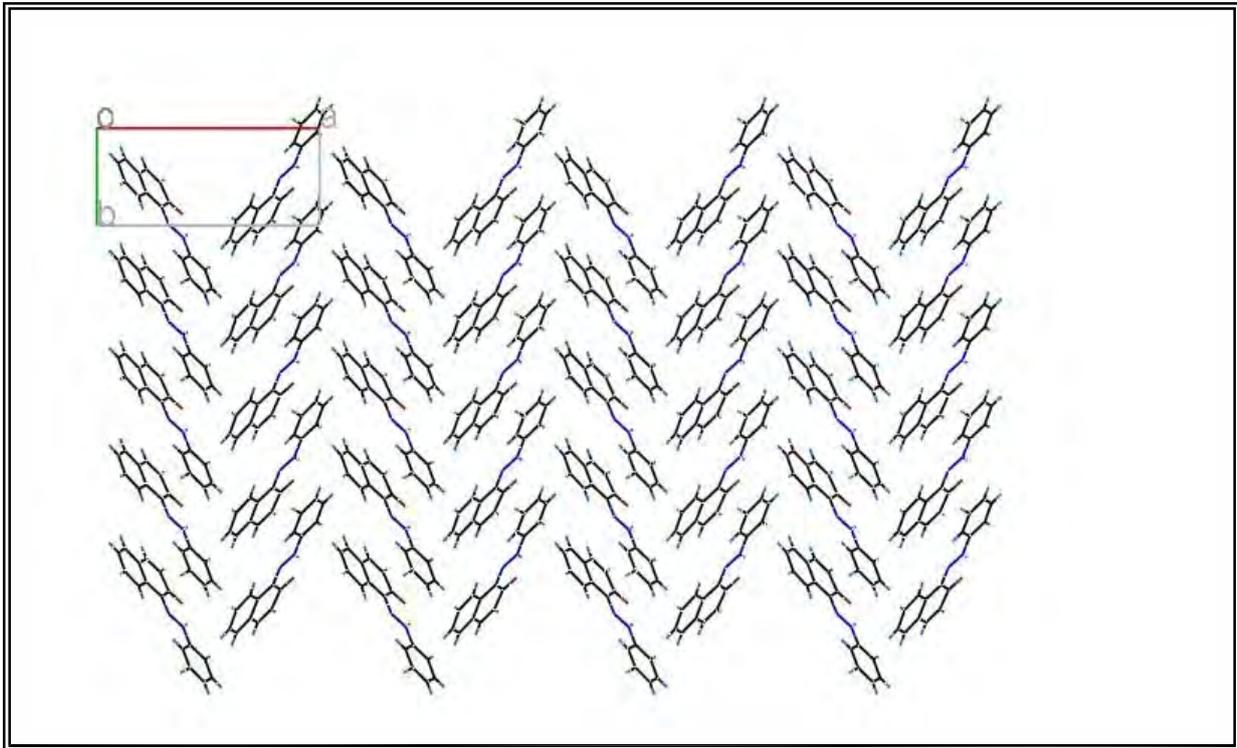


Figure 7. Projection de la structure sur le plan (ab).

1-4- Description de la structure et discussion

Une étude cristallographique a été faite par diffraction des rayons X sur un monocristal $C_{16}H_{11}N_2OCl$ montre que La structure moléculaire analysée correspondant au monomère, se présente sous la forme quinonehydrazone qui constitue en effet le tautomère thermodynamiquement favorisé en raison de son énergie plus basse.

Cette molécule est constituée d'un cycle benzénique et d'un cycle de 2-naphtol liés entre eux par un pont de deux atomes d'azotes N_1 et N_2

* le cycle benzénique

Les distances C-C au sein du cycle benzénique varient autour d'une valeur moyenne de 1.390 Å, et les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120°.

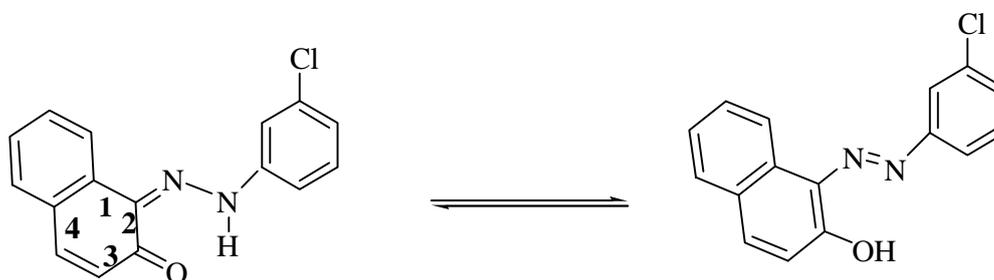
* le cycle 2- naphtol

Pour le cycle du noyau 2-naphtol lié à l'atome d'azote il y a quatre liaisons C-C « simples » avec une longueur de valeur moyenne de 1.440 Å.

qui sont : [C(7)-C(8), C(7)-C(12), C(8)-C(9), C(10)-C(11)]

Liaison 1	C(7)-C(12)	1.444 Å
Liaison 2	C(7)-C(8)	1.453 Å
Liaison 3	C(8)-C(9)	1.434 Å
Liaison 4	C(10)-C(11)	1.440 Å

Ces distances caractérisent la forme quinonehydrazone qui laissent en effet apparaître des liaisons « σ » C-C intervenant conjuguées avec le cycle de 2-naphtol en créant une résonance qui permet l'équilibre avec la forme azo comme le montre le schéma suivant :



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

la forme quinonehydrazone

la forme azo

Les distances N(2)-C(7) [1.349Å], O -C(8) [1.266Å] correspondant à une double liaison,

La distance N(1)-N(2) [1.297Å] qui correspond à une simple liaison est un peu plus courte qu'une simple liaison. Ceci est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote, et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaisons simples.

Pour la liaison N(1)-C(1)[1.402Å] qui correspond à une simple liaison, elle est légèrement plus courte qu'une liaison simple N-C isolée, ce rétrécissement provient probablement du caractère électro-attracteur du cycle benzénique.

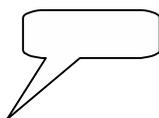
La distance C-H à une valeur constante de 0.93 Å

Conclusion

L'étude cristallographique montre que les colorants azoïques sont généralement formés de deux formes tautomères en équilibre azo/ quinonehydrazone.

Cette étude montre et confirme que l'équilibre potentiel existant entre la forme azo et quinonehydrazone est préférentiellement déplacé vers la forme quinonehydrazone sous laquelle notre composé est cristallisé.

La résolution DRX de notre structure recristallisée dans **THF** montre un monomère de formule **C₁₆H₁₁N₂OCl** qui cristallise dans le groupe d'espace P2₁/ a, du système monoclinique avec les paramètres : **a** = 15.632 Å, **b** = 5.766 Å, **c** = 16.34 Å **α** = 90.00°, **β** = 113.604°, **γ** = 90.00° ; Z (nombre de motif par maille) = 4.



BIBLIOGRAPHIE.

- [1] : Encyclopédie " Universalis V.12 " CD ROM.
- [2]: K.Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol.5, John Wiley and Sons, 1975.
- [3] : Encyclopédie " Hachette" CD ROM .
- [4] : <http://www.dotapea.com/>, excellents site sur les colorants.
- [5] : M.A. Weaver and L.Shuyleworth, « Dyes and Pigments», **1982**, pp. 81-85
- [6] : <http://www.dotapea.com/>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures.
- [7] : M. Capon, C. Valette et V. Courilleau, « Chimie des couleurs et des odeurs », Ed., Cultures et Techniques,.
- [8] : R. Perrin et J.P. Scharff, « chimie industrielle », **1997**, Masson, Paris.
- [9] : K. Venkataraman., «The Chemistry of Synthetic Dyes», Vol.1 | | | . John Xiley and Sons, New York, **1987**.
- [10] : H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française.
- [11] : M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », **1976**, P.U.F, p.95.
- [12] : K. Venkataraman, « The Chemistry of Synthetic Dyes », **1952 et 1971**, Academic
- [13] : www.renoud.com (cours complets sérigraphies).
Press, New York, vol.1,2,4.
- [14] : M. Capon, C. Valette et V. Courilleau, « Chimie des couleurs et des odeurs », Ed., Cultures et Techniques
- [15] : M. Benathmane, « Mémoire de Magister », **2005**, Université Mentouri Constantine.
- [16] : Colour Index, Vol. 4, 3rd Ed., The Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK, **1971**
- [17] : J.-A Ghautier, J.-G. Kiger et F. Pellerin, «Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, **1964**.

- [18] : Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., **1948**, p. 1441.
- [19] : H. BOUGUERIA « Mémoire de Magister », **2007**, Université Mentouri Constantine
- [20] : M.L.Josien, N.Fuson, J.M.Lebas and T.M.Gregory, J.Chem.Phys.,**1952**,p.331.
- [21] : H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française.
- [22] : M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », **1976**, P.U.F, p. 97.
- [23] : K.Maclaren, « The Colour Science of Dyes and Pigments », Adam Hilger Ltd.,Boston,**1985**..
- [24] : M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », **1976**, P.U.F, pp.64-66.
- [25] : P. Grecias, « Chimie Organique : cours et exercices d'application », Technique et documentaire , Lavoisier , p.358 , pp.456-457.
- [26] : E.N.Abrahat, « Dyes and Their Intermediates », Eward Arnold Ed., **1977**.p. 82
- [27] : M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », P.U.F., **1976**, p. 59.
- [28] : E.N. Abrahart, « Dyes and their Intermediates », **1976**, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87
- [29] : M. Ravaille. « Chimie Générale », **1968**. Ed. Baillière. Paris
- [30] : S.Kishimoto, T.Okushi and T.Hirashima, «Chem. Abstr., **1985**, pp.102,237
- [31] : J.Zrzallier., C.Mesnil., «Chimie Organique 2», **1987**, p. 490.
- [32] : E.N. Abrahart, « Dyes and their Intermediates », **1976**, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87.
- [33] : Abrahat E.N.,« Dyes and Their Intermediates », Eward Arnold Ed., **1977**.p. 84.
- [34] : KH.Saunders and R.L.M.Allen, « Aromatics Diazo Coumpounds », 3rd. Ed., Edward Arnold, London, **1985**.
- [35] : E.N. Abrahart, « Dyes and their Intermediates », **1976**, Ed., Edward Arnold, pp. 99-107.
- [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] : H. Zollinger, « Azo and Diazo Chemistry », **1961**, Wiley Interscience, New York

- [38] : H. Zollinger, « Azo and Diazo Chemistry », **1961**, Wiley Interscience, New York ;S. Patai , « The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups », 1978, Ed., Wiley, New York , chapitres 8, 11 et 14; H. Saunders and R.L.M. Allen, « Aromatic diazo Compounds », **1985**, 3rd Ed., Edward Arnold, London.
- [39] : M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », P.U.F., **1976**, p. 74.
- [40] : J.Griffiths, « Colour and Constitution of Organic Molecules », Academic Press, New York, **1976**.
- [41] : E.N. Abrahath., « Dyes and Their Intermediates », Edward Arnold Ed., 1977.
p. 107
- [42] : H. Zollinger, « Azo and diazo chemistry, Aliphatic and aromatic compounds», **1961**, Interscience, New York.
- [43] : R.A. Cox. and E. Buncl, « The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups», **1975**, S. Patai Editor, John Wiley and Sons, New York, 838.
- [45] : P.F. Gordon and P. Gregory, « Organic Chemistry in Colour », **1983**, Springer-Verlag , Berlin, pp.96-115.
- [46] : P.F. Gordon and P. Gregory, « Organic Chemistry in Colour », **1983**, Springer-Verlag , Berlin, pp.104-108.
- [47] : M. Ravaille, « Chimie Générale », **1968**, Ed., Baillière, Paris,.
- [48] : G. Socrates, « Infrared characteristic group frequency », **1980**, Ed., Wiley Interscience, P. 17, 73.
- [49] : D.L.Pavia, G.M.Lampan, G.S.kriz, « Introduction to spectroscopy », Third ed.
- [50] : M.L. Martin and G.J. Martin, « Manuel de Résonance Magnétique Nucleaire », 1971, Ed., A. Zoulay, 40.
- [51] : M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », **1976**, P.U.F.
- [52] : P. Grecias, « Chimie Organique : cours et exercices d'application », Technique et documentaire , Lavoisier , p.358 , pp.456-457.
- [53] : C. Ouahes, « Chimie Organique », **1988**, O.P.U, p. 296.
- [54] : T.Y. ZHANG, A.BERTHOD, «Countercurrent Chromatography», 2002,
PP. 201-259.
- [55] : T.Y. ZHANG, Y. ITO, « Journal of chromatography A », 2001, p. 919, pp.443-448.
- [56] : www.eschem.fr (excellent site sure la chromatographie).
- [57] : B. LI H., F.CHEN, «Journal of chromatography A», 2001, p.925, pp.109-114.

- [58] : T. OKUDA, T.YOSHIDA, T.HATANO, «Centrifugal Partition Chromatography»,1995,pp. 99-132 .
- [59] : www.Ac-nancy.metz.fr (excellent site sure la chromatographie).
- [60] : H.S.FREEMAN, Z.HAO, S.A WILLIARD., « Dye Spigm. »,1986, pp.7, 407.
- [61] : A.WEISZ, «High Speed Countercurrent Chromatography», 1996, pp.337-384.
- [62] : www.clubCCM.com (excellent site sure la chromatographie).
- [63] : J.Karle, H.Hauptman, « Acta Cryst. », **1950**, p.181.
- [64] : G. M. Sheldrick, «Phase Annealing in SHELXS », Acta Cryst., **1990**, Sect A 46, pp. 467-473.
- [65] : G. M. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Refinement (SHELXL93), **1993**, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D- 3400 Göttingen, Germany.
- [66] : Manuel de SHELX **1997**.

ANNEXE 1

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

```

data_import_hkl
_audit_creation_method      'WinGX routine-INITIALISE'
_audit_creation_date        2009-06-13T11:54:15-00:00
loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_number_in_cell
C 64
H 44
Cl 4
N 8
O 4
_cell_length_a              15.632(2)
_cell_length_b              5.7665(4)
_cell_length_c              16.340(2)
_cell_angle_alpha           90
_cell_angle_beta            113.604(4)
_cell_angle_gamma           90
_cell_formula_units_Z       4
_cell_measurement_temperature 293
_cell_measurement_wavelength 0.71073
_cell_measurement_reflns_used 2548
_cell_measurement_theta_max 25.35
_cell_measurement_theta_min 2.91
_diffrn_ambient_temperature 293
_diffrn_radiation_probe     x-ray
_exptl_crystal_description  prism
_exptl_crystal_colour       red
_exptl_crystal_size_max     0.03
_exptl_crystal_size_mid     0.03
_exptl_crystal_size_min     0.03
_exptl_crystal_density_method 'not measured'
_chemical_formula_moiety     'C16 H11 Cl1 N2 O1'
_chemical_formula_sum        'C16 H11 Cl1 N2 O1'
_chemical_compound_source    'synthesis as described'
_symmetry_cell_setting       monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 21/a'
_symmetry_space_group_name_Hall '-P 2yab'
_symmetry_Int_Tables_number  14
_computing_data_collection   'Collect (Bruker AXS BV, 1997-
2004) '
_computing_cell_refinement   'HKL Scalepack (Otwinowski & Minor
1997) '
_computing_data_reduction    'HKL Denzo and Scalepack (Otwinowski & Minor
1997) '
_computing_structure_solution 'SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) '
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) '
_computing_molecular_graphics 'Ortep-3 for Windows (Farrugia,
1997) '
_computing_publication_material 'WinGX publication routines (Farrugia,
1999

```

Les coordonnées atomiques

Label	SybylType	Charge	Yfrac + ESD	Yfrac + ESD	Zfrac + ESD	Symm. op.
CL	0	C1	0.874731	-1.09724	0.563627	x,y,z
O	0	O.2	0.884387	-0.385694	0.964765	x,y,z
N1	0	N.3	0.88653	0.621985	0.832918	x,y,z
N2	0	N.2	0.822405	-0.488199	0.778129	x,y,z
C6	0	C.2	0.98527	0.954652	0.857651	x,y,z
H6	0	H	1.00901	0.92427	0.918623	x,y,z
C1	0	C.2	0.918508	-0.808399	0.797806	x,y,z
C7	0	C.2	0.790675	-0.309957	0.811689	x,y,z
C12	0	C.2	0.721983	-0.163892	0.7463	x,y,z
C13	0	C.2	0.687762	-0.203203	0.654157	x,y,z
H13	0	H	0.707034	-0.334144	0.632922	x,y,z
C2	0	C.2	0.885158	-0.85037	0.70708	x,y,z
H2	0	H	0.84156	0.751361	0.666756	x,y,z
C11	0	C.2	0.688764	0.034874	0.775926	x,y,z
C8	0	C.2	0.823773	-0.260336	0.906561	x,y,z
C14	0	C.2	0.626204	-0.051704	0.59456	x,y,z
H14	0	H	0.604622	-0.080628	0.533593	x,y,z
C9	0	C.2	0.784292	-0.060771	0.93078	x,y,z
H9	0	H	0.802713	-0.026077	0.991022	x,y,z
C15	0	C.2	0.596381	0.141473	0.624192	x,y,z
H15	0	H	0.555454	0.244163	0.583234	x,y,z
C16	0	C.2	0.626424	0.184336	0.713681	x,y,z
H16	0	H	0.604936	0.314804	0.733108	x,y,z
C10	0	C.2	0.722326	0.076897	0.870524	x,y,z
H10	0	H	0.699871	0.205092	0.890303	x,y,z
C3	0	C.2	0.917542	-1.04169	0.677113	x,y,z
C5	0	C.2	1.01613	1.14613	0.825645	x,y,z
H5	0	H	1.05989	1.24584	0.865429	x,y,z
C4	0	C.2	0.982047	-1.1894	0.73467	x,y,z
H4	0	H	1.00281	1.31728	0.713094	x,y,z
H1	0	H	0.906734	-0.590962	0.894862	x,y,z

Les angles de liaisons (en degrés)

N\2\ - N\1\ - C\1\	118.5\(3\)	C\11\ - C\16\ - C\15\	120.7\(4\)
N\1\ - N\2\ - C\7\	118.7\(3\)	N\2\ - N\1\ - H\1\	118\(3\)
N\1\ - C\1\ - C\2\	122.1\(3\)	C\1\ - N\1\ - H\1\	124\(3\)
N\1\ - C\1\ - C\6\	117.9\(3\)	C\1\ - C\2\ - H\2\	120)
C\2\ - C\1\ - C\6\	120.1\(3\)	C\3\ - C\2\ - H\2\	120
C\1\ - C\2\ - C\3\	119.1\(3\)	C\3\ - C\4\ - H\4\	120
C\1\ - C\3\ - C\2\	119.2\(3\)	C\5\ - C\4\ - H\4\	120
C\1\ - C\3\ - C\4\	119.0\(3\)	C\4\ - C\5\ - H\5\	120
C\2\ - C\3\ - C\4\	121.8\(3\)	C\6\ - C\5\ - H\5\	120

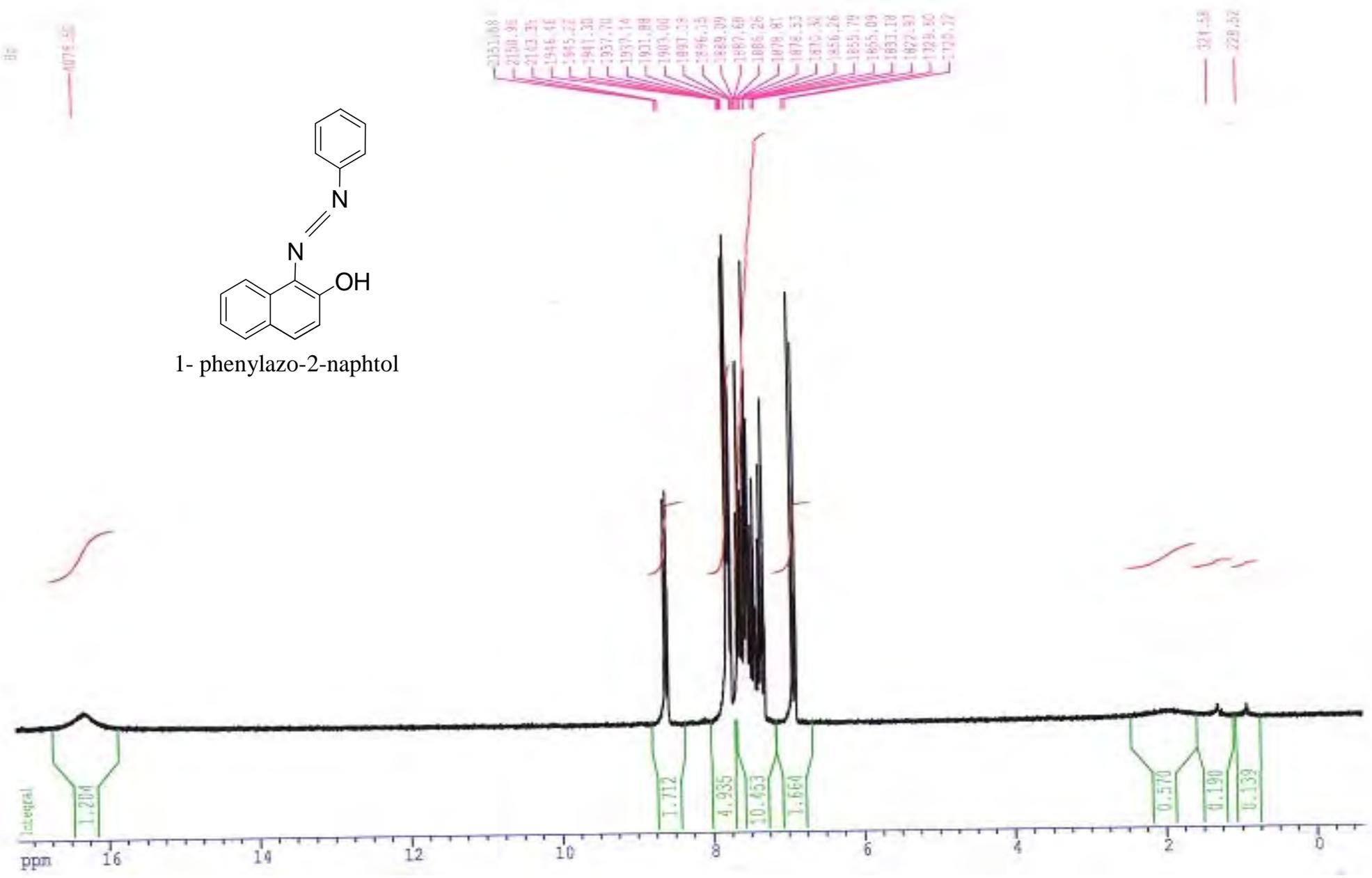
	4\)		
C\3\ - C\4\ - C\5\	119.2\(\(4\)	C\1\ - C\6\ - H\6\	120
C\4\ - C\5\ - C\6\	120.3\(\(4\)	C\5\ - C\6\ - H\6\	120
C\1\ - C\6\ - C\5\	119.6\(\(4\)	C\8\ - C\9\ - H\9\	119
N\2\ - C\7\ - C\8\	123.5\(\(3\)	C\10\ - C\9\ - H\9\	119)
N\2\ - C\7\ - C\12\	115.4\(\(3\)	C\9\ - C\10\ - H\10\	119
C\8\ - C\7\ - C\12\	121.1\(\(3\)	C\11\ - C\10\ - H\10\	119
O - C\8\ - C\7\	121.9\(\(3\)	C\12\ - C\13\ - H\13\	119
O - C\8\ - C\9\	121.8\(\(3\)	C\14\ - C\13\ - H\13\	119
C\7\ - C\8\ - C\9\	116.3\(\(3\)	C\13\ - C\14\ - H\14\	120
C\8\ - C\9\ - C\10\	122.7\(\(4\)	C\15\ - C\14\ - H\14\	120
C\9\ - C\10\ - C\11\	122.5\(\(4\)	C\14\ - C\15\ - H\15\	120
C\10\ - C\11\ - C\12\	118.4\(\(3\)	C\16\ - C\15\ - H\15\	120
C\10\ - C\11\ - C\16\	121.9\(\(3\)	C\11\ - C\16\ - H\16\	120
C\12\ - C\11\ - C\16\	119.7\(\(3\)	C\15\ - C\16\ - H\16\	120
C\7\ - C\12\ - C\11\	118.9\(\(3\)	C\12\ - C\13\ - C\14\	121.1\(\(3\)
C\7\ - C\12\ - C\13\	123.5\(\(3\)	C\13\ - C\14\ - C\15\	120.6\(\(4\)
C\11\ - C\12\ - C\13\	117.6\(\(3\)	C\14\ - C\15\ - C\16\	120.4\(\(4\)

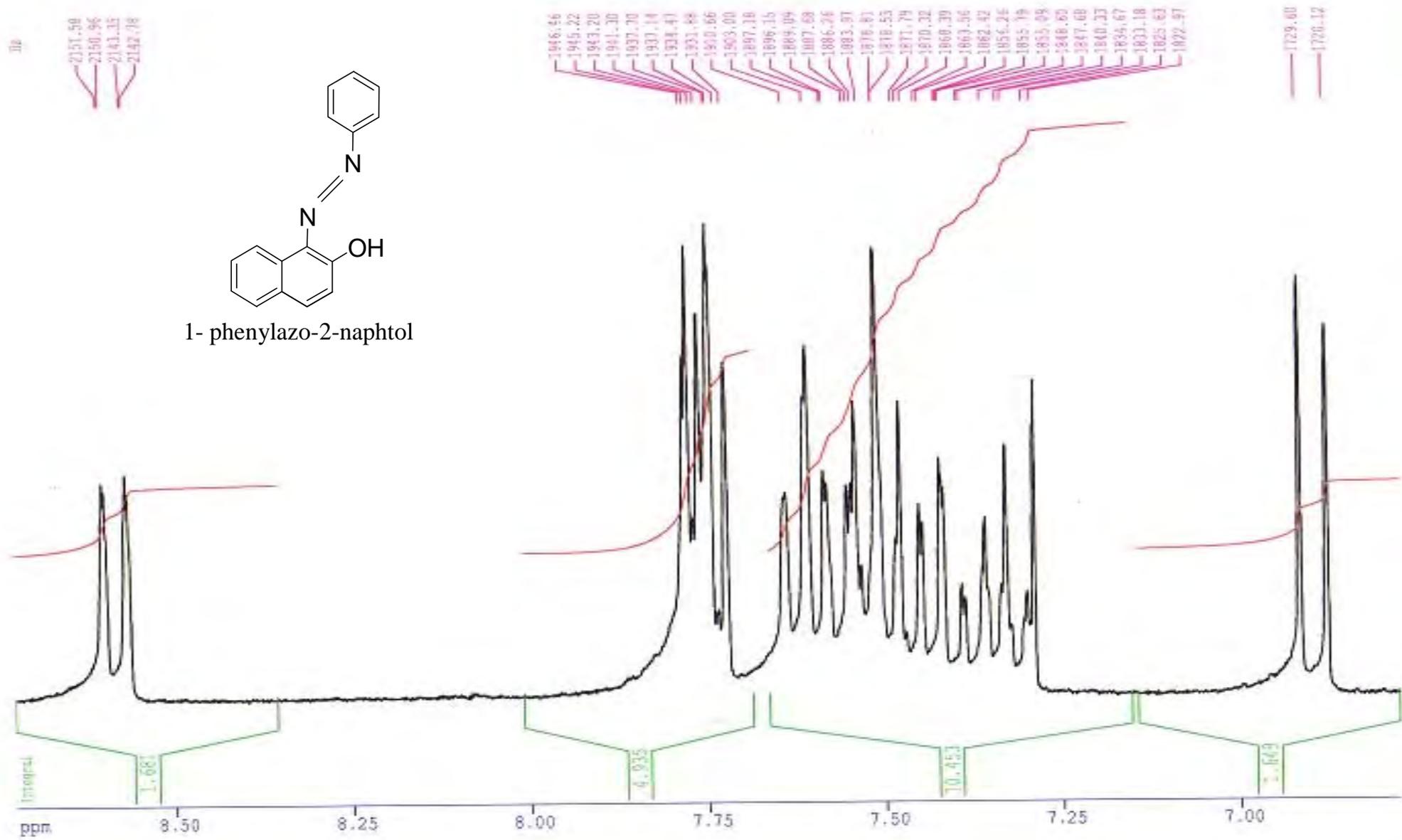
Les Distances interatomiques (Å)

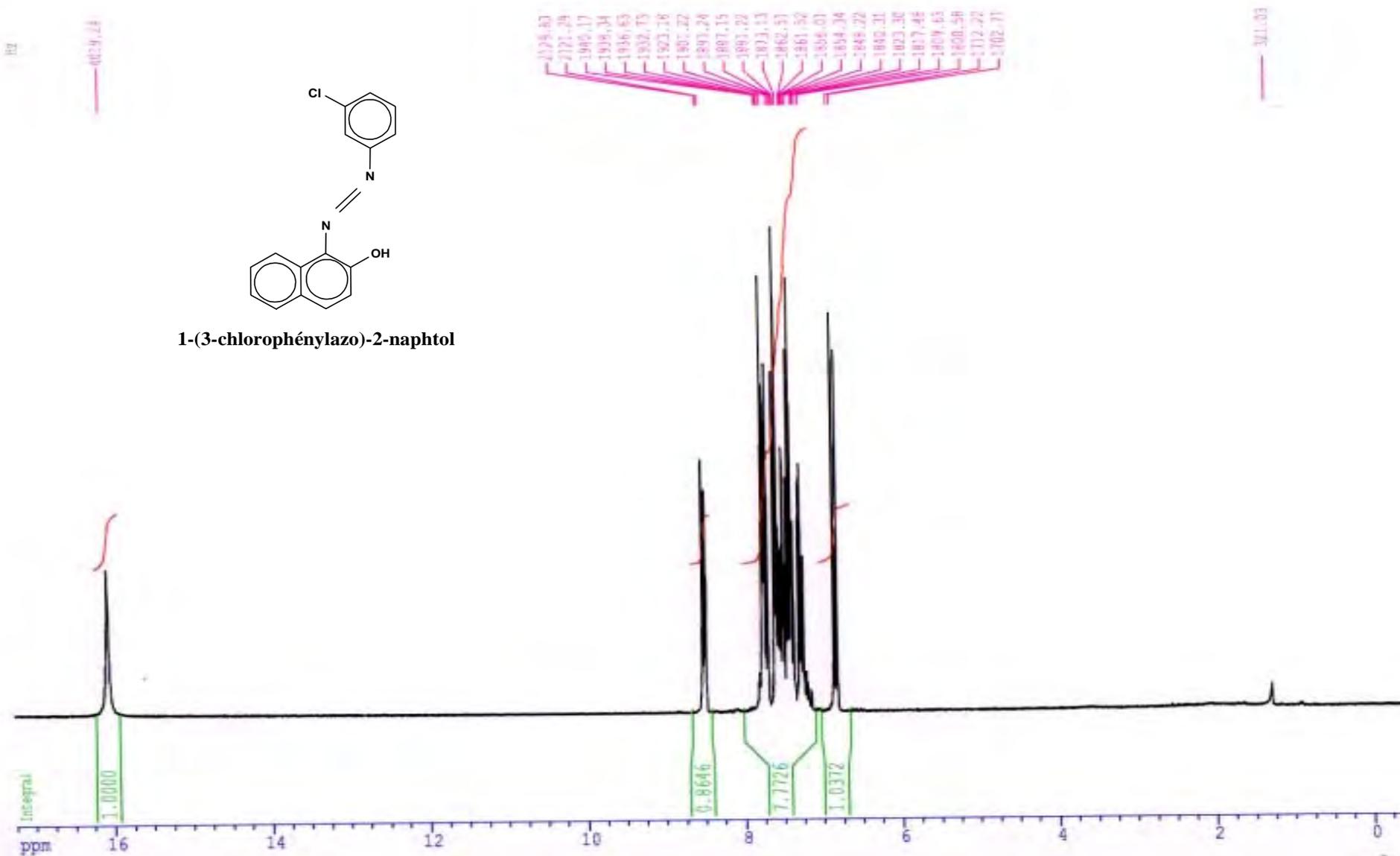
C1 - C\3\	1.730\(\(5\)	C\11\ - C\12\	1.421\(\(4\)
O - C\8\	1.266\(\(4\)	C\11\ - C\16\	1.390\(\(5\)
N\1\ - N\2\	1.297\(\(4\)	C\12\ - C\13\	1.399\(\(4\)
N\1\ - C\1\	1.402\(\(4\)	C\13\ - C\14\	1.374\(\(5\))
N\2\ - C\7\	1.349\(\(4\)	C\14\ - C\15\	1.368\(\(6\)
C\1\ - C\2\	1.381\(\(4\)	C\15\ - C\16\	1.368\(\(6\)
C\1\ - C\6\	1.393\(\(5\)	N\1\ - H\1\	0.95\(\(6\)
C\2\ - C\3\	1.382\(\(5\))	C\2\ - H\2\	0.93
C\3\ - C\4\	1.367\(\(6\)	C\4\ - H\4\	0.93
C\4\ - C\5\	1.385\(\(6\)	C\5\ - H\5\	0.93)
C\5\ - C\6\	1.387\(\(6\)	C\6\ - H\6\	0.93
C\7\ - C\8\	1.453\(\(4\))	C\9\ - H\9\	0.93
C\7\ - C\12\	1.444\(\(4\)	C\10\ - H\10\	0.93
C\8\ - C\9\	1.434\(\(5\)	C\13\ - H\13\	0.93)
C\9\ - C\10\	1.333\(\(6\)	C\14\ - H\14\	0.93
C\10\ - C\11\	1.440\(\(6\)	C\15\ - H\15\	0.93
C\16\ - H\16\	0.93)		

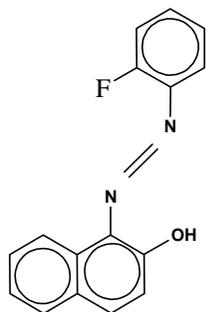
ANNEXE 2

SPECTRES RMN

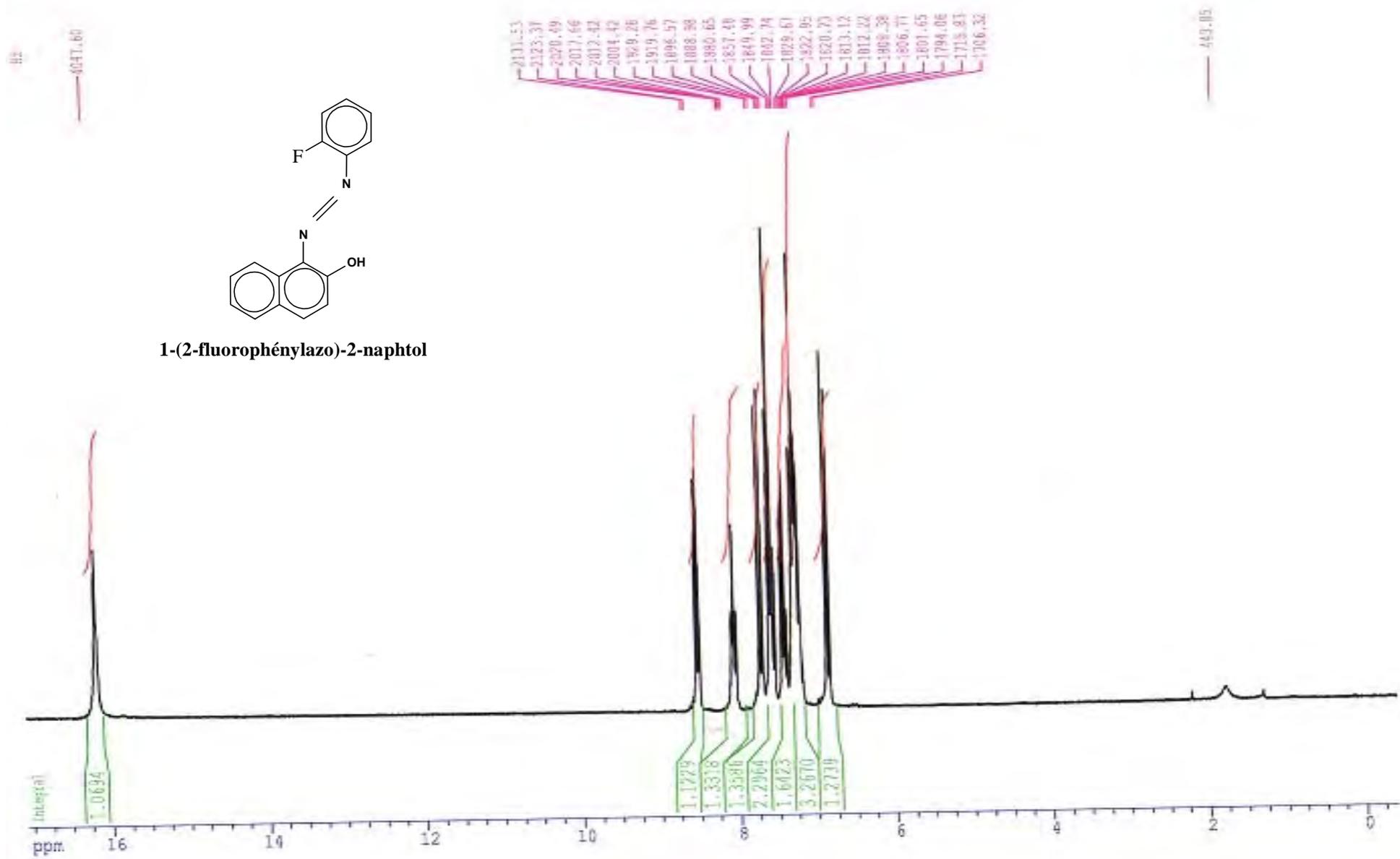


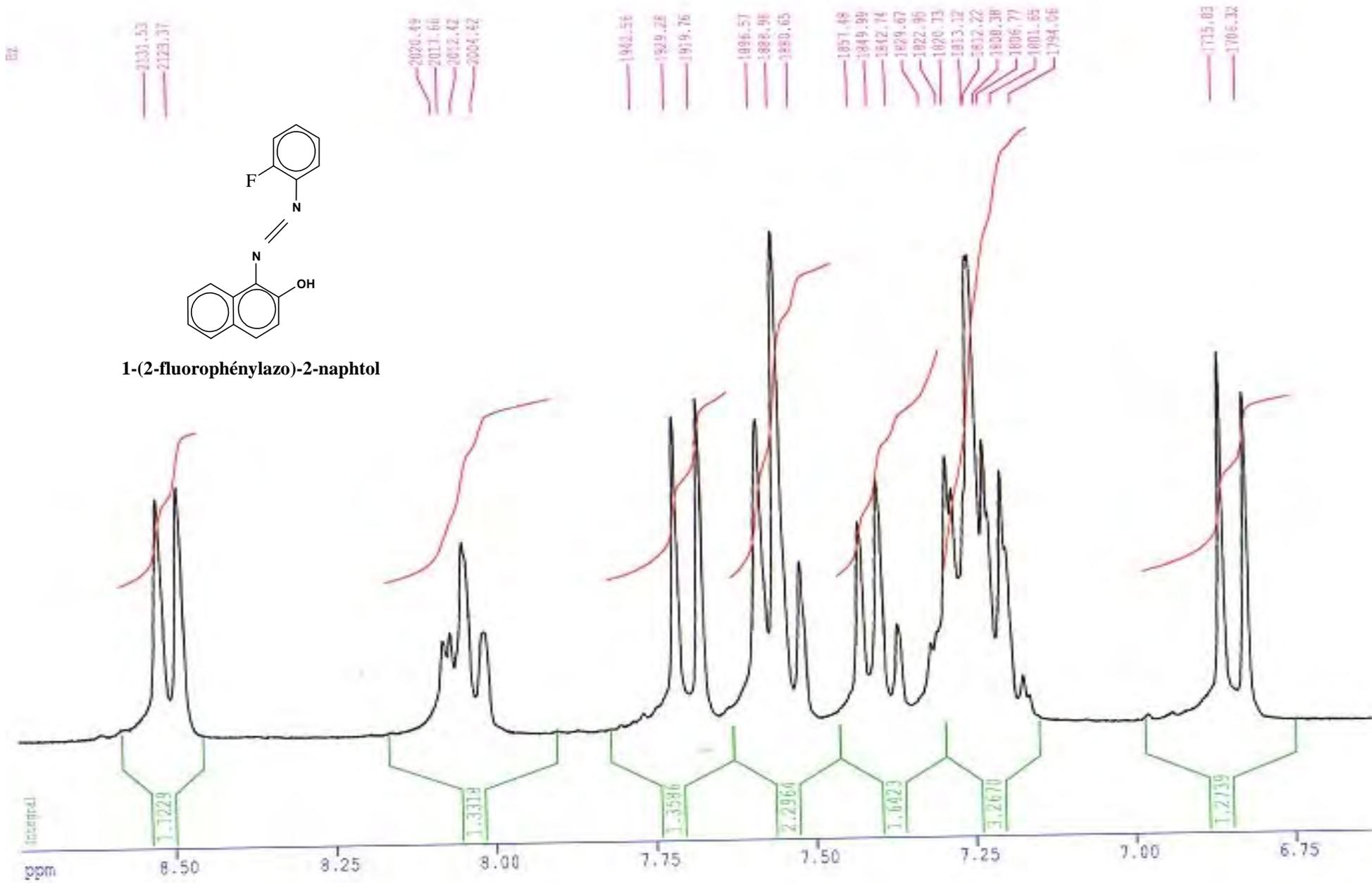


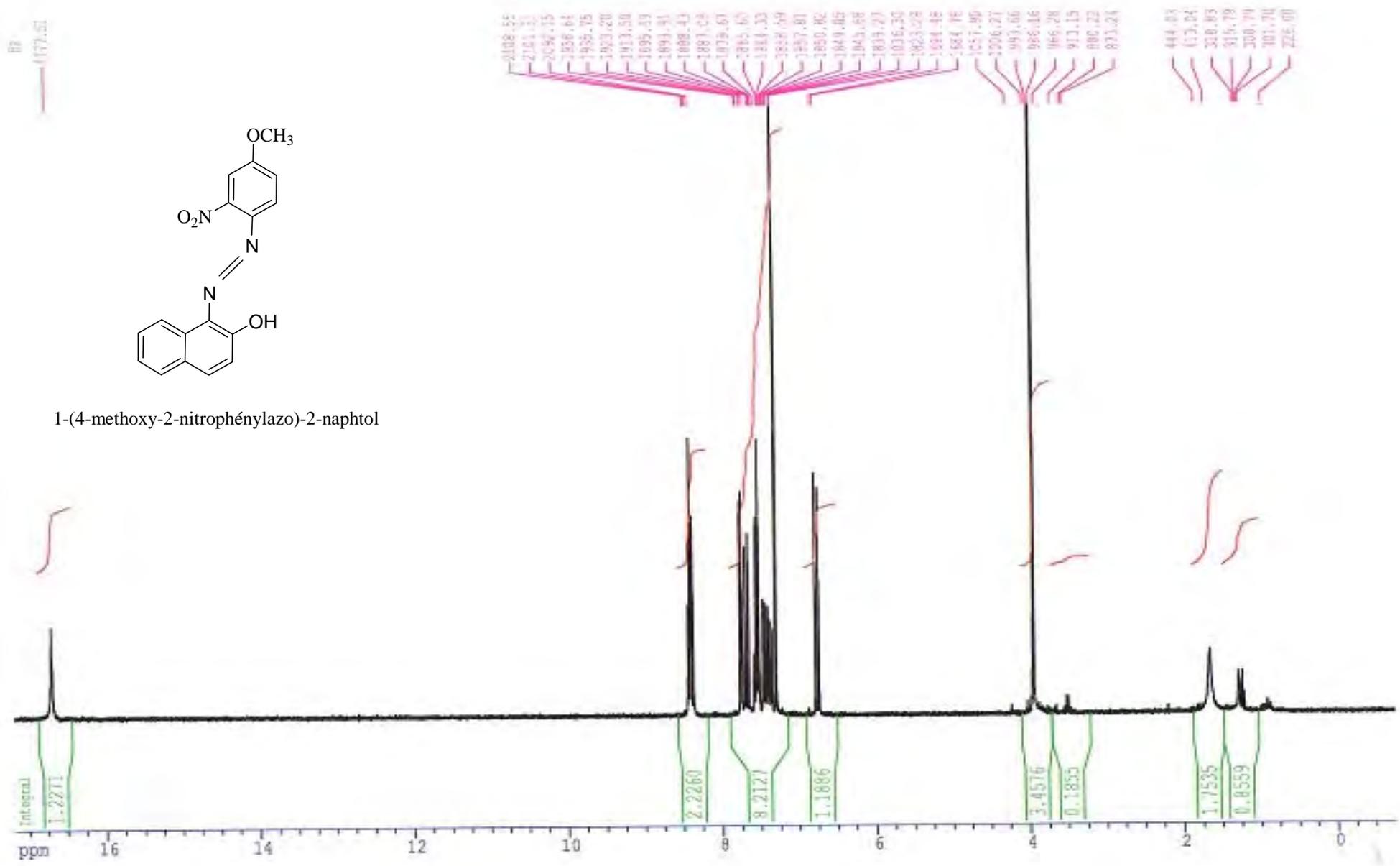


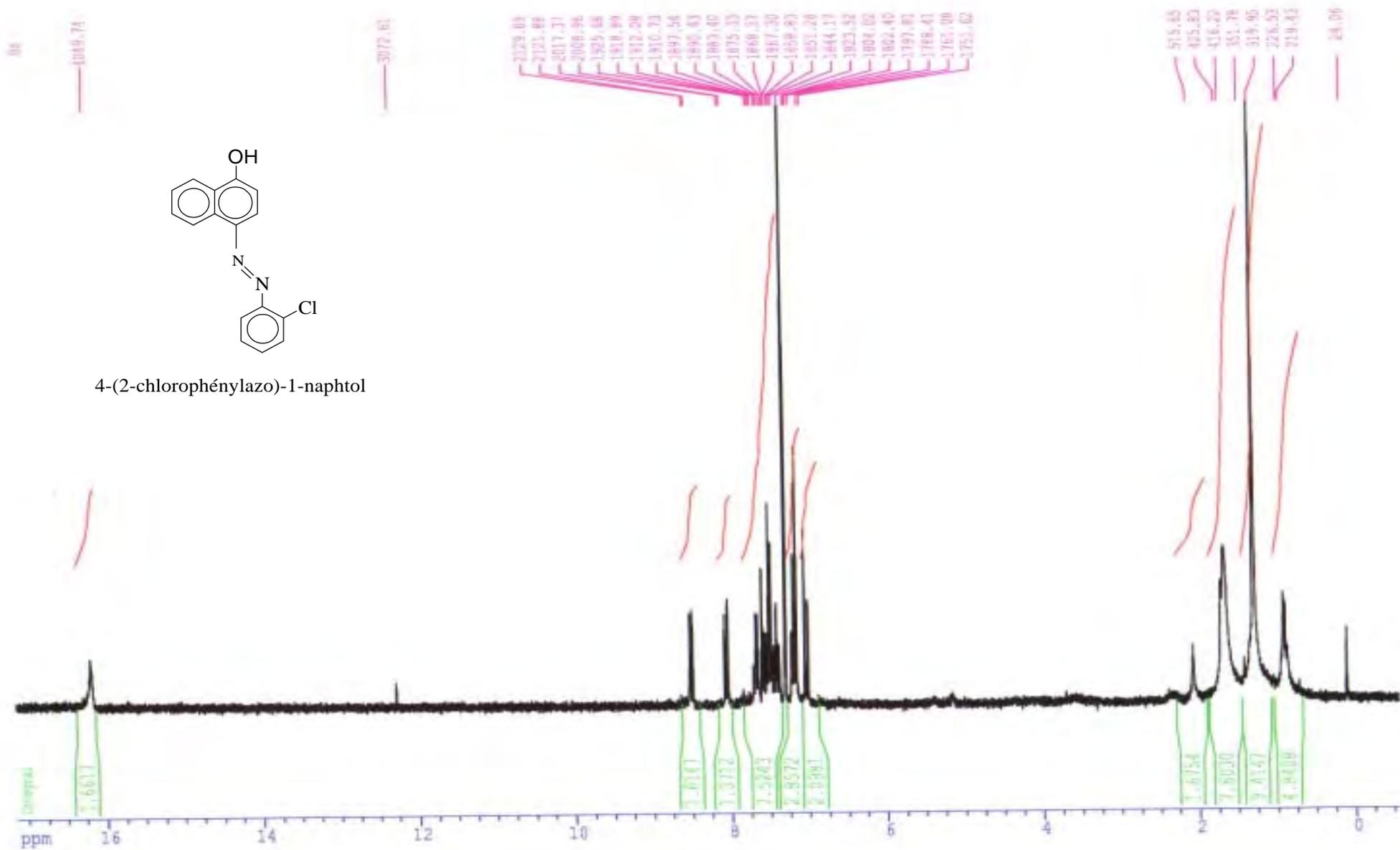


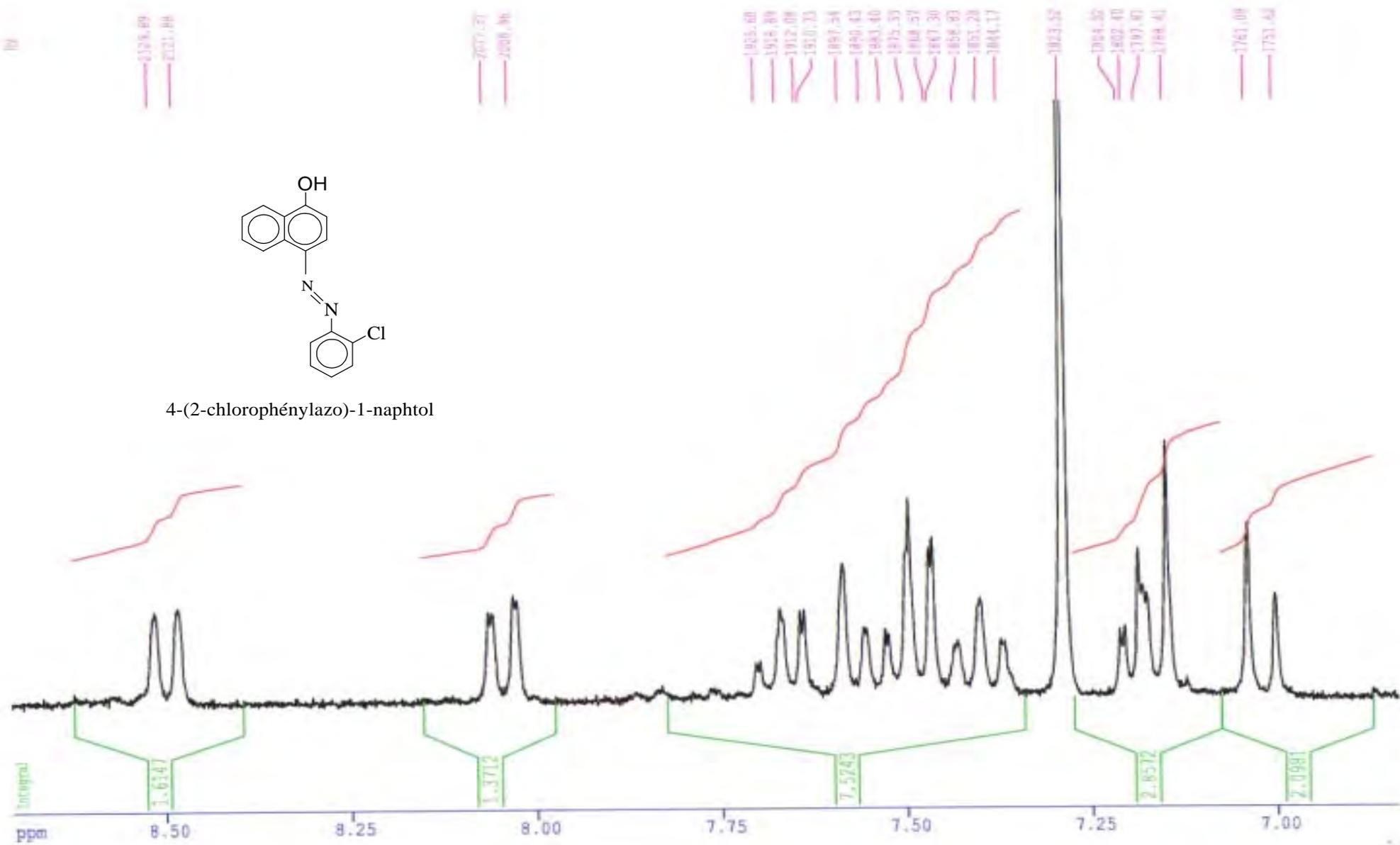
1-(2-fluorophénylazo)-2-naphtol

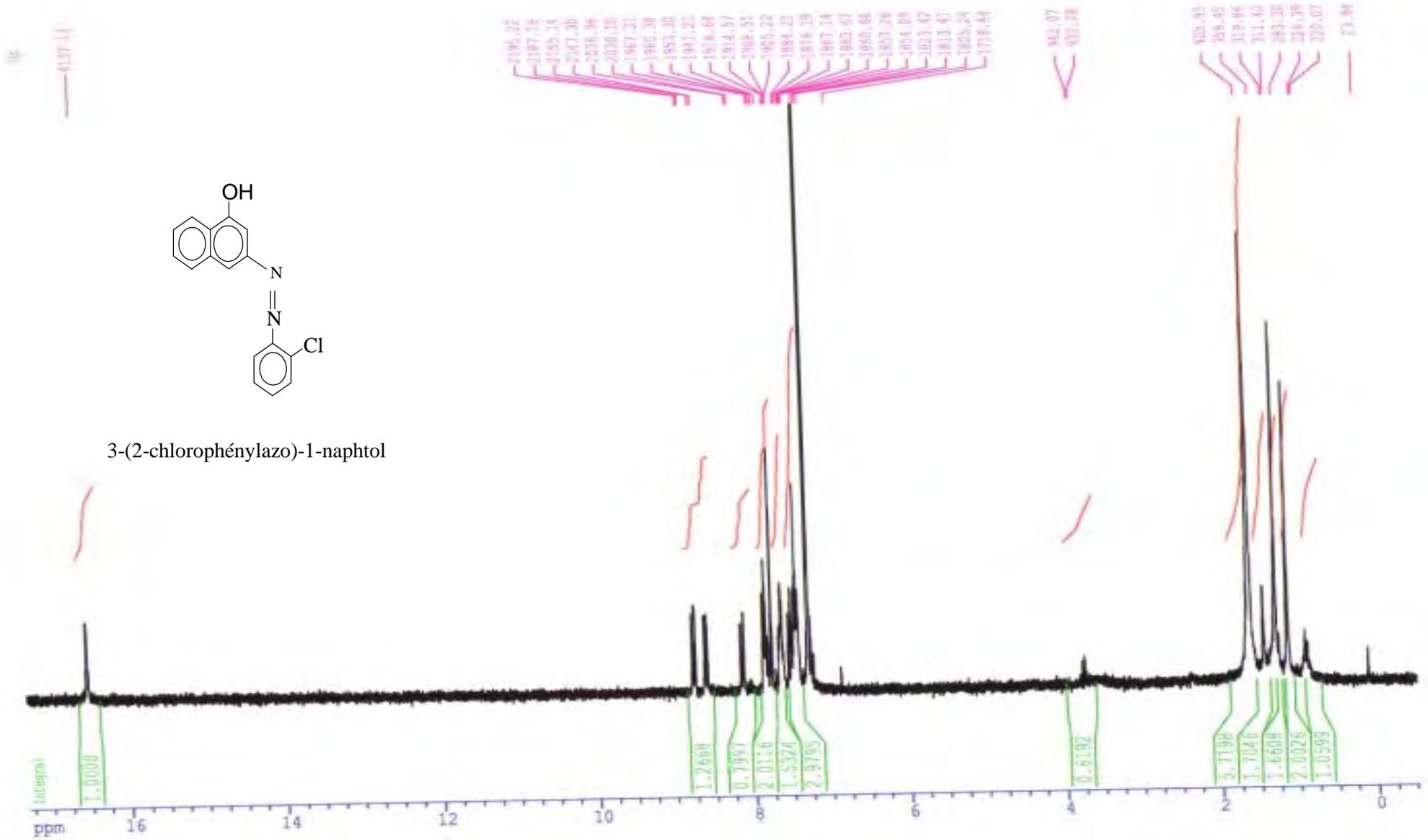


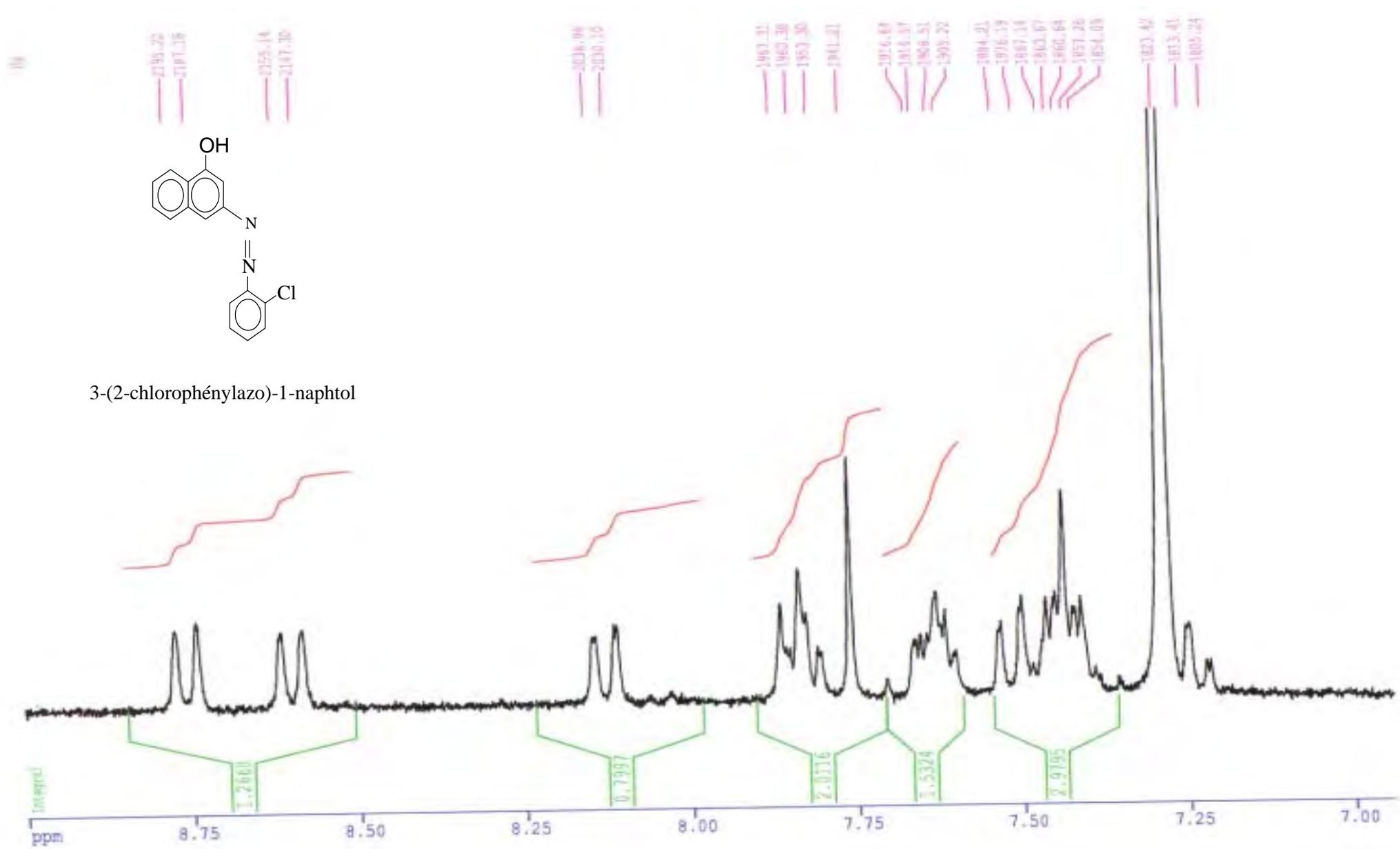


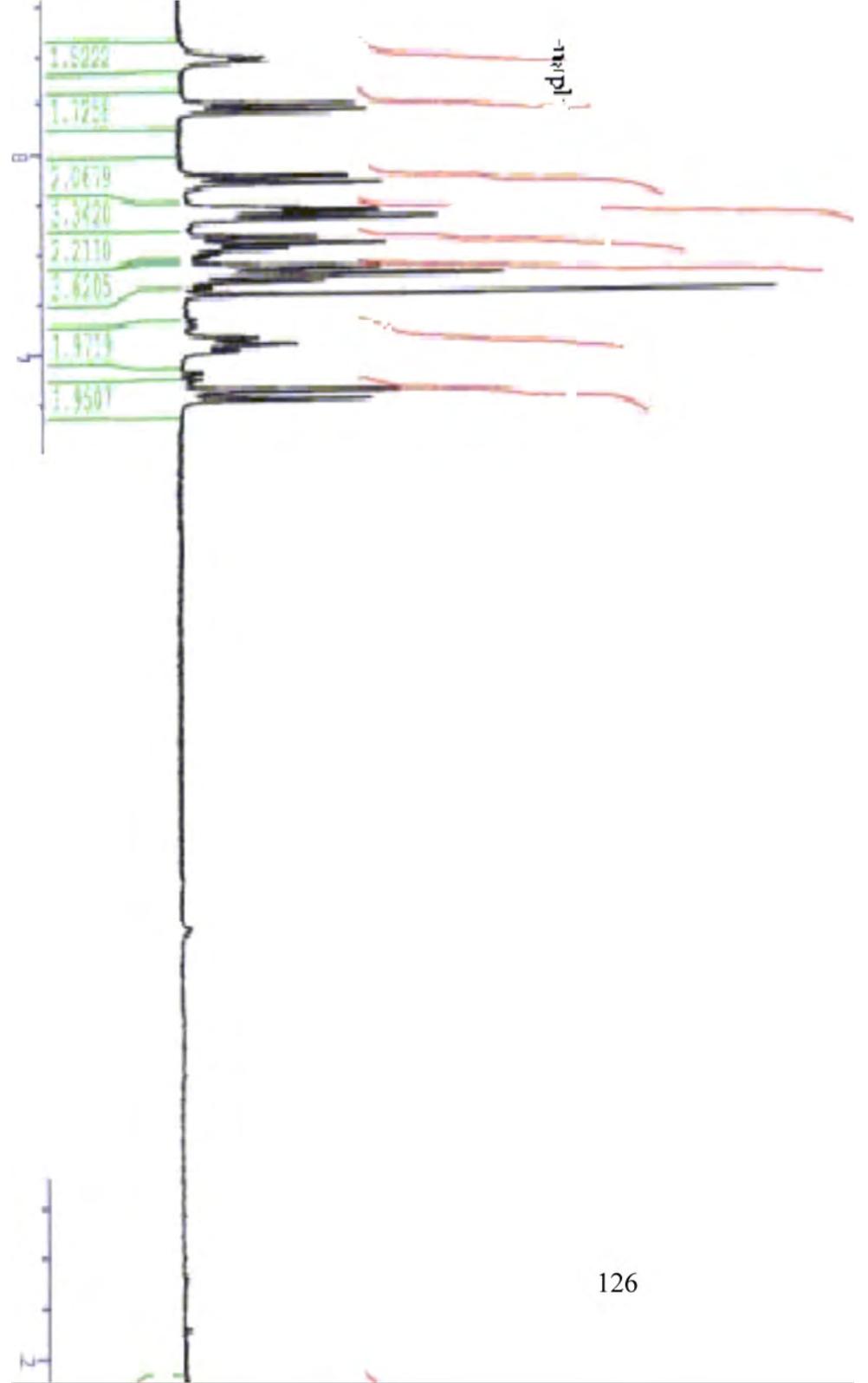




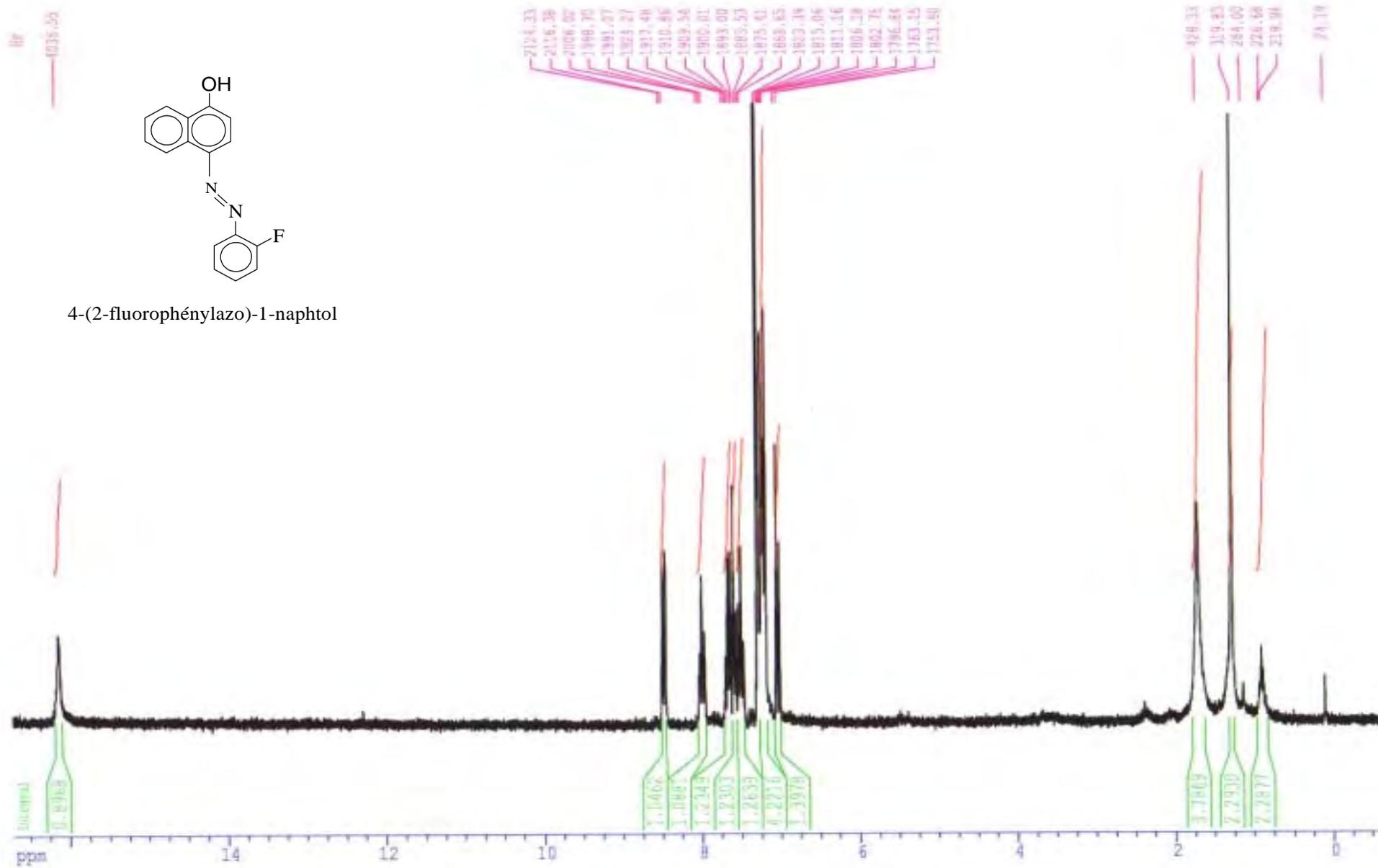


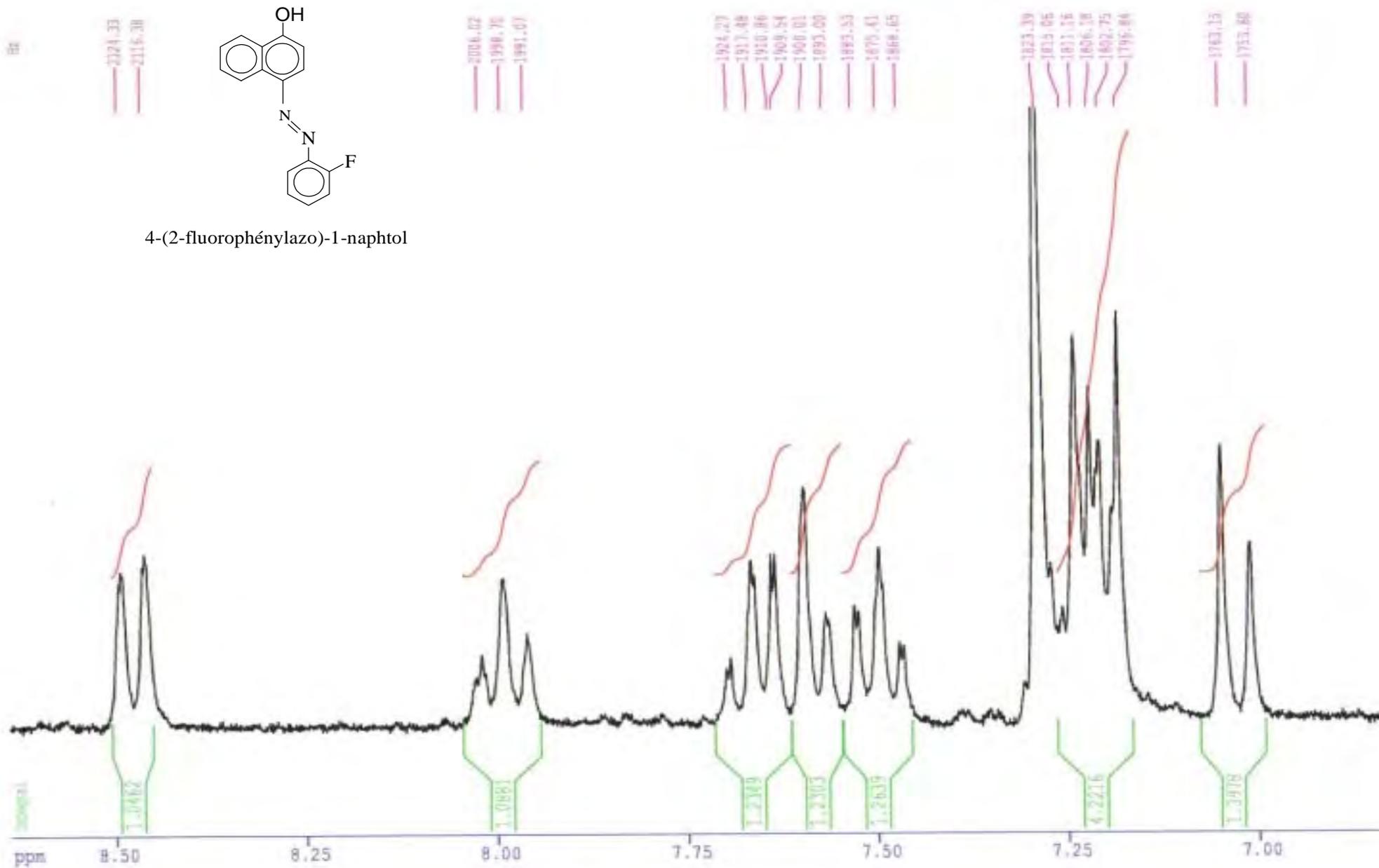




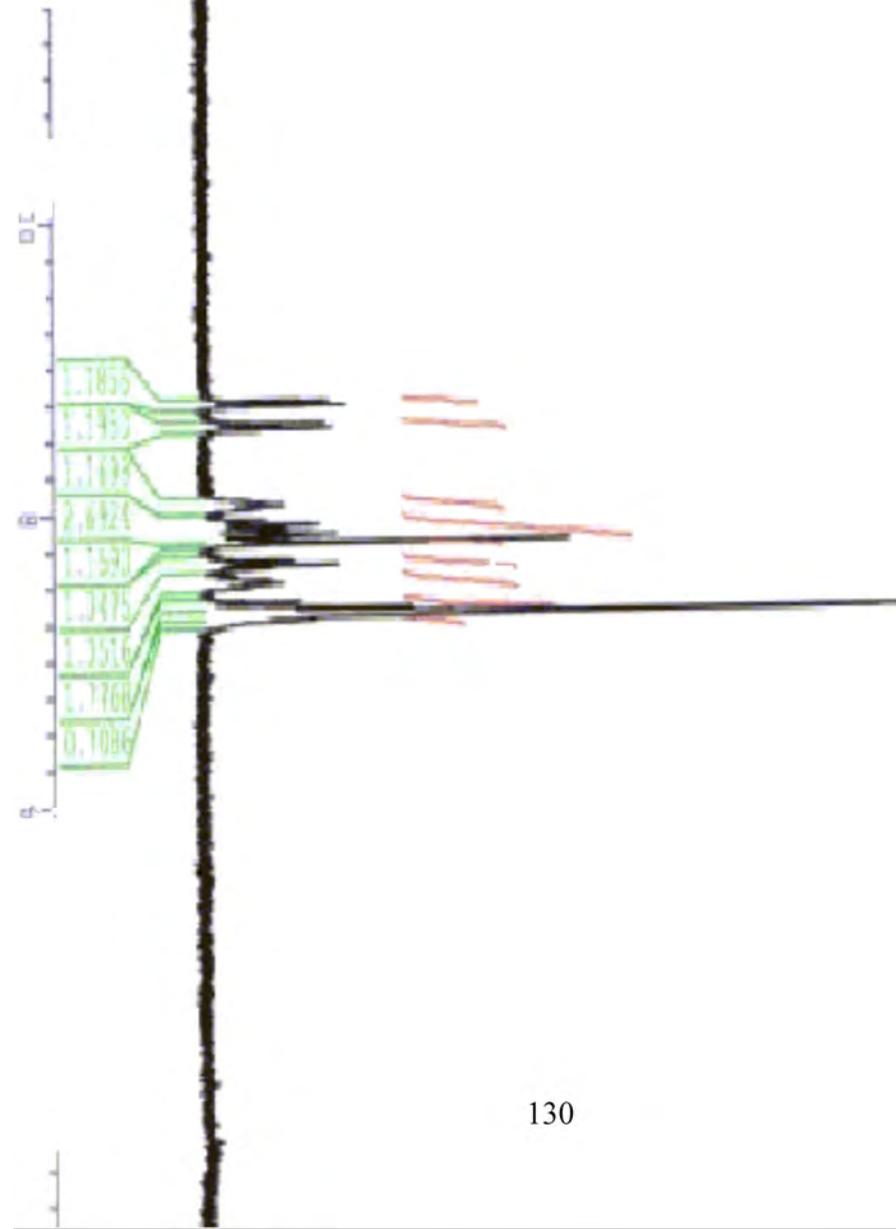


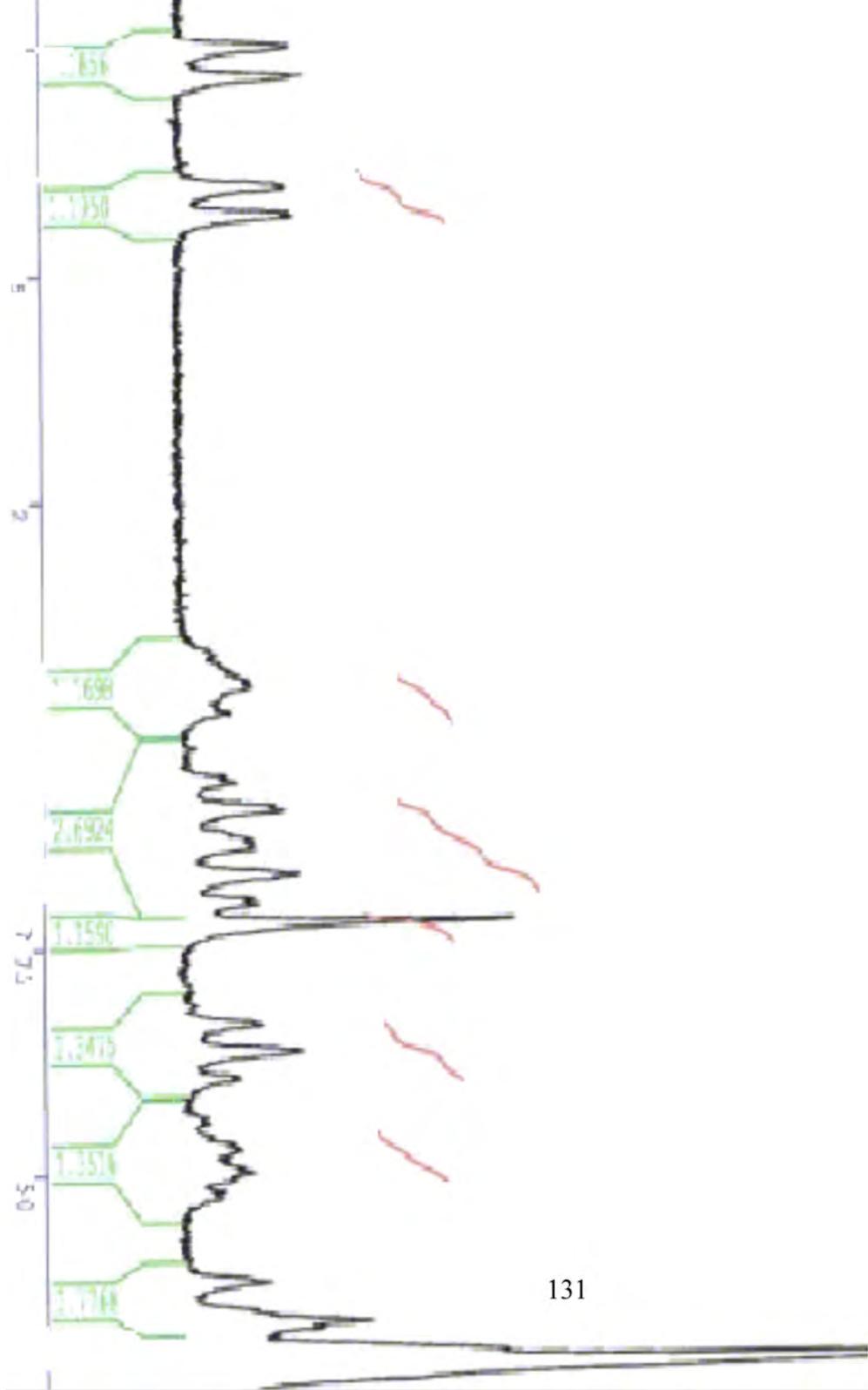


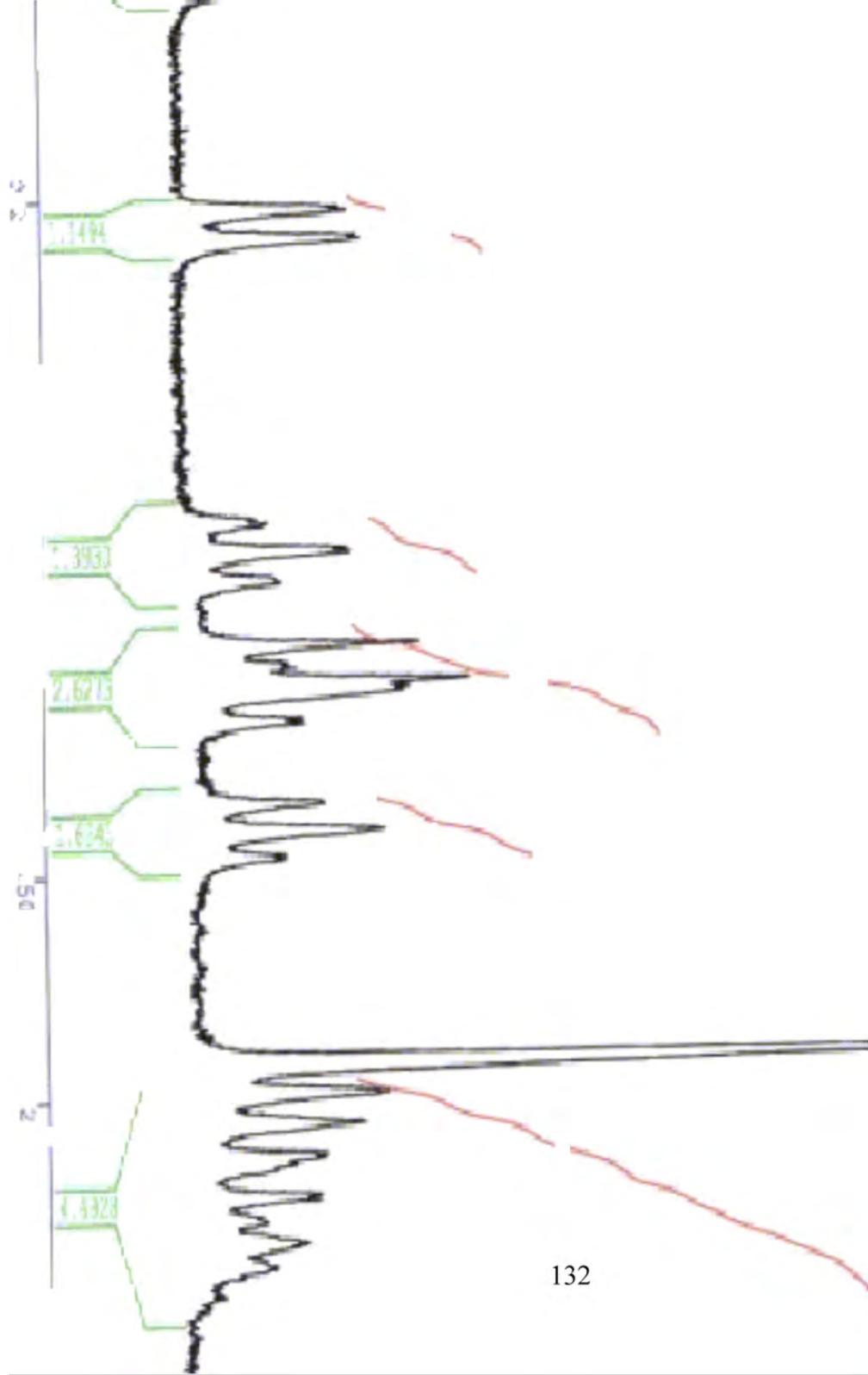




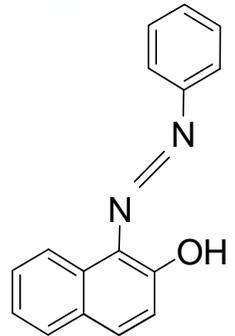
4-(2-fluorophénylazo)-1-naphtol







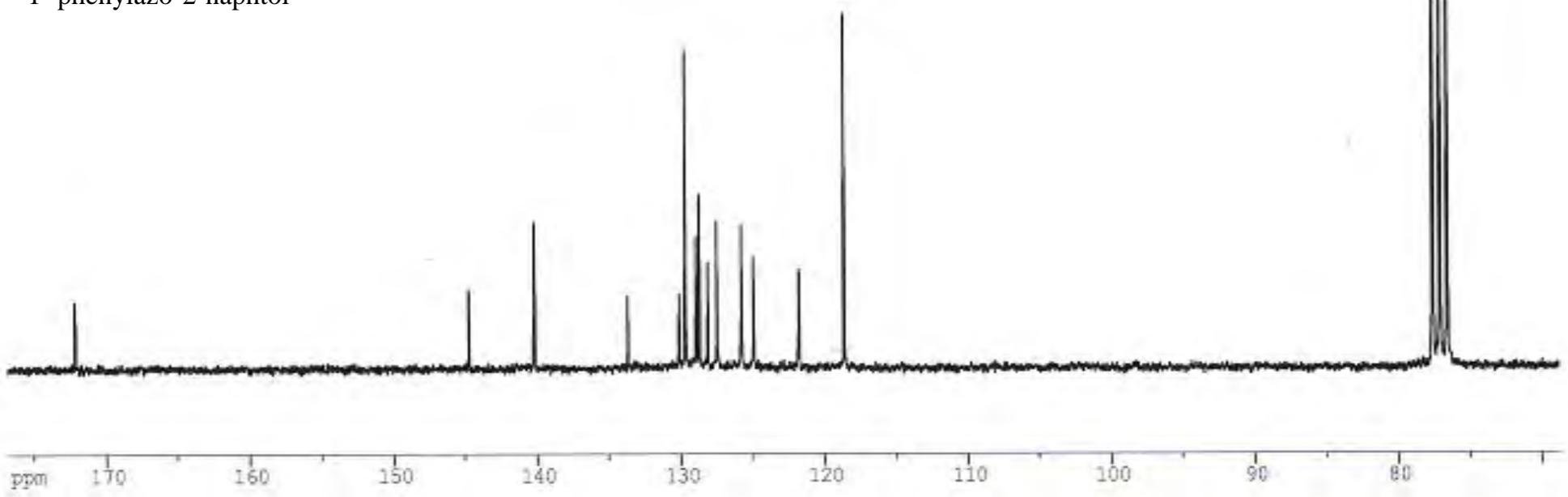
THF
-177.078



1- phenylazo-2-naphtol

144.671
140.159
140.106
135.588
130.032
129.578
128.868
128.610
128.027
127.394
125.719
124.848
124.812
124.520
122.755
121.694
118.932

76.200
77.324
77.425
76.507



ppm

111.677

140.199

140.106

133.068

130.012

129.578

129.848

128.610

128.027

127.384

125.119

124.864

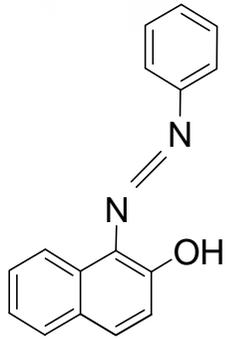
124.012

124.520

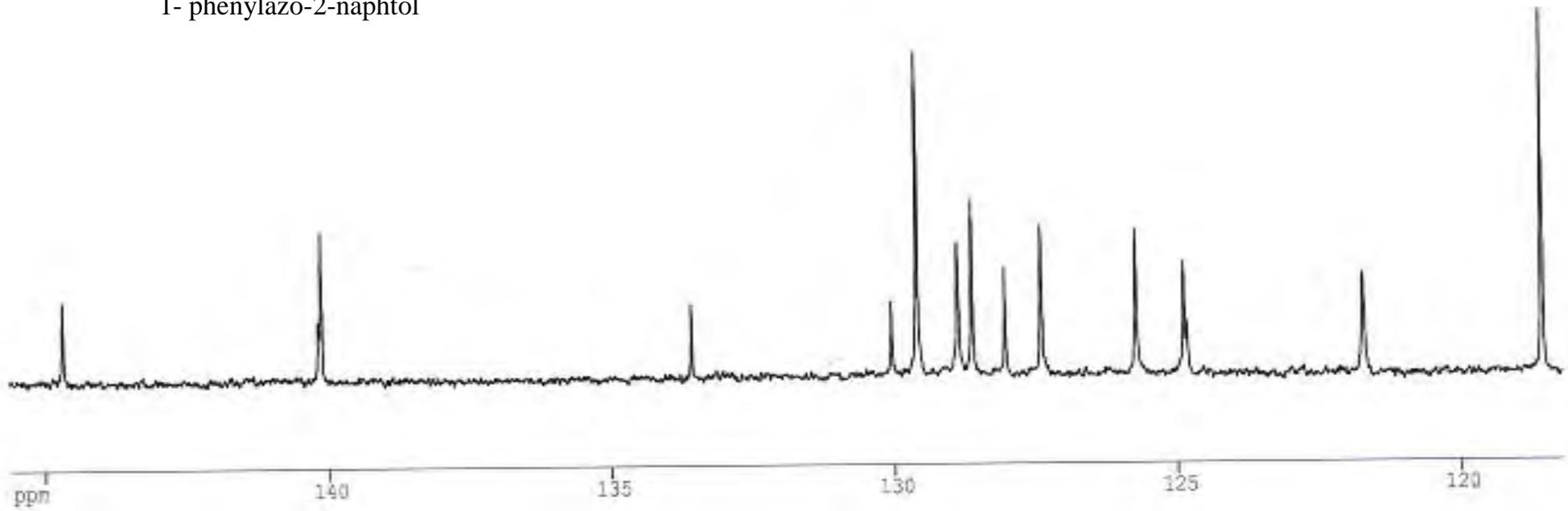
122.133

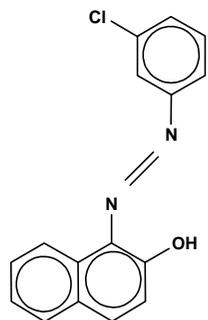
121.686

118.537

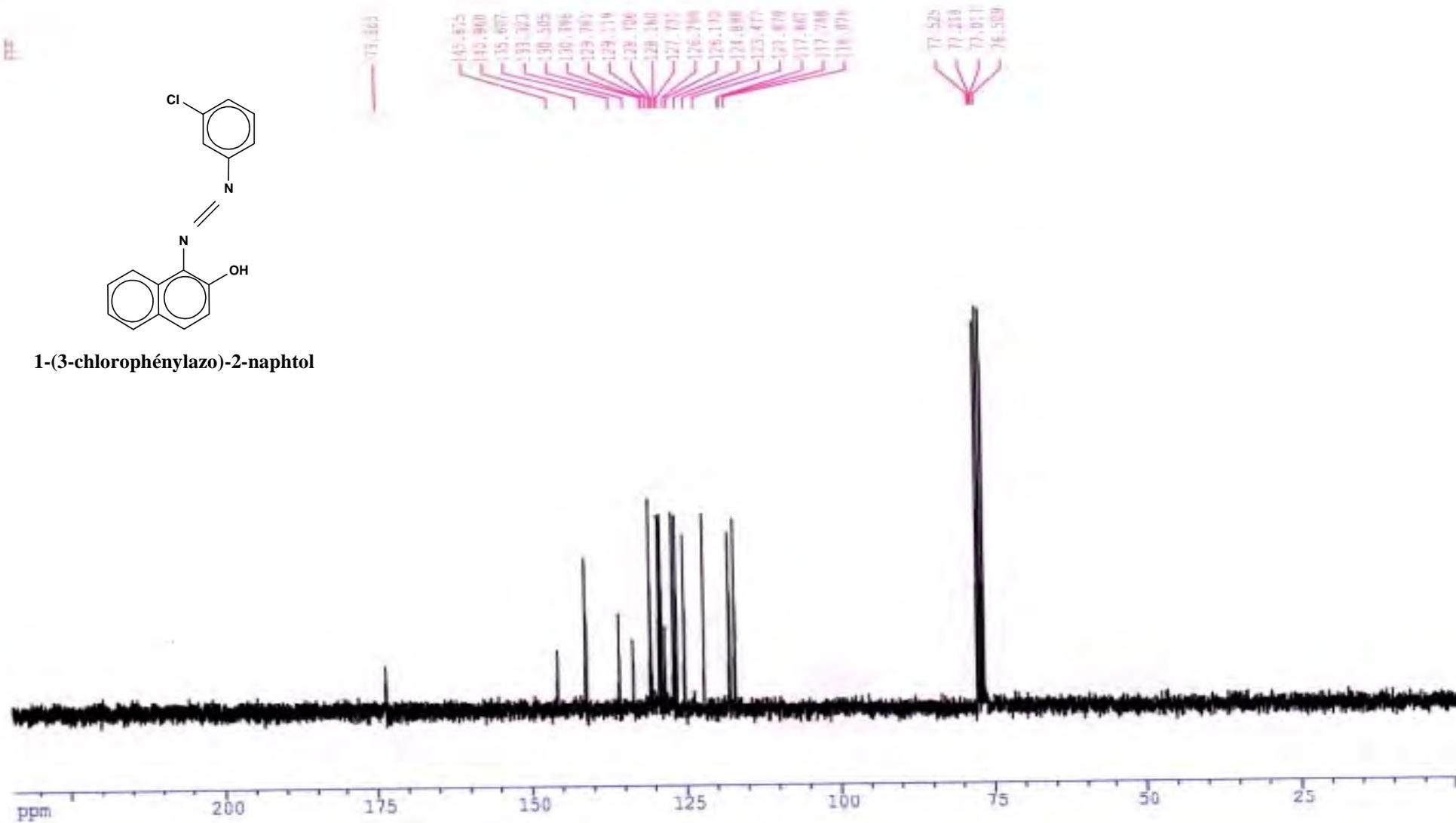


1- phenylazo-2-naphtol





1-(3-chlorophénylazo)-2-naphtol



148.000
145.000

140.000

135.000

133.500
133.100

130.500
130.100

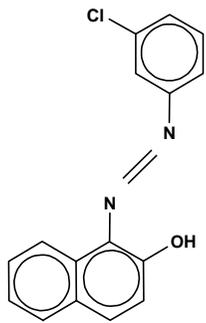
129.500
129.100

128.500
128.100

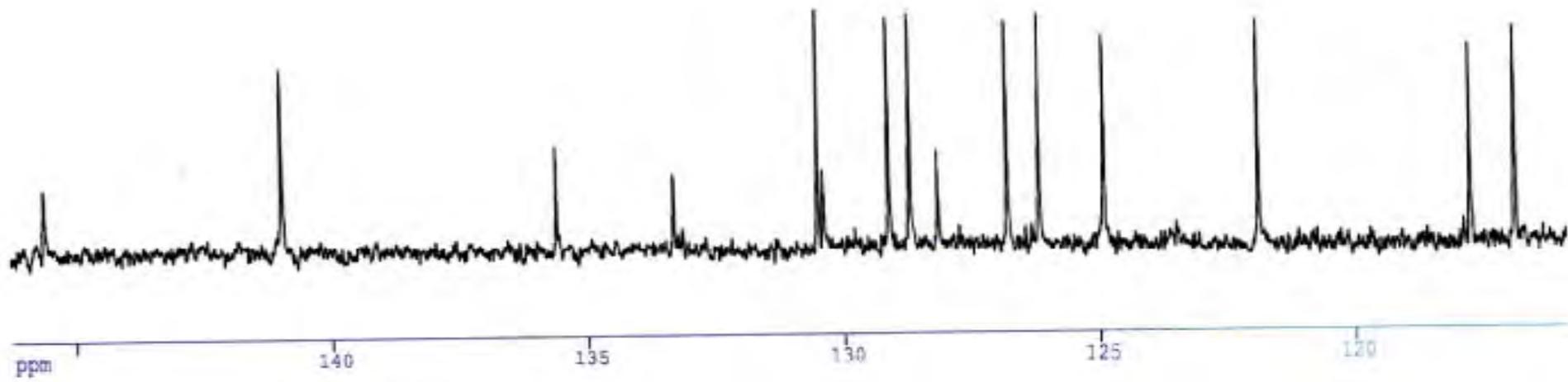
127.500
127.100

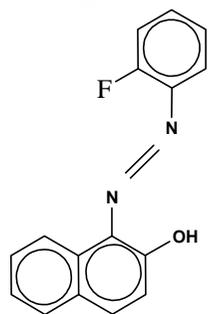
126.500
126.100

124.000

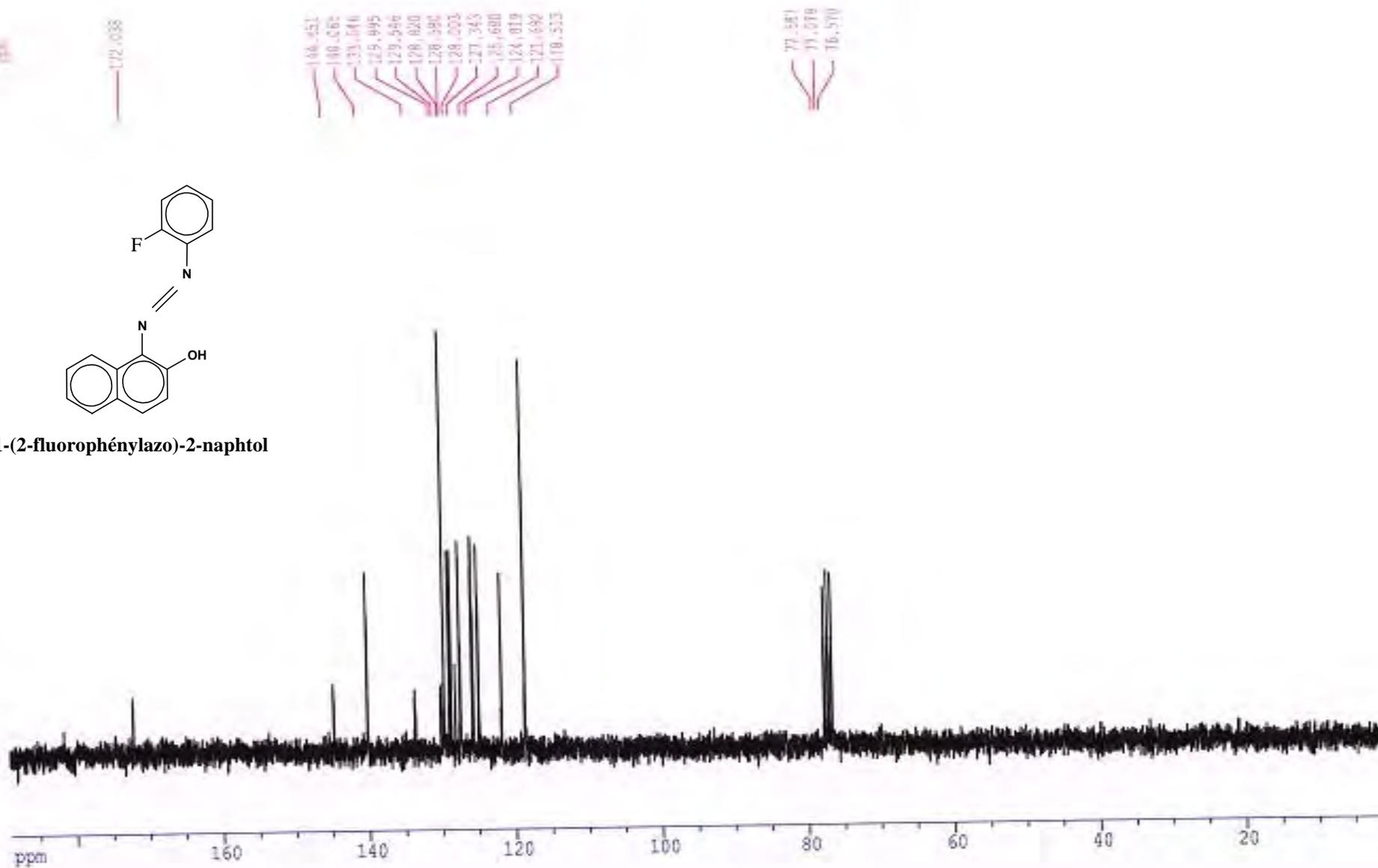


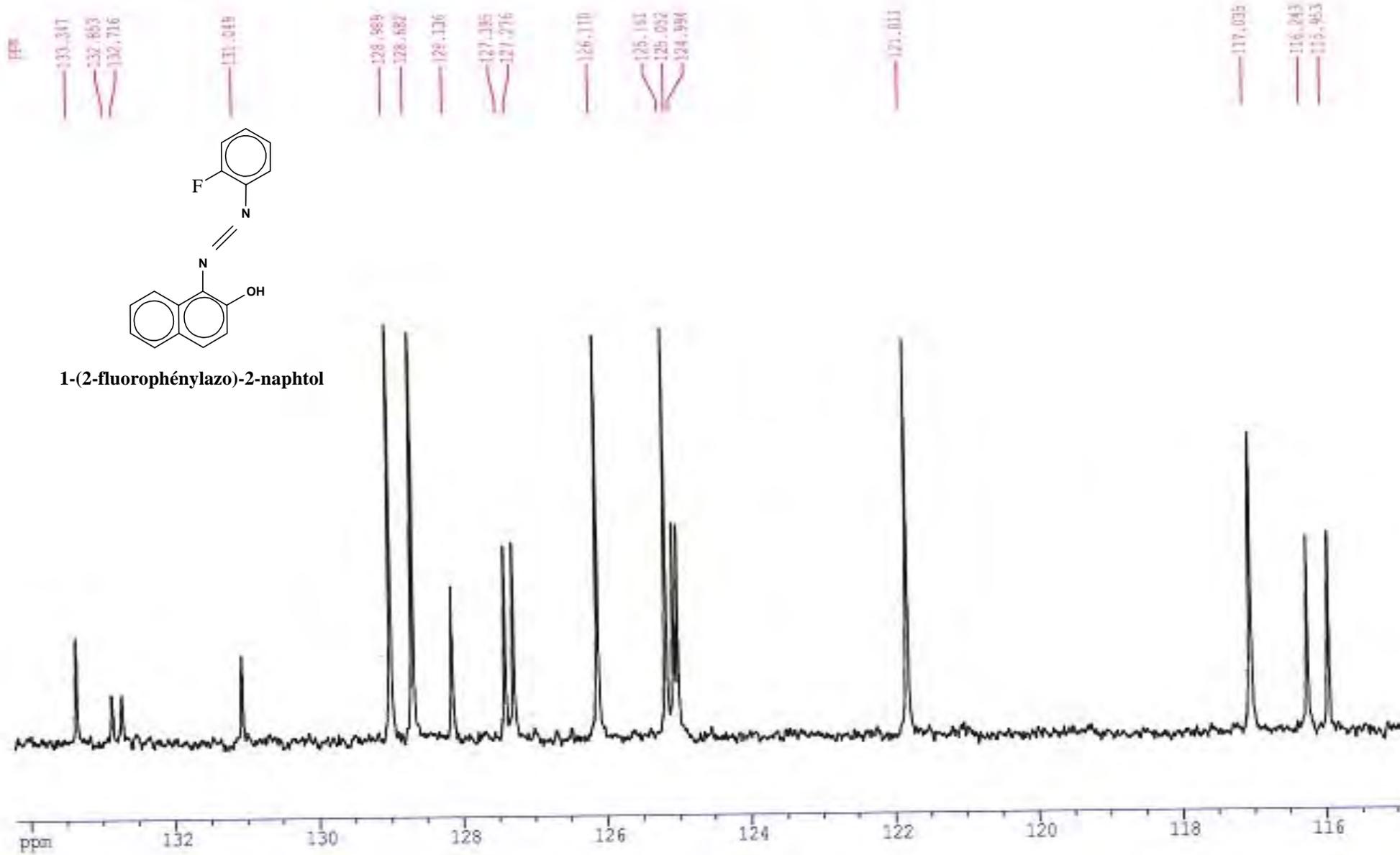
1-(3-chlorophénylazo)-2-naphtol

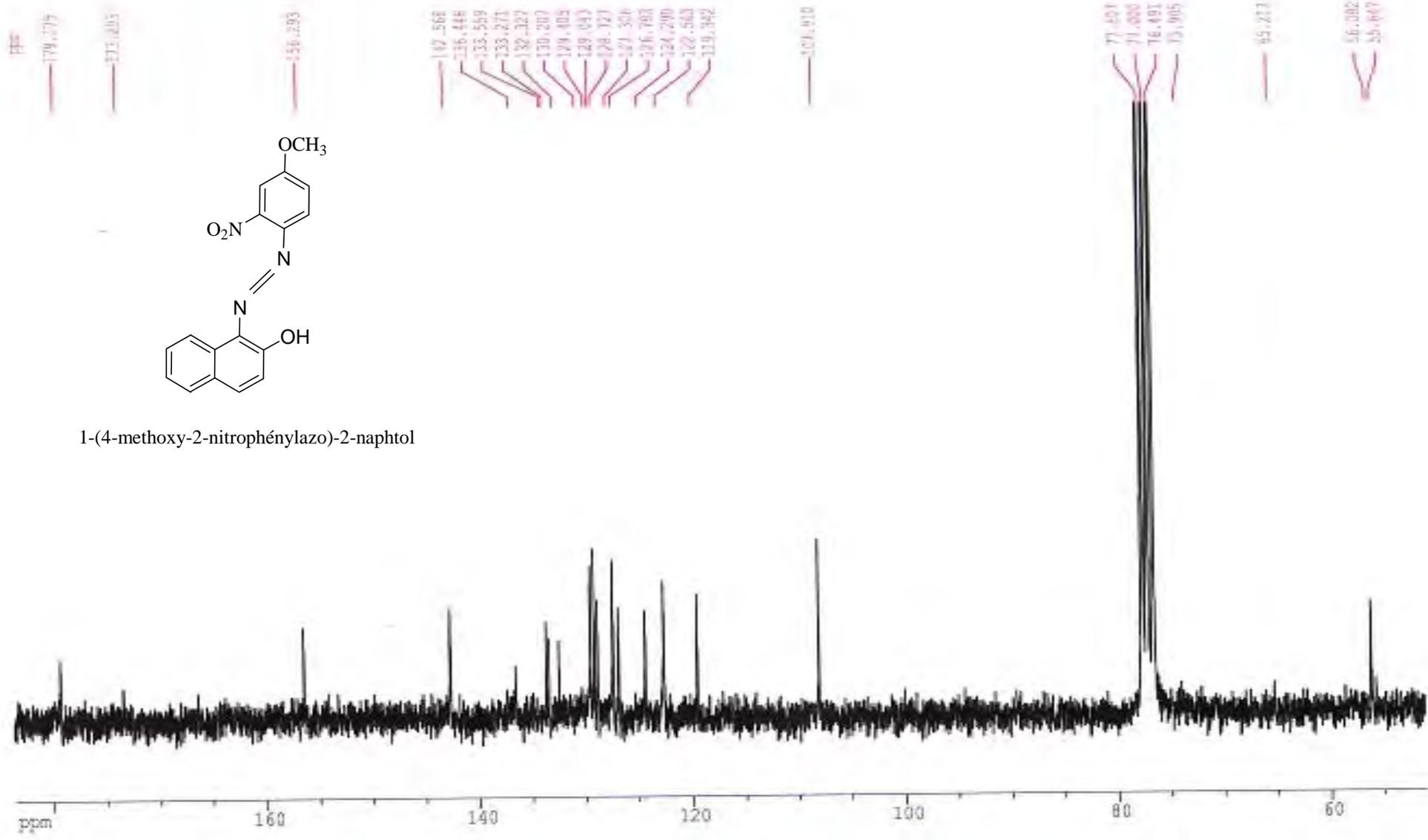




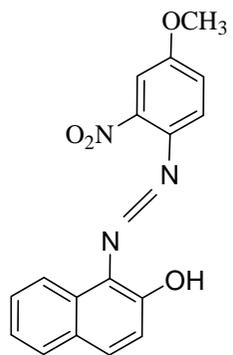
1-(2-fluorophénylazo)-2-naphtol



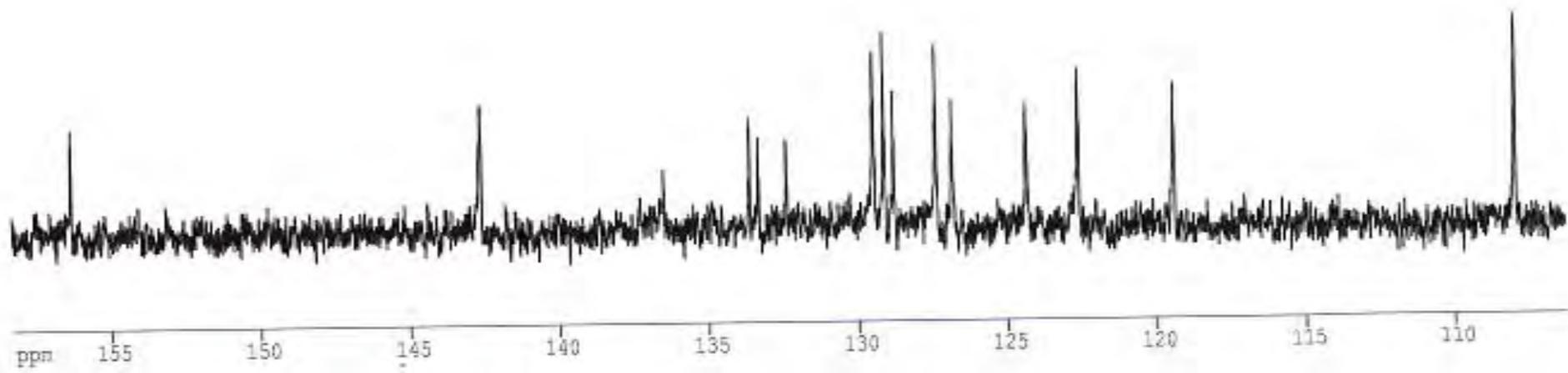




1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphthol

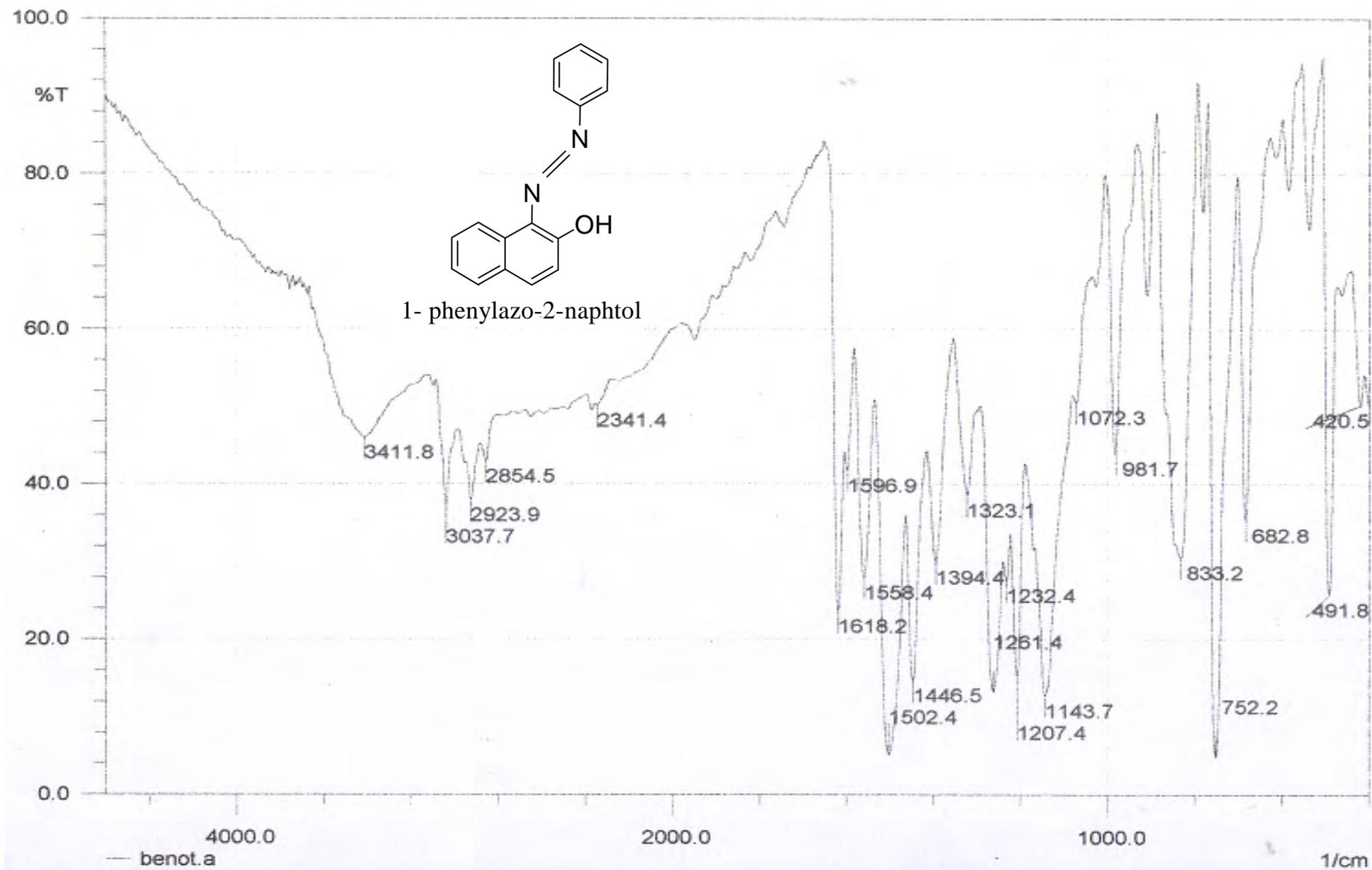


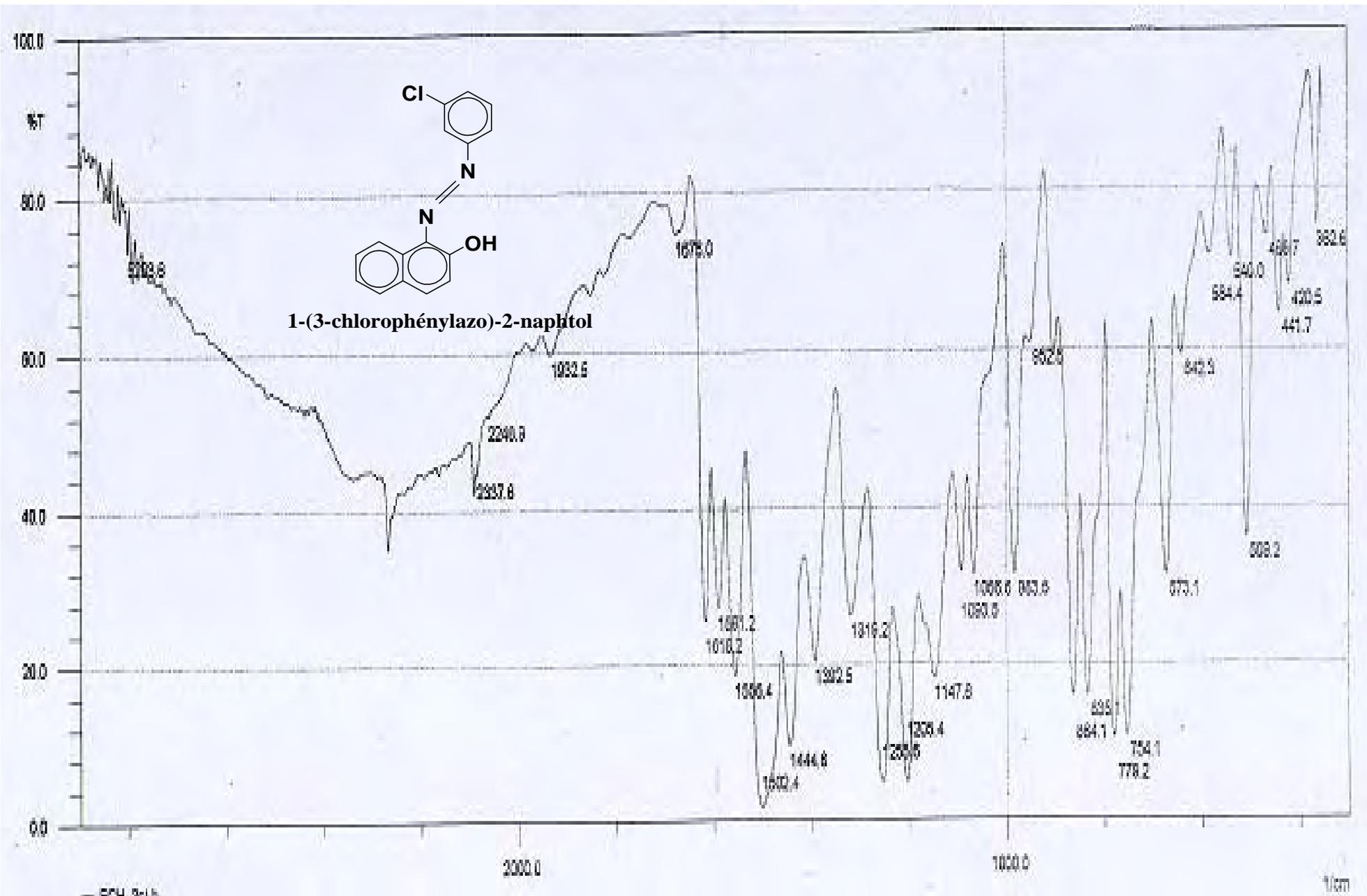
1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphthol

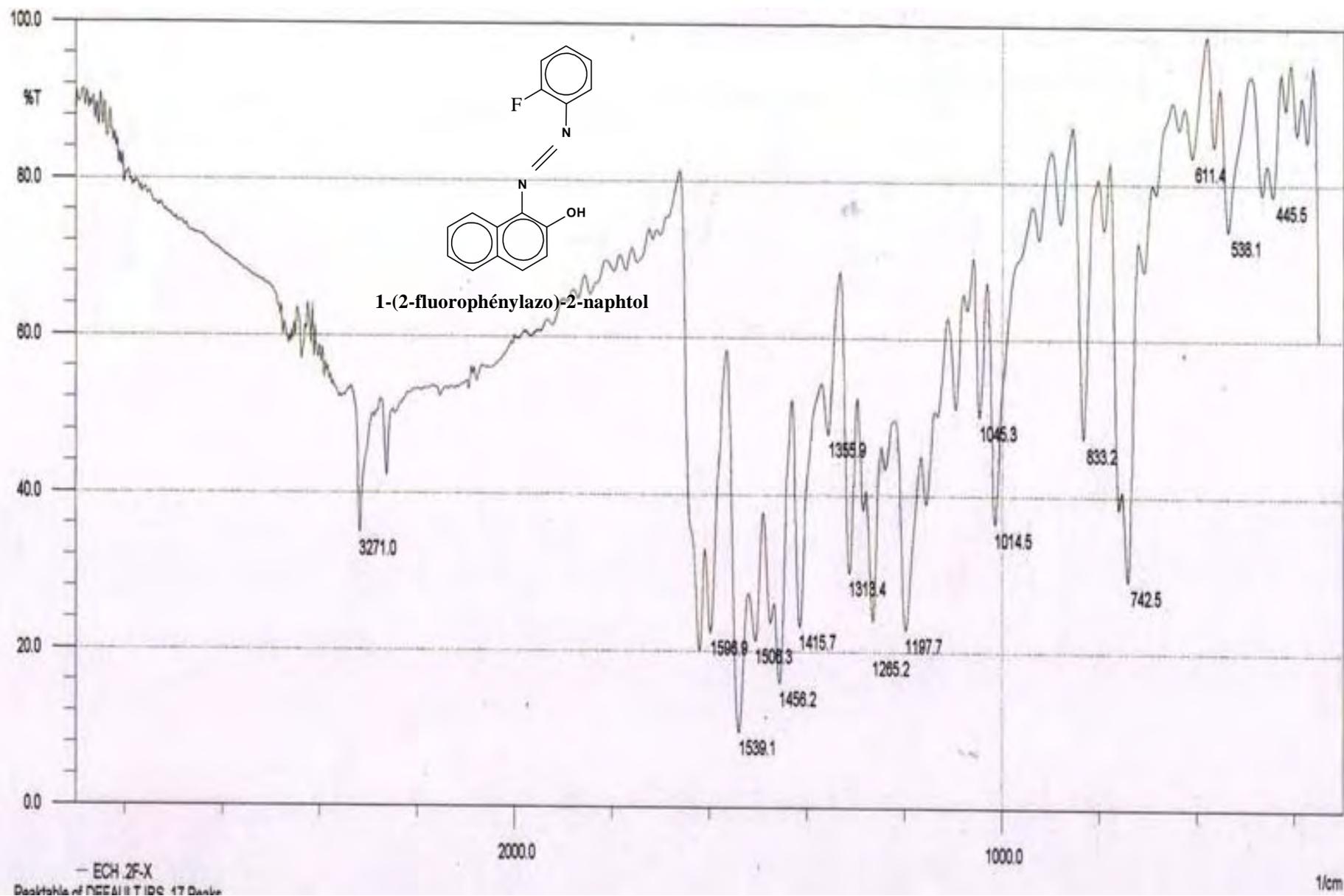


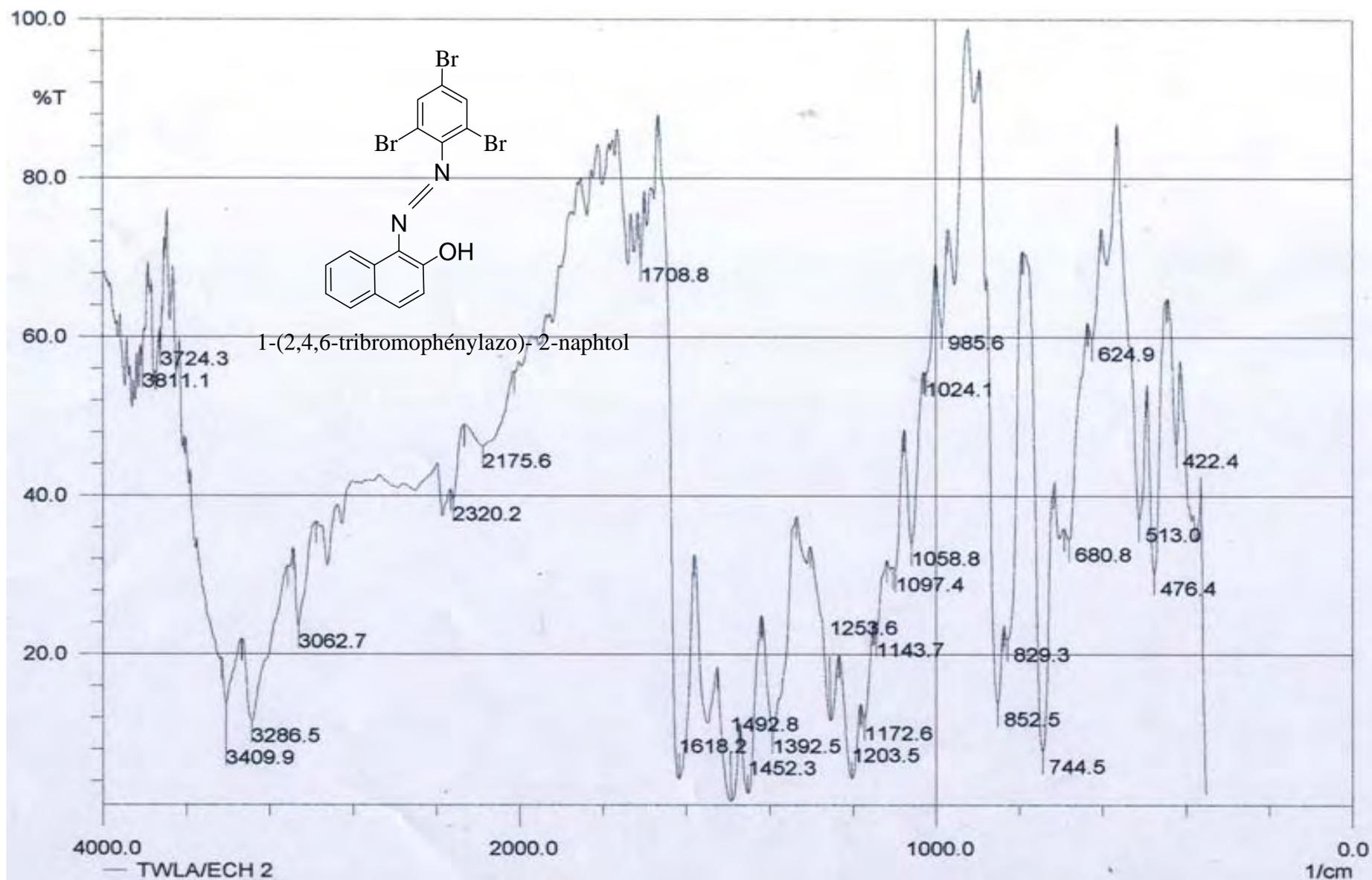
ANNEXE 3

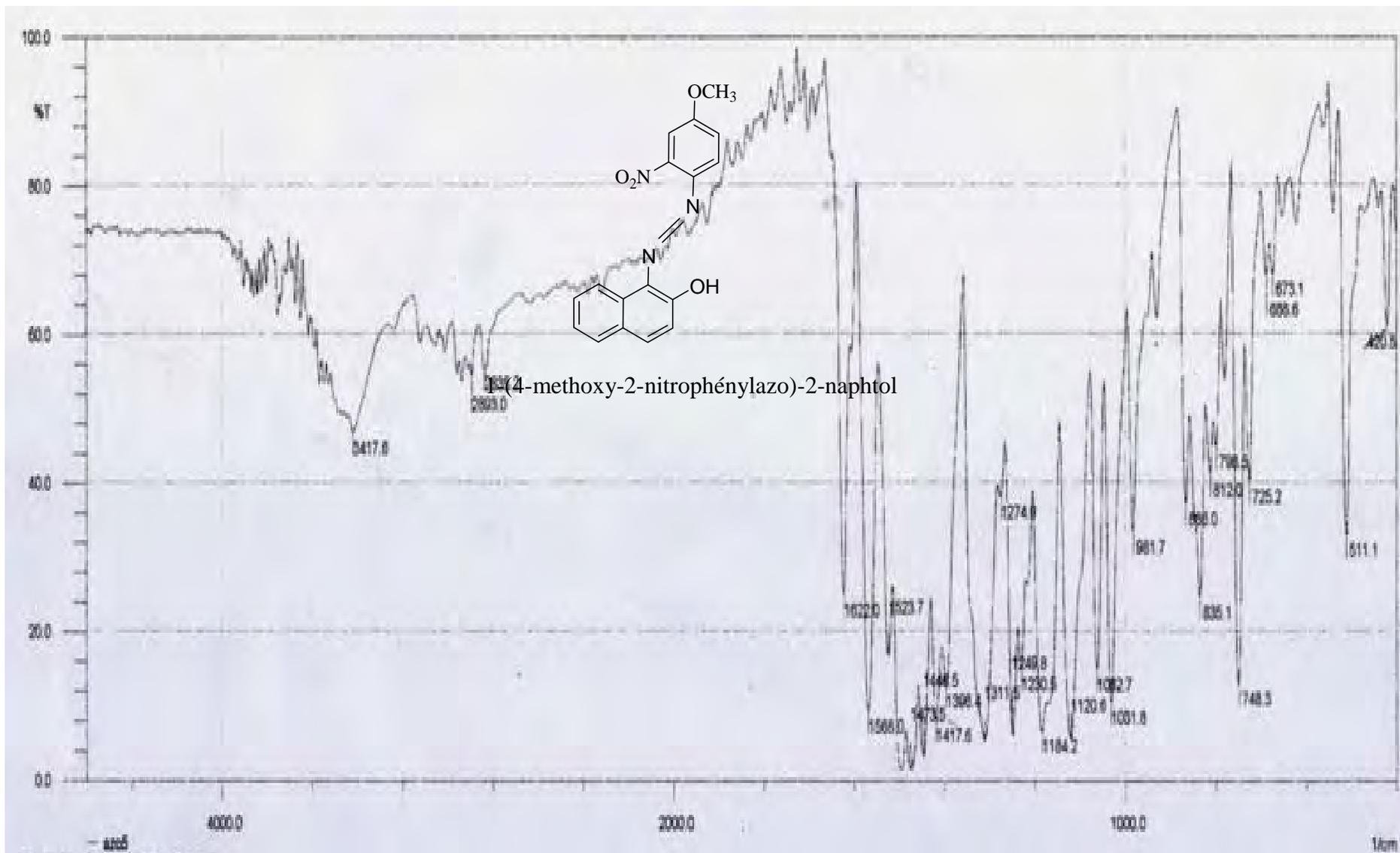
SPECTRES IR

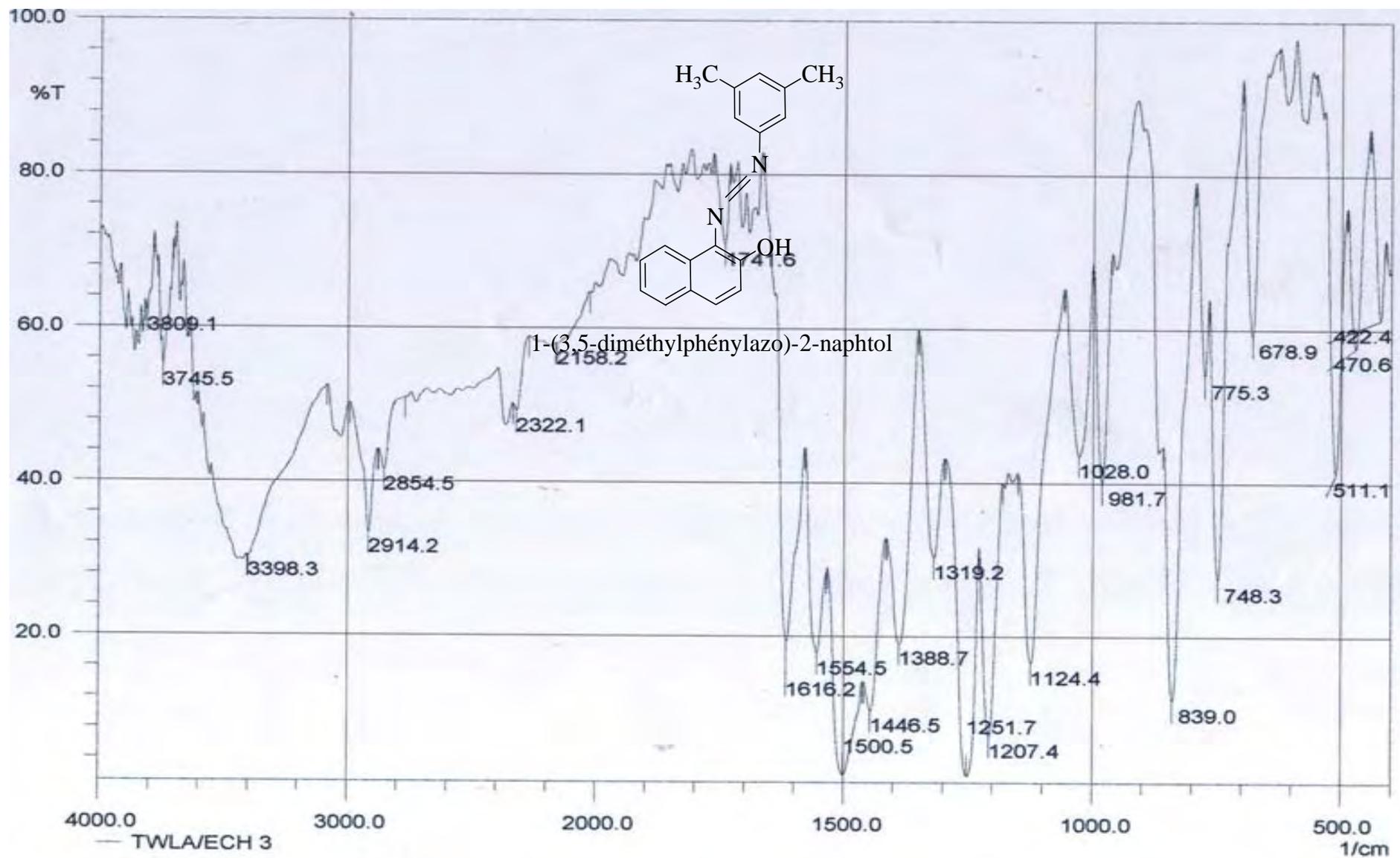


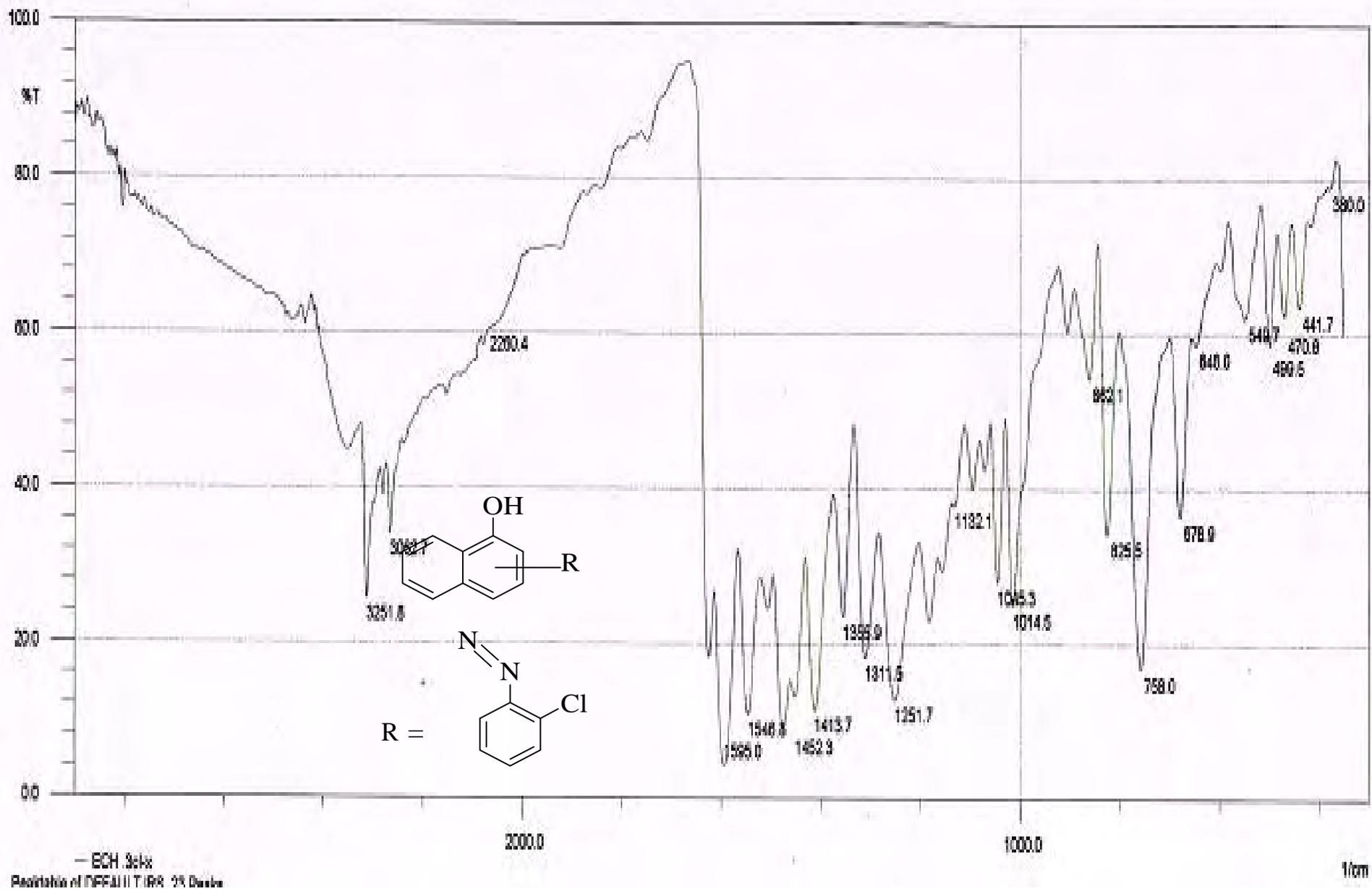


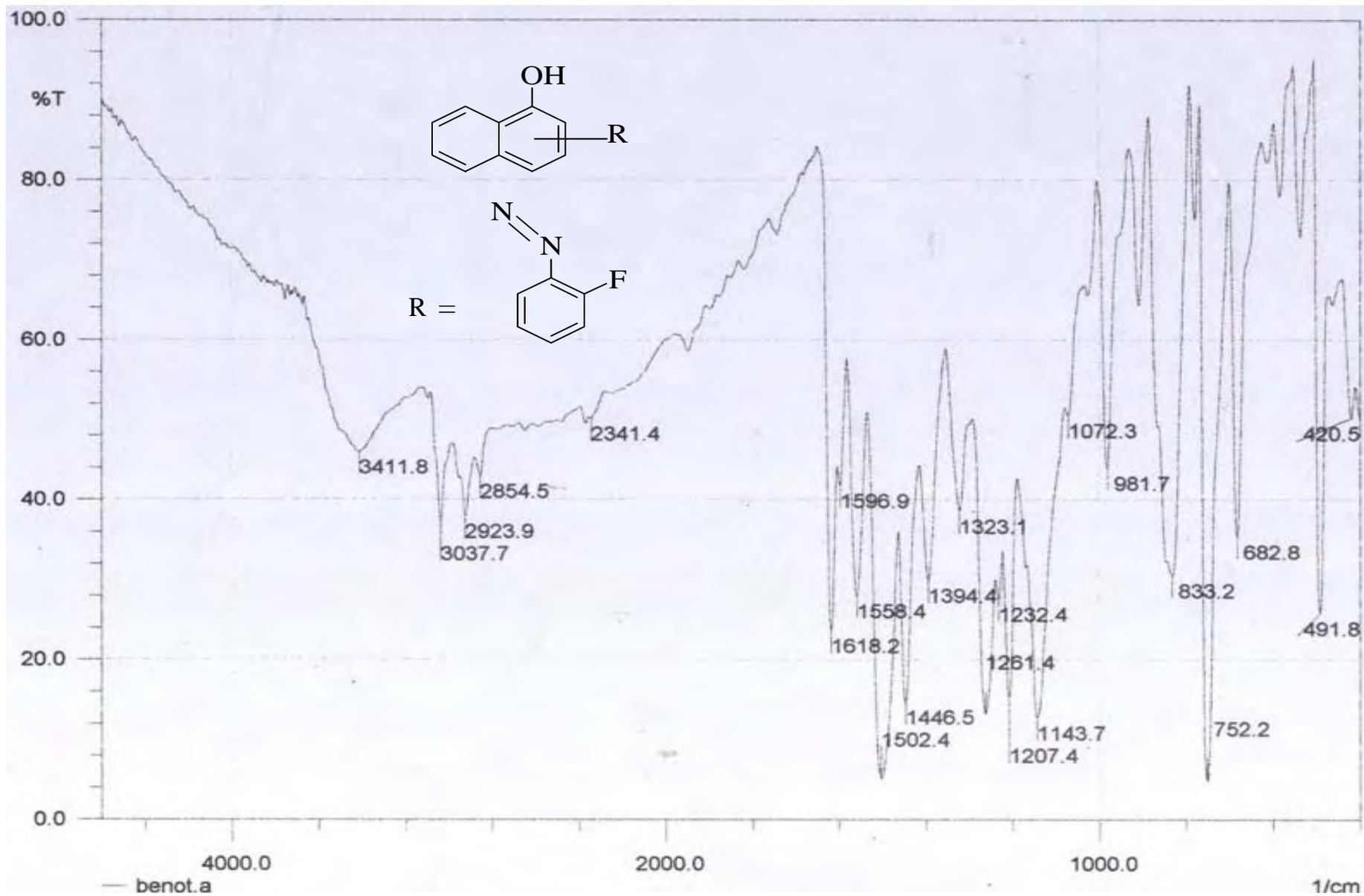












ملخص

أطروحة الماجستير هذه و المعنونة بـ :

«Préparation d'azo-structures Et analyse par diffraction
RX D'un chlorophénylazo- β - naphthol»

مخصصة إلى بعض الدراسات المتعلقة بصبغ الأزويك-(N=N)-. بدءا بالقيام بالبحث في مجال المواد الصابغة لا ينفك عن التطور و جلب أنظار الكيميائيين بالإضافة إلى القيام ببحث مكتبي بينا فيه خصائص و مجالات استعمال هذه الأصباغ مع ذكر بعض طرق اصطناعها , الطريقة المستعملة في هذا العمل لاصطناع بعض مشتقات هذه الأصباغ ذكرت بالتفصيل.

ولأقنا باصطناع أصباغ الأزويك،بعدها تم تحديد خصائص نسبة المركبات المحصل عليها بطرق التحليل الطيفي المستعملة Infra Rouge, RMN ^1H , ^{13}C .,

بعدها عرض دراسة لخصائص الاصبغ من حيث الكمية وكيفية الفصل بينها متبعين طريقة الفصل بواسطة ما يعرف بـ /

Chromatographie sur couche mince (CCM)

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

الكلمات المفتاحية: اصطناع الاصبغ - طرق الفصل - التحليل الطيفي - الأشعة السينية

SUMMARY

This work treats the applications of the azo-compounds, and of their derivatives, and understands three essential chapters left like continuation:

The first chapter " azo-composed ": one starts with a representation of the different stains with their properties and uses, consistent by a definition of the color until oneself arrives to study the way classics " dizotation and copulation" to prepare a stain azoïque.

The second chapter " synthesis and chromatographic survey"; it is the experimental part, one presents a set of synthesis of the few azo-dyes by the diazotation of an amino primary aromatic followed by the copulation with 2 - naphtol and the 1 - naphtol, the gotten products one summer used like substrata of departures for the survey chromatography. So the analyses of the final structures make by the various spectrometric methods IR, RMNH1 and RMNC13

The third chapter " the survey cristallographic" a test of structural resolution by RX diffraction of the crystalline structure of the stain "C₁₆H₁₁N₂OCl ".

Key words. Synthesis , azoïques , copulation , chromophores , chromatography , spectrometric methods, RX diffraction

RÉSUMÉ

Ce travail traite les applications des azo-composés, et de leurs dérivés, et comprend trois chapitres essentiels repartis comme suite :

Le premier chapitre " les colorants azoïques " : donne une représentation des différents colorants avec leurs propriétés et leurs utilisations, en précisant la définition de la couleur et s'articule sur le plan expérimental à l'application de la réaction classiques " dizotation et copulation ".

Le deuxième chapitre " synthèse et étude chromatographique " ; présente une série de synthèse des quelques colorants azoïques par la diazotation d'une amine primaire aromatique suivie par la copulation avec 2- naphтол et le 1- naphтол, les produits obtenus ont été utilisés comme substrats de départs pour l'étude chromatographique.

Les analyses des structures obtenues a été réalisées par les diverses techniques spectrométriques usuelles IR, RMNH¹ et RMNC¹³

Le troisième chapitre porte sur " l'étude cristallographique " de résolution structurale par diffraction RX de la structure cristalline du colorant chlorophénylazo-β - naphтол " C₁₆H₁₁N₂OCl ".

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