

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MENTOURI
CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de
Magister en Chimie

Option : Cristalochimie

Intitulé

Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes

Présenté par :

M^{me} Assia MILI Epouse HABBATI

Devant le jury :

Président :

- Mr **ROUAG Djamil Azzeddine**, Professeur, Université Mentouri Constantine.

Rapporteur :

- Mr **BOUCHOUL Abdelkader**, Professeur, Université Mentouri Constantine.

Examineurs :

- Mr **BELLATAR Abdelhamid**, Professeur, Université Mentouri Constantine.

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

Soutenu le : 15 Décembre 2009

Dédicaces

A ceux qui m'ont permis d'en arriver là,

Ma mère et Mon père

A mon cher mari, compagnon de toute une vie

Tarek.

A ma vie, mon espoir, mon fils Billel.

A mes frères Ghazali, Redha et Fares

A ma sœur Mounia

A la fleur de la famille Cherine

.... je dédie ce travail

Remerciements

Mes remerciements les plus vifs vont au Professeur Bouchoul Abdelkader en sa qualité de rapporteur pour ses orientations, son aide et son assistance, qui ont permis l'accomplissement de ce travail dans les meilleures conditions.

Toute ma gratitude va au Professeur Rouag Djamil Azzedine, pour avoir aimablement accepté de présider le jury, ainsi qu'aux Professeurs Bellatar Abdelhamid et Djebbar Kamel Ezzine, pour avoir accepté de juger ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur Ouahab Lahcene pour son aide très précieuse concernant l'analyse DRX .

Je tiens à remercier également mes camarades de laboratoire A.Benosmane et H.Bougueria, toutes mes amies, ainsi que mes collègues du Département de Chimie, notamment le Professeur R.Assabaa, pour leur aide et leur présence amicale.

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

PREAMBULE

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

Dans le présent travail, il est question d'une présentation générale sur les propriétés d'azo-structures et chromogènes notamment tout en mettant en évidence les relations existantes entre la couleur et les états électroniques des molécules et la mise en place d'une classification simplifiée des principales molécules organiques.

Une attention particulière est accordée aux structures qui renferment le chromophore $-N=N-$. Dans le cadre de cette étude, le chromophore en question a fait l'objet de synthèse, d'études chromatographiques et d'une résolution structurale par diffraction RX de molécules qui le renferme.

TABLE DES MATIERES

Préambule

Introduction générale

Chapitre I

Généralités sur les colorants et les azo structures

Première Partie : Généralités sur les colorants

1. Historique	13
2. Nature de la couleur	13
2.1. La couleur et sa perception.....	13
2.2. Les nuanciers de couleurs.....	14
3. Absorption et vision de la couleur	14
3.1. L'absorption sélective.....	14
3.2. Comment perçoit-on une couleur par l'œil	16
4. relation entre couleur et constitution chimique	16
4.1. La découverte des groupes chromophores (théorie de witt)...	17
4.2. La théorie de L'atome chromophore.....	18
4.3. Les groupes colorants : les chromophores.....	18
5. autre classification	20
6. Les pigments	22
6.1- Les différents types de pigments.....	23

6.1.a. Les pigments d'origine minérale.....	23
6.1.b. Les pigments d'origine animale.....	23
6.1.c. Les pigments d'origine végétale et les champignons.....	24
7. Classification tinctoriale.....	25
8. Utilités des colorants.....	28

Deuxième Partie : *Les azo-structures*

1. Historique.....	34
2. propriétés physico-chimiques.....	34
3. toxicité.....	36
4. l'obtention d'un composé azoïque.....	37

- Etapes utilisées -

1. Diazotation.....	37
2. Copulation diazoïque.....	41

-Composant utilisés -

1. les dérivés de benzène	43
1.a. la famille des amines.....	43
5. autre méthodes de formation des composés azoïques.....	38
6. Famille des composants azoïques.....	54
6.1. Mono- azoïques.....	54
6.2. diazoïques.....	57
6.3. triazoïques.....	57
6.4. poly azoïques.....	64

7. Structure et réactivités des azoïques.....	68
8. principales propriétés.....	67
- Tautomérie.....	67
9. colorants azoïques à usage pharmaceutique et alimentaire.....	70
- quelque structure chimique de composants azoïques a usage alimentaire et pharmaceutique.....	71
10. Conclusion.....	74

Chapitre II

Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes

PREMIERE PARTIE : Expérimentale

1. Introduction.....	78
2. Schéma réactionnel global de préparation.....	79
3. protocole opératoire.....	80
4. Schéma de la synthèse.....	81
5. Recristallisation.....	82
5.1. Le but d'une recristallisation.....	82
5.2. Etapes d'une recristallisation.....	82
5.2.a. Choix du solvant.....	82
5.2.b. Refroidissement et Cristallisation.....	83
5.2.C. solvants de recristallisation usuels pour ce travail.....	83
6. Les analyses spectroscopiques.....	84
7. Résultat spectrométrique et interprétation	84

7.1. composés synthétisés avec le 2-naphtol	84
7.1.a. Résultats.....	86
7.1.b. Spectres.....	88
7.1.C. L'interprétation des spectres.....	114
7.2. composés synthétisés avec le 1-naphtol	118
 <u>DEUXIEME PARTIE : Chromatographie</u>	
1. historique.....	121
2. But d'une chromatographie.....	121
3. Classification des techniques chromatographiques selon les phases..	122
3.1. Phase stationnaire.....	122
3.1. Phase mobile.....	123
4. Différents méthodes de chromatographie.....	123
4.1. Chromatographie sur colonne.....	123
4.1.a. Facteurs dont dépend la séparation.....	124
4.1.b. Remplissage de la colonne.....	124
4.1.C. dépôt des produits à analyser.....	125
4.1.d. Elution.....	126
4.2. Chromatographie sur plaque CCM (couche mince).....	126
4.2.a. l'application de la CCM.....	127
4.2.b. Choix de l'éluant.....	127
4.2.C. Dépôt de l'échantillon.....	128
5. Séparation des composés obtenus avec le 1-Naphtol comme	128

copulant Chromatographie sur colonne.....	
5.1. Spectre et interprétation.....	130
<u>TROISIEME PARTIE</u> : Etude Cristallographique par diffraction RX	
1. Introduction.....	146
2. Etude cristallographique du compose $C_{18}H_{12}N_2O_3$.....	149
2.1. synthèse.....	149
2.2. étude cristallographique	150
2.3. enregistrement et traitement des intensités diffractées..	150
2.4. détermination et affinement de la structure.....	151
3. description de la structure et discussion.....	160
Conclusion.....	163
Annexe : donnés cristallographiques.....	164

Introduction générale

Les colorants sont définis comme étant des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, sous forme organiques. Ils agissent en colorant tout support sur lequel ils sont appliqués. On utilise ces composés pour colorer diverses matières telles que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

Les colorants ne sont pas identiques aux pigments car les pigments sont insolubles dans le milieu où ils sont appliqués.

La structure des composés organiques détermine leurs propriétés ; tout colorant est généralement considéré comme composé organique insaturé et aromatique. en présence de groupes chimiques appelés chromophores qui produit la couleur intrinsèque.

Le degré de fixation du colorant sur un support détermine l'intensité de la coloration. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant, ils sont issus des groupes NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants correspondants. L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut produire la couleur.

Un bon colorant est généralement celui qui possède une abondance de groupes chromophores et auxochromes.

La classification des colorants se fait en fonction du mode d'application sur les substrats et / ou de leur structure chimique.

Une autre classification est déterminée par rapport à la nature du groupe d'atomes qui indiquent la coloration du composé.

La recherche effectuée dans le cadre de ce travail cible les colorants azoïques, qui représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes.

Il s'agit de composés contenant le groupement d'atome azo ($-\text{N}=\text{N}-$). De formule générale ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$) ; ils ont pour prototype l'azobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$). Ce groupe azo, qui a été découvert en 1860 par le chimiste anglais, d'origine allemande, Johann Griess, présente la capacité de la répétitivité au sein de la molécule pour entraîner les disazoïques, les trisazoïques, ...etc.

L'augmentation du phénomène de résonance, qui influe directement sur la qualité de la couleur est le produit de l'introduction des substituants, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs d'électron sur le second cycle.

Le traitement des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux (diazotation) permet d'obtenir ces composés. Les composés du diazonium ont plusieurs particularités notamment l'instabilité due à une décomposition rapide sous l'effet de la lumière et la stabilité sous l'effet de lumière modérée, à condition qu'ils soient en solution et à une température proche du point de congélation de l'eau.

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

Le travail qui va suivre est structuré en deux chapitres :

- ✓ **Le premier chapitre** est repartie en deux parties, la première traite les généralités sur les colorants et les azo-structures. La seconde partie est consacré à la présentation des azo-structures.
- ✓ **Le second chapitre** portera sur la présentation conduisant à l'obtention de quelques dérivés d'azonaphtols, avec l'identification des groupements majeurs de ces dérivés par RMN. (1H , ^{13}C) et infra rouge.

Ainsi qu'une séparation par voie Chromatographique adoptée pour distingué les composés copulés avec le 1-Naphtol.

La dernière partie portera sur une étude cristallographique analytique d'un dérivé d'azonaphtol.

CHAPITRE I

Généralités sur les colorants et les azo-structures

PREMIERE PARTIE

Généralités sur les colorants

1. Historique

Les historiens renvoient les premières utilisations des colorants il y'a plus de 4500 ans .A cette époque, des teintures d'origine naturelle étaient utilisées pour teindre des pièces d'art. Les principales matières utilisées sont la Garance, la pourpre, la cochenille et l'indigo qui est toujours exploité à nos jours.

Mais ce n'est qu'à partir du 19^{ième} siècle que les colorants ont fait l'objet d'étude chimique et l'année 1856 marque un tournant dans la connaissance chimique des colorants, le chimiste anglais William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant appelé communément la mauve.

Par la suite un autre chimiste du nom de Gris procéda à la synthèse des premiers colorants azotés en 1862 .Ces expériences ont été couronnées en 1876 par l'obtention du premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène) par le chimiste H KARO.

Ces connaissances ont permis au 20^{ième} siècle le développement d'une grande industrie de la fabrication des colorants qui a donné naissance à plus de 5000 colorants synthétiques^[20]

2. Nature de la couleur

Avant d'entreprendre le coté pratique de ce travail, il est nécessaire d'aborder la notion de couleur et les mécanismes pour la percevoir.

2.1. La couleur et sa perception

[20] : <http://www.dotapea.com/> "site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations".

La couleur est le produit d'une sensation due à la perception d'un objet quelconque. Ainsi définie, la couleur se présente comme une entité immatérielle. la perception par un individu d'un objet ayant une couleur quelconque, est la conséquence du renvoi vers l'œil de longueurs d'onde dont les radiations correspondent à cette couleur.

On ne perçoit pas les couleurs de la même manière ; La sensation de couleur peut dépendre de plusieurs facteurs :

- l'état de l'œil de l'individu qui observe, Un daltonien par exemple ne distinguera pas certaines nuances.
- Le degré de luminosité auquel l'objet en question est exposé. [21]

2.2. Les nuanciers de couleurs

La notion de nuanciers de couleurs est apparue du fait de l'incapacité des mots communs connus jusqu'ici tels que le rouge, le vert et le bleu pour décrire l'ensemble des couleurs existantes.

Pour résoudre ce problème, on utilise les nuanciers. Ces derniers sont des catalogues qui définissent visuellement un ensemble limité de couleurs. Chacune est reproduite sur un support papier avec le code correspondant.

Le nuancier permet de trouver visuellement toute couleur désirée, et s'y référer en utilisant son code.

Ces procédés sont utilisés notamment pour reproduire la teinture d'un véhicule grâce au code correspondant à sa couleur initial.

Il y'a lieu de rappeler enfin, qu'il existe deux types de nuanciers, les nuanciers génériques et spécifiques. [22]

3. Absorption et vision de la couleur

3.1. L'absorption sélective

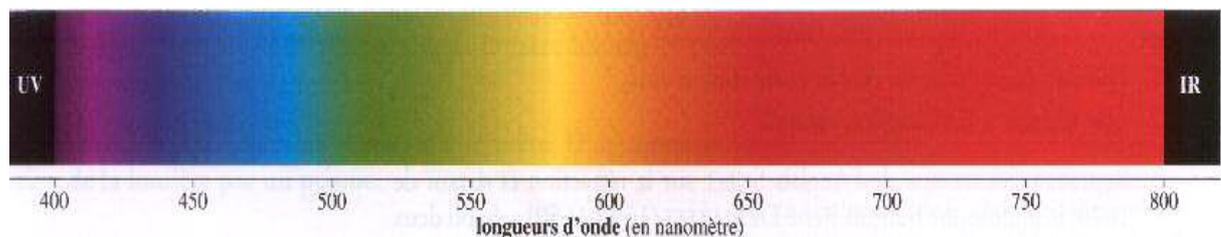
[21] : <http://forum.camille.guerin.free.fr/groupe%20tpe%20ts/I.pdf> (Généralités sur les colorants)

[22] : <http://pourpre.com> , site sur la couleur expliquée. 12 octobre 2008

Un ensemble de longueurs d'onde forment la couleur blanche. L'œil perçoit toutes les couleurs dont les longueurs d'onde varient entre 400 nm et 800 nm, ces limites qui correspondent respectivement à la couleur violet et rouge.

Au delà de ces limites, existent les ultraviolets et les infrarouges qui ne peuvent pas être perçues par l'œil humain.

Spectre de la lumière blanche.



Quand un rayon atteint un objet coloré, plusieurs possibilités peuvent être envisagées :

- Si toutes les radiations sont absorbées l'objet paraît noir,
- Si elles sont toutes diffusées l'objet paraît blanc.
- s'il absorbe une certaine longueur d'onde, l'objet est coloré.

Ces différentes colorations sont dues aux phénomènes appelés communément absorption et diffusion .Certaines radiations sont retenues par l'objet et les autres sont diffusées.

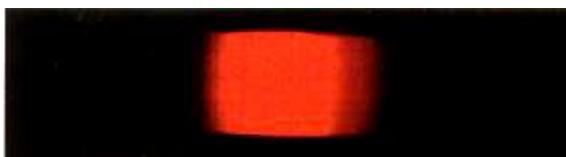
L'absorption sélective est la capacité pour un objet d'absorber certaines longueurs d'onde et à en diffuser d'autres. Techniquement, ce phénomène peut être mis en évidence par la décomposition d'un faisceau lumineux qui traverse un filtre.

Le spectre obtenu présente des bandes noires correspondant aux radiations retenues dans le filtre rouge (radiations vertes et bleues).^[23]

[23] : <http://forum.camille.guerin.free.fr/groupe%20tpe%20ts/I.pdf> (Généralités sur les colorants)

Spectre de la lumière transmise

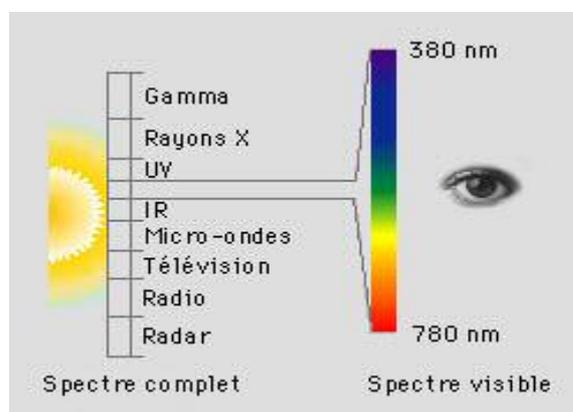
par un filtre rouge



3.2. Comment perçoit-on une couleur par l'œil ?

Quand on regarde un objet, notre œil procède à l'analyse de la radiation que renvoie cet objet. Pratiquement, l'œil reconstitue l'image sur la rétine, le nerf optique transmet ces informations en direction du cerveau qui déchiffre cette image en lui donnant la couleur, le mouvement et la forme qui correspondent. .

La rétine distingue les couleurs grâce aux cellules appelées les cônes. Trois types de cônes correspondants à trois types de radiations, les radiations rouges, vertes et bleues.



Si les trois cônes sont excités de la même manière, l'objet est perçu de couleur blanche, si aucun des cônes n'a de signal, la sensation de couleur est noire. ^[24]

4. Relation entre couleur et constitution chimique

[24] : <http://forum.camille.guerin.free.fr/groupe%20tpe%20ts/I.pdf> (Généralités sur les colorants)

La définition de la couleur comme conséquence de la diffusion et l'absorption d'ondes bien définies, et la présentation du mécanisme du fonctionnement de l'œil, nous entraînent à s'interroger sur la nature moléculaire des couleurs (et donc des colorants). En fait, la réponse à cette interrogation n'a vu le jour qu'après plusieurs théories que nous allons présenter sommairement dans ce qui suit :

4.1. La découverte des groupes chromophores : La théorie de Witt

C'est la disposition des atomes au sein d'une molécule qui détermine la couleur. Les isomères peuvent être colorés ou incolores en fonction de leur constitution chimique. Les isomères qui ne possèdent pas certains groupes caractéristiques, demeurent non colorés. Le chimiste Witt a eu à constater en 1876 que les substances colorées renfermaient toutes un groupement caractéristique auquel il donne l'appellation de « chromophore ». L'introduction d'un chromophore au sein d'un hydrocarbure qui devient un chromogène, permet de la colorer. Les chromophores sont généralement des groupes portant des doubles liaisons.

Le tableau ci après présente quelques groupes chromophores et auxotrophes identifiés par Witt.

Principaux groupes chromophores et auxotrophes [25]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
- Azo (-N=N-) - groupe azoïque - Nitroso (-NO ou -N-OH)	- Amino (-NH ₂) - Méthylamino (-NHCH ₃)

[25]: K. Venkataraman, « *The Chemistry of Synthetic Dyes* », 1952 et 1971, Academic Press, New York, vol.1.

- Carbonyl (C=O) - groupe cétonique ou carbonyle	- Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
- Vinyl (-C=C-)	- Hydroxyl (-HO)
- Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH) - groupe nitroso	- Alkoxy (-OR)
- Sulphure (>C=S) - groupe thio carbonyle	- Groupes donneurs d'électrons

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

- **C'est la présence d'un groupe chromophore avec une double liaison chromophorique qui donne la coloration à une molécule.**
- **Quand le chromogène possède un deuxième groupe, il devient un colorant .Il est appelé dans ce cas un auxochrome.**

Il faut rappeler enfin que d'autres éléments capables de donner de la couleur ont été découverts par la suite. ^[26]

4. 2. La théorie de L'atome chromophore

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

4.3. Les groupes colorants : les chromophores

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

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

[26] : R. Perrin et J.P. Scharff, « chimie industrielle », 1997, Masson, Paris.

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

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

La théorie qui unie la constitution chimique d'une molécule à sa couleur à été élaborée progressivement, chaque théorie nous rapproche encore plus d'une théorie plus précise.

On peut classer les colorants en fonction de la nature de leur groupe chromophore, on distingue ainsi plusieurs familles de colorants ^[27]:

- **Les nitrosés** : sont synthétisés par action de l'acide nitreux HNO_2 sur les phénols
- **Les nitrés** : sont formés par l'action de l'acide nitrique HNO_3 sur les phénols. Ils sont de couleur jaune ou orange
- **Les stilbéniques** : sont des dérivés du stilbène (1,2-diphényléthylène), ils sont également jaunes ou orangés.
- **Les azoïques** : constituent la plus importantes famille des colorants de synthèse. Ils possèdent le groupe azoïque et forment une gamme étendue de nuances tinctoriales (jaune, bleu, vert et noir).
- **Les quinoléiques** : possèdent le noyau de la quinoléine et développent une couleur jaune
- **Les indo phénoliques** : ont également une structure quinoïde, ils résultent de l'oxydation de para diamines et d'une amine primaire. Ils présentent une coloration très dense.
- **Les thiaziniques** : sont fabriqués par oxydation de diamines aromatiques en présence de H_2S , ils vont du jaune au rouge ^[28]

[27]: K. Venkataraman, « *The Chemistry of Synthetic Dyes* », 1952 et 1971, Academic Press, New York, vol.1.

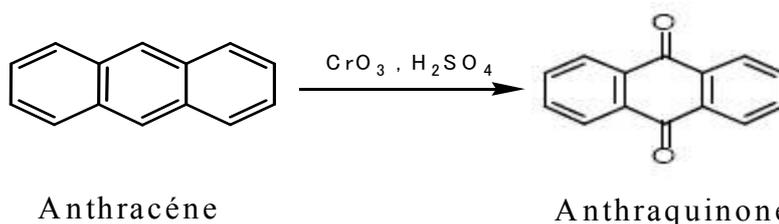
5. Autre classification

Les colorants sont classifiés par rapport aux structures chimiques des colorants et des méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [29]

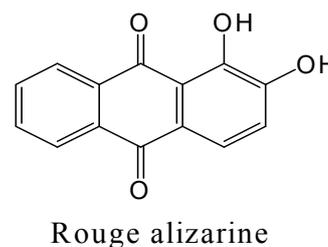
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau ci-dessus). Les colorants azoïques faisant l'objet de cette étude, seront traités plus en détail

❖ **Les colorants anthraquinoniques** sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène prouve que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $> C = O$. on les obtient par la substitution de l'atome d'hydrogène H par des groupements hydroxyles et amino



En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène H par deux groupements hydroxy OH (C.Graebe et G.Liebermann, 1869) [30].

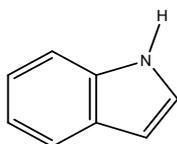


[28]: K.Venkataraman, «*The Chemistry of Synthetic Dyes*», 1952 et 1971, Academic Press, New York, vol.2 et 4.

[29] : H. Breuer, « *atlas de la chimie* », 2000, Librairie Générale Française.

[30] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.

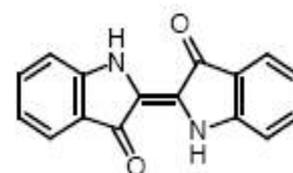
Avec les azoïques, ces types de colorants sont aussi très répandus.



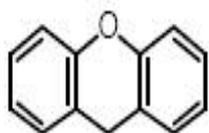
Indole

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

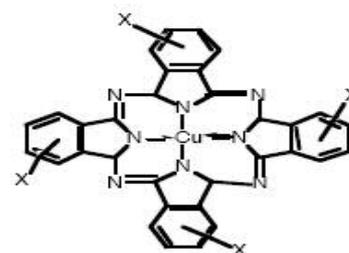
Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique azoté) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. La couleur indigo (bleu) était obtenue par fermentation en tonneau des plants d'indigotiers en fleurs pendant une durée de 15 heures. Le liquide obtenu s'écoulait jaune et lorsqu'on le frappait il produisait des flocons bleus indigo bruts. L'indigo artificiel a été synthétisé la première fois en 1897. [31]



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

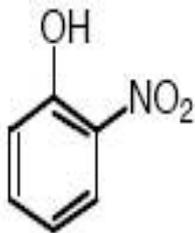


- ❖ **Les phtalocyanines** ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). [32]



[31] : M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas and T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.*, 1952, 21, p.331.

[32]: (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.



ou groupes aminés).

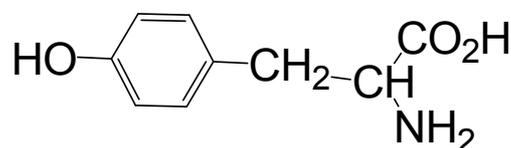
❖ **Les colorants nitrés et nitrosés** forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position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

groupement électrodonneur (hydroxyle

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

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

On les trouve dans les cheveux, la peau, les yeux des mammifères et dans les plantes. Ils sont insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la teinture des cheveux et des fourrures.^[33]



Tyrosine

6. **Les pigments :**

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

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

[33]: M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas and T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.*, 1952, 21, p.331.

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

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

6.1- Les différents types de pigments

Il existe différents types de pigments dans la nature. Les pigments d'origine végétale sont les plus nombreux, mais il existe les pigments d'origine animale et minérale. Nous allons les présenter rapidement. ^[34]

6.1.a. Les pigments d'origine minérale

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



Teinture réalisée par M-R Hitier

Avec de l'ocre et de l'ocre rouge

6.1.b. Les pigments d'origine animale

[34]: <http://forum.camille.guerin.free.fr/groupe%20tpe%20ts/I.pdf> (Généralités sur les colorants)

Les animaux tinctoriaux sont beaucoup moins utilisés que les plantes du fait de leur rareté. En effet ceux-ci se vendaient déjà très cher sous les Empereurs romains (la pourpre en particulier). Cela est dû au fait qu'ils donnent des teintures très belles (très soutenues) et très solides.

Les animaux utilisés sont les mollusques avec la pourpre et le murex qui donnent une teinture violette chimiquement très proche de l'indigo. Les insectes sont aussi utilisés en teinture avec le kermès et la cochenille, ils donnent des rouges voisins des pigments de la garance (pigment végétal).



La pourpre bouche de sang

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

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

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

plantes sont classés en grandes familles. Faisons le tour des pigments responsables de toutes les couleurs que nous offre la nature.

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

- Les flavonoïdes donnent des teintures jaunes (du latin flavus : jaune). Presque toutes les plantes contiennent des flavonoïdes (par exemple le dahlia, la gaude, le tournesol, le trèfle pour ne citer qu'eux).

- Les anthocyanes sont une famille de structure très proche des flavonoïdes. On les classe donc dans ce groupe. Mais ils donnent des colorations rouges et bleu violacé.

- D'autres plantes peuvent teindre en jaune mais ne sont pas classées dans les flavonoïdes. C'est le cas pour les curcumines (contenues dans le curcuma) et les caroténoïdes (dérivés du carotène).

- Les plantes à indigo sont très importantes car elles donnent les tons bleus si recherchés en teinture.

Elles sont majoritairement représentées par le pastel (isatis tinctorial en latin) dont on utilise les feuilles et l'indigo.

- Enfin les plantes à tanins* donnent les tons beiges, gris et noirs. Les tanins sont contenus dans les feuilles des arbres (chêne, frêne). ^[35]



La garance

7. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale intéresse le teinturier. Les éléments clés sont la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène,

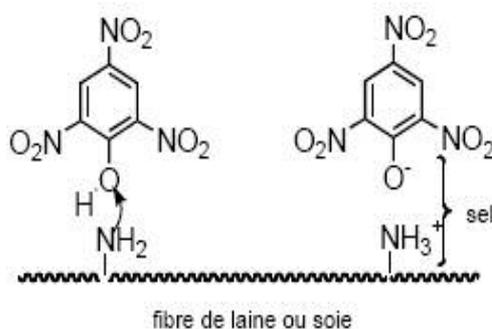
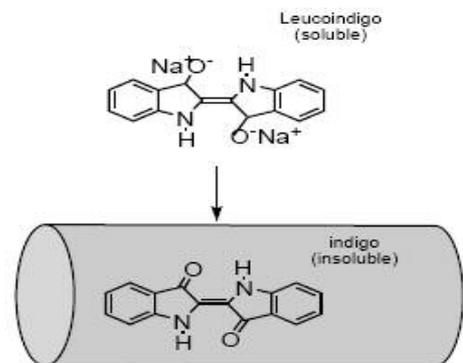
[35] : <http://forum.camille.guerin.free.fr/groupe%20tpe%20ts/I.pdf> Généralités sur les colorants.

de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. [36]

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

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

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

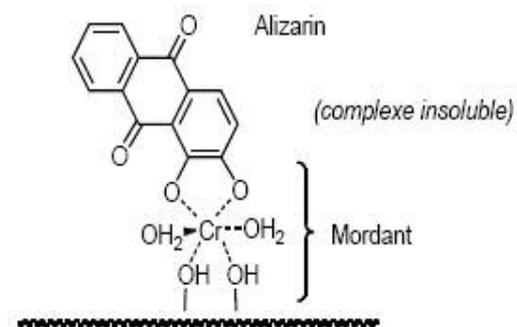


❖ **Les colorants directs** contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les

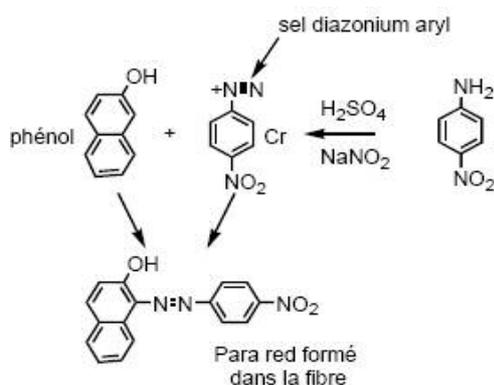
l-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : s.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF.

charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule

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



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



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

le développement immédiat du colorant azoïque.

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

- ❖ Les colorants azoïques constituent le thème principal qui sera développé dans le prochain chapitre.

8. Utilités des colorants

Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres :

- Industrielles :

On les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile, le papier, les semences, le ciment, les enduits (plâtre, colle, ciment), le bois, les fleurs séchées^[37]

- alimentaires :

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

Répertoire de quelque colorants alimentaire

Code	Nom usuel	Origine	Utilisation	D.J.A** en mg par kg de poids	Effet(s) sur la santé
E 100	Curcumine	Extrait du curcuma	Moutarde potages,	Aucune	A forte dose stimulent les sécrétions biliaires

[37]: [http:// Isimamomba.free.fr/additifs/additifs.htm](http://Isimamomba.free.fr/additifs/additifs.htm).

E 127	Erythrosine	Synthétique	Boissons, fruits, sirops, fruits confits	2,5	Cancer thyroïde chez les animaux influence sur les fonctions nerveuses
E 101	Riboflavine Bleu patenté V	Origine Synthétique végétale	Produits laitiers, pâtisseries, desserts, boissons, liqueurs	Aucune 2,5	Bénéfique car c'est la vitamine B2
E 132	Indigotine	Synthétique	Nombreux aliments	5,0	Rend hyperactif
E 102	Tartazine	Synthétique	Nombreux	7,5	cancérigène, mutagène
E 140	Chlorophylle	Naturel végétal	Très rare en France et médicaments	Aucune	Considéré inoffensif
E 141	Cuivre + chlorophylle	Naturel + cuivre	France	15,0	Problématique pour certaines maladies
E 104	Jaune de quinoléine vert acide	Synthétique	Liqueurs, boissons	0,75	Cancérigène ; interdit en Australie, U.S.A
E 142	Vert acide brillant	Synthétique	Boissons, desserts, bonbons, liqueurs	5,0	En Australie, U.S.A Serait cancérogène
E 110	Jaune-orangé Caramel S	Naturel végétal Synthétique (issu du maïs transgénique)	Nombreux aliments	2,5	Rend hyperactif, cancérogène, tumeurs rénal chez les animaux.
E 120	Cochenille, carmin	Origine animale Synthétique	Apéritifs, charcuterie, bonbons, produits laitiers	Aucune 0,75	Considéré comme inoffensif
E 151	Noir brillant BN	Synthétique			Rend hyperactif, diminue activité enzymes
E 122	Azorubine	Synthétique	Nombreux aliments	2,0	Rend hyperactif, cancérogénicité controversée
E 123	Amarante	Synthétique	Caviar seulement en France (très réglementé), interdite aux Etats-Unis	0,75	Rend hyperactif, cancérogène, dépôts calcaires dans les reins chez les animaux
E 124	Rouge cochenille	Synthétique	Nombreux aliments	0,15	Rend hyperactif, cancérogène

**dose journalière admissible ^[38]

- cosmétiques

Listes de quelque colorants et produits agréés pour cosmétique

DENOMINATION INCI (CI)	COLOR INDEX	COLORATION	CHAMPS D'APPLICATION			
			1	2	3	4
10006	P.G.8	Vert				X
10020	A.G.1	Vert			X	
10316	A.Y.1	Jaune		X		
11680	P.Y.1	Jaune			X	
11710	P.Y.3	Jaune			X	
11725	P.O.1	Orange				X
12010	SV.R.3	Rouge			X	
12085	P.R.4	Rouge	X			
12120	P.R.3	Rouge				X
12150	SV.R.1	Rouge	X			
12370	P.R.112	Rouge				X
12420	P.R.7	Rouge				X

[38]: <http://Isimamomba.free.fr/additifs/additifs.htm>.

12480	P.BR.1	Brun				X
12490	P.R.5	Rouge	X			
12700	SV.Y.16	Jaune				X
15510	A.O.7	Orange		X		
15525	P.R.68	Rouge	X			

Denomination INCI (CI)	Color Index	Coloration	Champs D'application			
			1	2	3	4
16255	F.R.7	Rouge	X			
18050	A.R.1	Rouge			X	
18690	A.Y.121	Jaune				X
18690	SV.Y.21	Jaune				X
18820	A.Y.11	Jaune				X
18965	A.Y.17	Jaune	X			
19140	F.Y.4	Jaune	X			
20040	P.Y.16	Jaune				X
20470	A.BK.1	Noir				X
21100	P.Y.13	Jaune				X
21180	P.Y.83	Jaune			X	
21230	SV.Y.29	Jaune			X	
24790	A.R.163	Rouge				X
26100	SV.R.23	Rouge			X	
27290	A.R.73	Rouge	X			

28440	F.BK.1	Noir	X			
40215	D.O.34	Orange				X
40215	D.O.39	Orange				X
40215	D.O.46	Orange				X
42045	A.BL.1	Bleu			X	
42080	A.BL.7	Bleu				X
42090	A.BL.9	Bleu	X			
42100	A.G.9	Vert				X
42170	A.G.22	Vert				X
42510	B.V.14	Violet			X	
42520	B.V.2	Violet				X
44090	F.G.4	Vert	X			
44045	B.BL.26	Bleu			X	
45100	A.R.52	Rouge				X
45190	A.V.9	Violet				X
45350	A.Y.73	Jaune	X			

LEGENDE. Champs d'applications.

Colonne 1 : Colorants admis pour tous produits cosmétiques.

Colonne 2 : Colorants admis pour tous produits cosmétiques destinés à être appliqués à proximité des yeux et notamment des produits de maquillage et de démaquillage des yeux.

Colonne 3 : Colorants admis uniquement pour les produits cosmétiques qui ne sont pas destinés à entrer en contact avec les muqueuses.

Colonne 4 : Colorants admis uniquement pour les produits cosmétiques qui sont destinés à n'entrer qu'en bref contact avec la peau.

DEUXIEME PARTIE

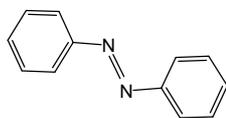
Les Azo-Structures

1. Historique

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azo-structure (azobenzène) $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne c'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (DEPA, 2001 ; Bauer et al, 2001) que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (Bauer et al, 2001).^[39]

2. propriétés physico-chimiques

Les "azoïques" sont les composés constitués par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azo-structure



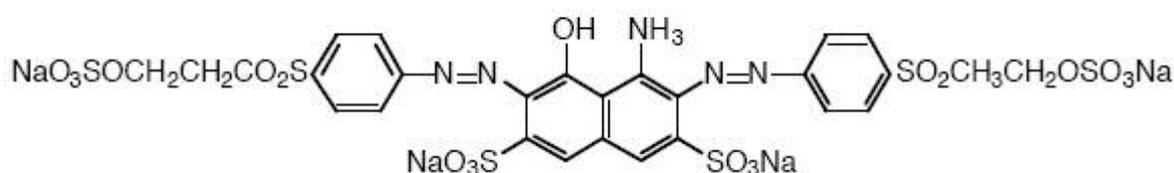
(l'azobenzène) : , sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$).

[39] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.

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

Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5)

Figure -1-



Les substituants fixés sur les noyaux aromatiques influent sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électron favorisant ainsi les attaques électrophiles.^[21]

[21] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.

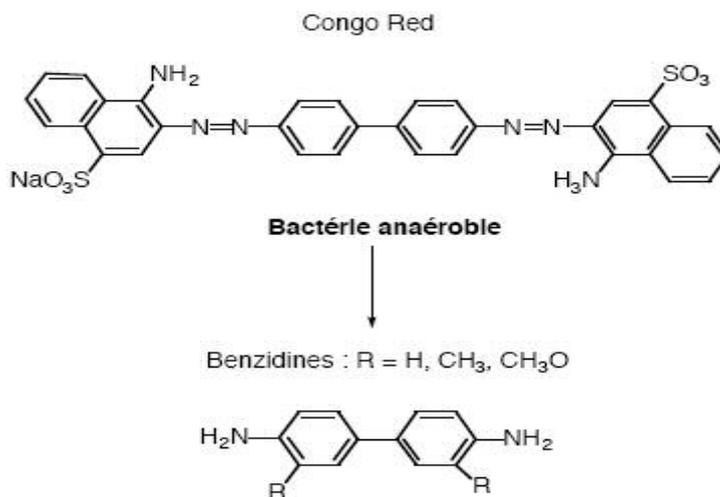
3. Toxicité

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

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

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

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



Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie (Brown et Devito, 1993) ^[22]

Figure -2-

4. l'obtention d'un composé azoïque

Il s'agit de colorants dans lesquels les systèmes aromatiques sont liés par l'intermédiaire d'un chromophore $-N=N-$ appelé groupe azoïque. C'est la famille la plus importante sur le plan de l'application que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique et la copulation du sel diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine. ^[23]

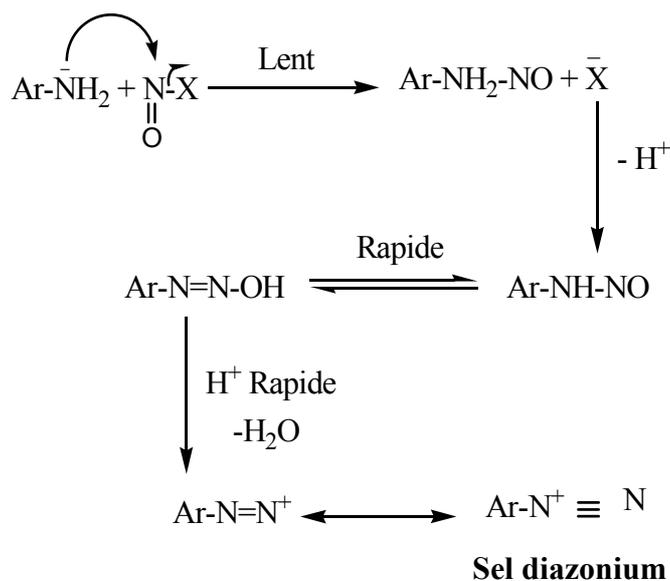
- Méthodes utilisées -

1. Diazotation

Lorsqu'on fait réagir HNO_2 , $NOCl$ ou N_2O_3 sur une amine en milieu acide et aqueux, on introduit un second atome d'azote dans la molécule avec formation d'un sel diazonium selon la réaction :

^[22] : (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.

^[23] : W.Seidenfaden : Kunstliche organische Farbstoffe und ihre Anwendungen, Enke Verlag, Stuttgart 1957.



ou X= OH (acide nitreux)
 X= ONO (anhydride nitreux)
 X= Cl (Chlorure de nitrosyle)

En milieu faiblement acide, on obtient le véritable agent nitrosant N_2O_3 selon la réaction :

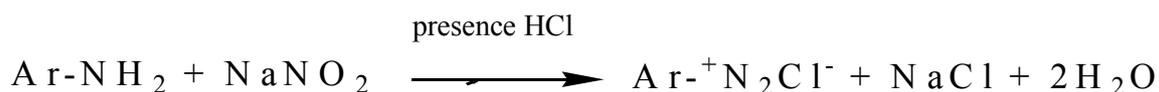


Si l'acidité du milieu croit, l'agent nitrosant est d'abord l'acide nitreux protoné ON^+OH_2 , puis finalement l'ion nitrosonium NO^+ .

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

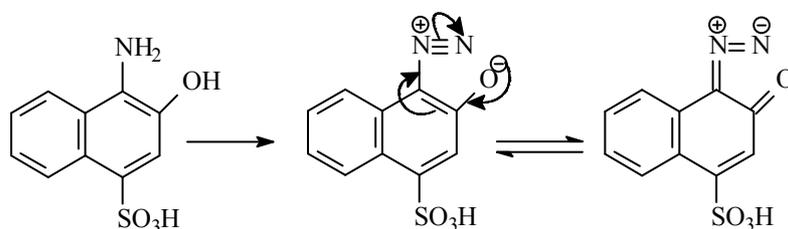
Les amines très basiques, porteuses de substituants électro-donneurs, sont facilement attaquées par les agents de diazotation, alors que les amines peu basiques renfermant des substituants électro-attracteurs sont plus résistantes à la diazotation.

La méthode la plus générale consiste à dissoudre l'amine dans une solution HCl et d'y ajouter vers 0°C la quantité théorique de NaNO_2 sous agitation. La réaction globale peut s'écrire :

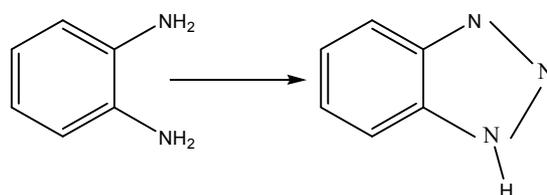


Mais il existe des variantes de ce procédé que l'on applique aux composés aminosulfoniques aux aminophénols.

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 emportant, est di azoté en absence d'acide minéral, en solution aqueuse vers 20°C, par le nitrite de sodium sous forte agitation.



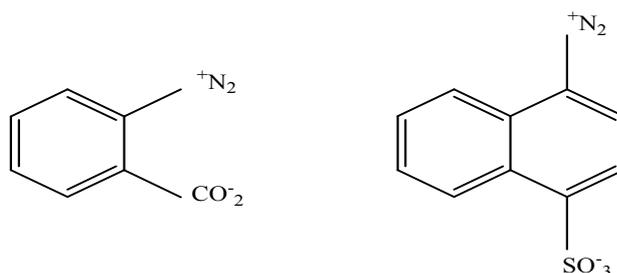
Ces diazoxydes, plus stables que les sels de diazonium ordinaires, peuvent être utilisés en solution aqueuses ou être isolés sous forme de sel de sodium. Dans le cas de certaines orthodiamines, la diazotation conduit non pas au sel de diazonium attendu mais à un benzotriazole qui ne copule pas.



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



L'absence de cette délocalisation dans les systèmes aliphatiques explique la grande instabilité des sels de diazonium de cette famille. En règle générale, les sels de diazonium ne sont pas isolés (à l'état sec, ils sont, en effet, des explosifs et peuvent déflagrer par suite d'un choc), mais préparés et utilisés en solution dans l'eau. Leurs solutions ne peuvent être conservées que pendant un temps limité, à basse température et en absence de lumière. Certaines amines aromatiques donnent des sels de diazonium peu solubles, c'est le cas de quelques acides aminosulfoniques ou aminocarboxyliques qui forment des composés zwitterioniques :



2. Copulation diazoïque

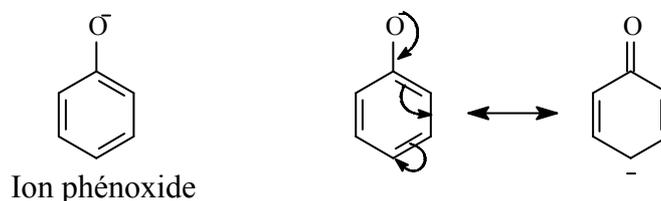
La copulation diazoïque peut être considérée comme une substitution électrophile par un cation diazonium. Il s'ensuit que les positions où le couplage se produirait sont celles où il y a une densité accrue d'électrons, généralement sur les atomes de carbone dans les systèmes aromatiques ou les systèmes hétérocycliques aromatiques, et, dans certains cas, sur des atomes de carbone actifs d'une chaîne aliphatique comme dans l'acétoacétanilide. En chlorure de benzenediazonium, le cation de diazonium peut être représenté comme hybride de résonance selon [25] :



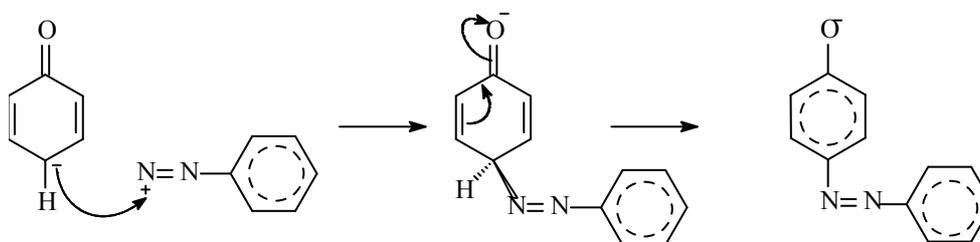
Par rapport à NO_2^+ ou SO_3^+ le cation de diazonium est un électrophile faible. Les groupes électrodonneurs puissants tels que $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, doivent être présents dans le système aromatique du copulant, pour que la réaction de copulation ait lieu. Ainsi

[25] : E.N. Abrahart, « *Dyes and their Intermediates* », 1976, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87 et, pp. 99-107.

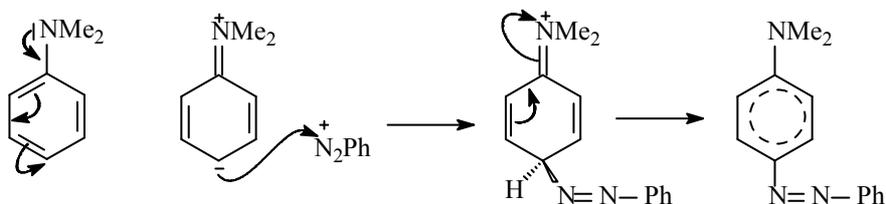
quand l'aniline diazotée est ajoutée à une solution de phénol dans la soude caustique, l'anion de phénolate est l'espèce réactive dont résulte le composé azoïque :



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

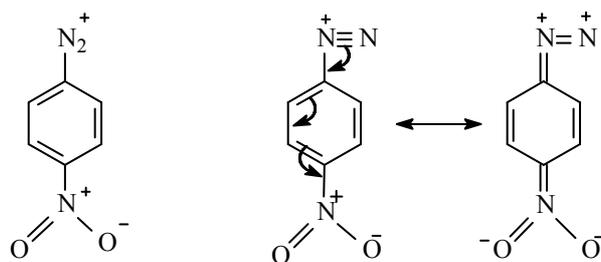


Avec des amines aromatiques tertiaires une situation semblable surgit :



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

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



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

- Composants utilisés ^[26]

1. Les dérivés de Benzène

1.a. La famille des amines :

Une amine dérive de l'ammoniac NH_3 par remplacement d'un ou plusieurs hydrogènes par un groupe alkyle ou aryle.

- Si tous les groupes liés à l'azote sont des alkyles (R-) l'amine est dite aliphatique.
- Si au moins un groupe est un radical aryle (Ar-) l'amine est dite aromatique.

Les amines aliphatiques et aromatiques présentent des propriétés communes, mais la présence d'un noyau aromatique confère aux amines aromatiques des propriétés particulières

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



[26] : E.N. Abrahart, « *Dyes and their Intermediates* », 1976, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87 et pp. 99-107.

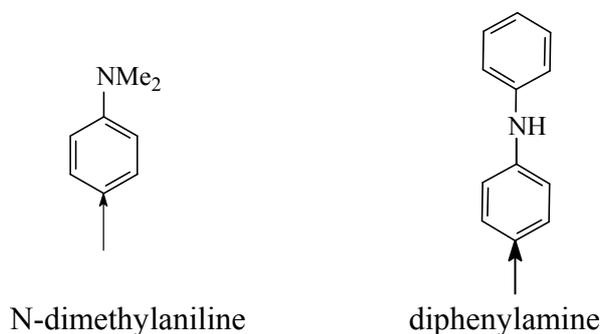
Les flèches indiquent la position habituelle de couplage. La copulation est habituellement effectuée en milieu acide.

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



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

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



- L'aniline:

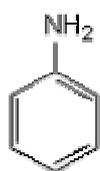
C'est l'amine aromatique la plus simple. Il s'agit d'un liquide relativement visqueux, incolore, mais qui brunit rapidement à l'air et à la lumière car il s'oxyde. Souvent, avant d'entreprendre une synthèse, on enlève les impuretés colorées en chauffant l'aniline avec du noir animal ou végétal. On peut la distiller sous pression réduite car sa température d'ébullition est 182°C sous la pression atmosphérique. L'aniline est légèrement soluble dans l'eau et sa densité par rapport à l'eau est 1,02.

Connue également comme phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5NH_2$. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement. ^[27]

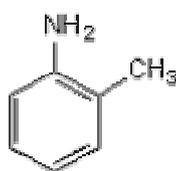
Historique

L'aniline a été isolée pour la première fois en 1826 par Otto Unverdorben par distillation de l'indigo. Celui-ci la baptisa cristalline. En 1834, Friedrich Runge parvint à isoler du goudron de houille, une substance qui une fois traitée par du chlorure de chaux prend une couleur bleue. Il la baptisa kyanol ou cyanol. En 1841, C. J. Fritzsche obtint une substance huileuse en traitant de l'indigo avec de la potasse, qu'il baptisa aniline, d'après le nom d'une plante produisant de l'indigo, *Indigofera anil*. Le mot « anil » est lui même issu des termes sanskrits nila, bleu profond, et nila plante d'indigo. A peu près en même temps, N.N. Zinin découvrit que la réduction du nitrobenzène permet d'obtenir une base qu'il baptisa benzidam. Par la suite, August Wilhelm von Hofmann étudia ces différentes substances et démontra en 1855 qu'elles sont identiques. La première utilisation d'aniline à l'échelle industrielle concerna la fabrication de la mauvéine, un colorant violet découvert en 1856 par William Henry Perkin. ^[28]

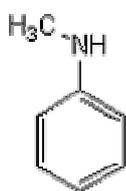
Nomenclature des amines :



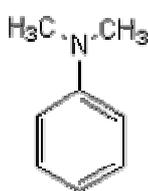
a) Phénylamine



b) 2-méthylphénylamin



c) N- méthylphénylamine



d) N,N-diméthylphénylamine

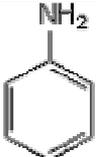
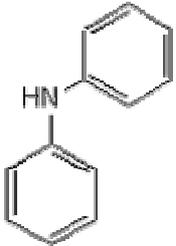
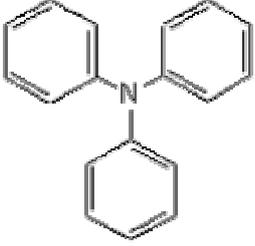
[27]:<http://pedagogie.acmontpellier.fr:8080/disciplines/scphysiques/academie/ABCDORGA/Famille/AMINESA ROMATIQUES.html#L'aniline>

[28]: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ph%C3%A9nylamine>

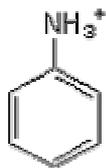
Remarque : Les amines a) et b) sont primaires, l'amine c) est secondaire et l'amine d) est tertiaire.

Propriétés chimiques principales de l'aniline et des amines aromatiques, dues au groupement amine -NH₂:

L'aniline et les amines aromatiques sont des bases. Leur caractère basique, aptitude d'une molécule ou d'un ion à capter un proton, est dû à la présence d'un doublet libre d'électrons sur l'atome d'azote. La délocalisation de ce doublet vers le noyau aromatique rend les amines aromatiques moins basiques que leurs homologues aliphatiques. On peut expliquer de la même manière la décroissance de la basicité des amines (I) aux amines (II), les amines (III) n'ayant plus du tout de caractère basique.

Composés	Structures détaillée	PK _a
amines (I) Aniline		pK_a = 4,6
amines (II) N-phénylaniline		pK_a = 0,9
amines (III) N,N-diphénylaniline		Très faible

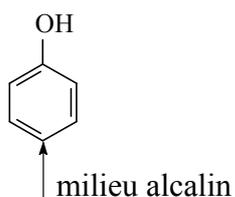
Remarque: L'aniline est très soluble dans l'eau en milieu acide; elle se transforme en son acide conjugué, l'ion phénylammonium ou l'ion anilinium.



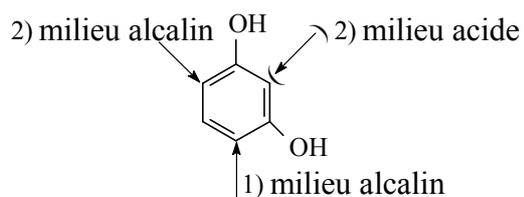
Souvent une synthèse avec l'aniline commence par l'addition d'acide chlorhydrique, pour la solubiliser et travailler ainsi en milieu homogène.

Autre dérivés [29]

-1- Dérivés hydroxy



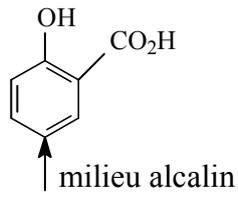
Phénol



Résorcinol

-2- Acide salicylique

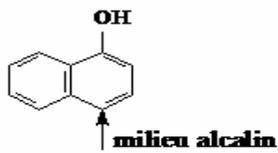
[29]: E.N. Abrahart, « *Dyes and their Intermediates* », 1976, Ed., Edward Arnold, pp.79-87 ET, pp. 99-107.



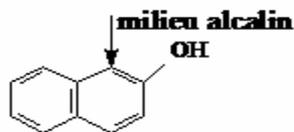
Acide salicylique

-3- Dérivés de naphthalène

3-1- Naphtols

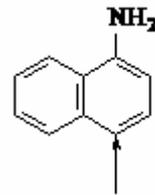


1-naphtol

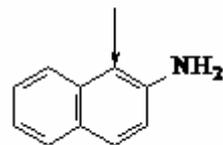


2-naphtol

3-2-Naphtylamines



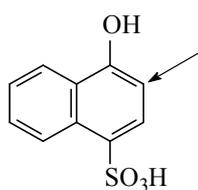
1-naphtylamine



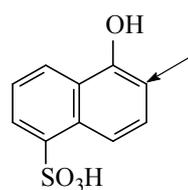
2-naphtylamine

Les acides des dérivés de naphthalène

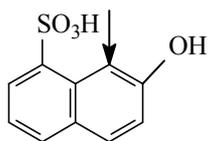
Acides de naphtolmonosulphonique



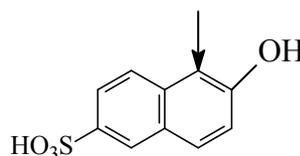
Acide Nevil et Winther



Acide 1-naphtol-5-sulphonique

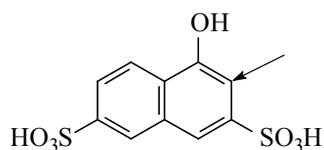


Acide Crocein

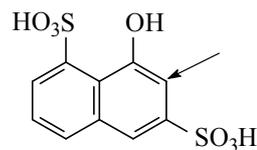


Acide Schäffer

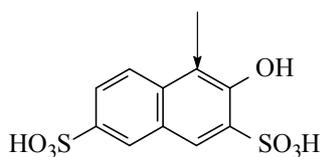
Acides de naphtoldisulphonique



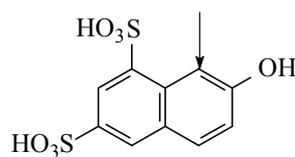
Acide 1-naphtol-3,6-disulphonique



Acide Epsilon

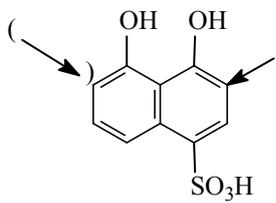


Acide R

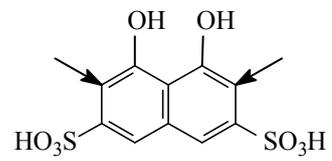


Acide G

Acides de dihydroxynaphtalenesulphonique

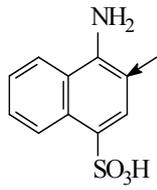


**Acides 4,5-dihydroxynaphtalene-
1-sulphonique**

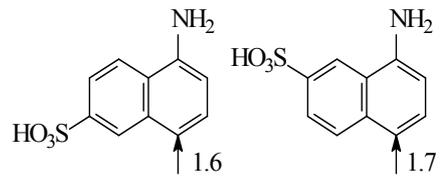


Acide chromotrope

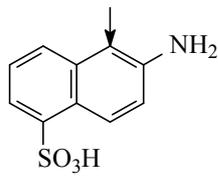
Acides de naphthylaminesulphonique



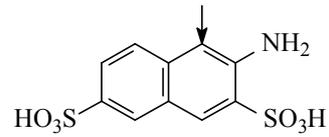
Acide naphtionique



Acide de Cleve

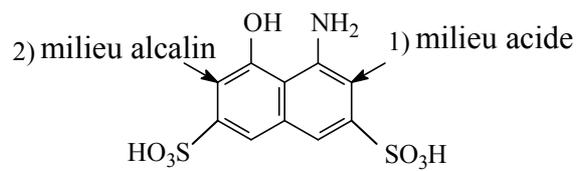


**Acide 2-aminonaphthalene-
5-sulphonique**

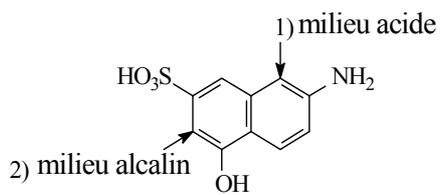


**Acide 2-aminonaphthalene-
3,6-disulphonique**

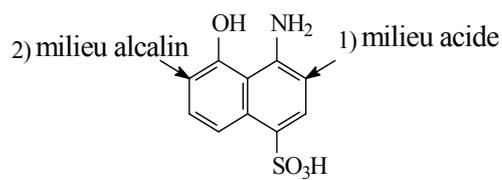
Acides d'aminonaphtholsulphonique



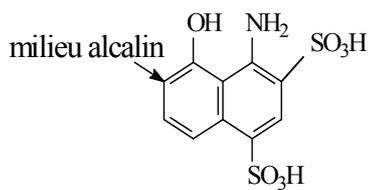
Acide H



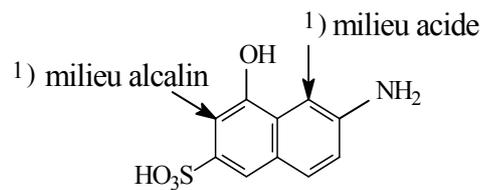
Acide J



Acide S

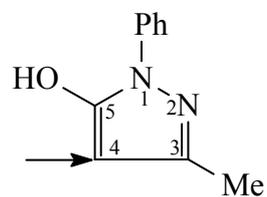


acide de Chicago



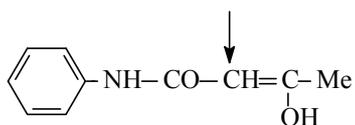
acide Gamma

-4- Methylphénylpyrazolone

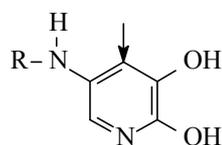
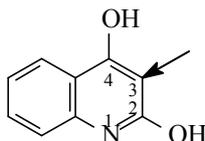


3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone

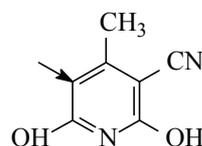
-5- Dérivé acetoacetanilide



-6- Quinoline-2,4-diol (2,4-dihydroxyquinoline)



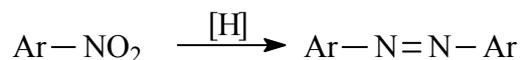
R= alkyle



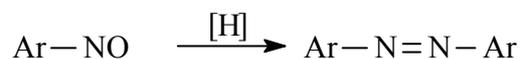
5. Autre méthodes de formation des composés azoïques

Les autres principales et importantes méthodes de préparation de colorants azoïques s'articulent autour des méthodes suivantes : [30]-[31]

a) Réduction des dérivés nitroaromatiques en milieu alcalin :



b) Réduction des composés nitrosés par AlLiH_4 :

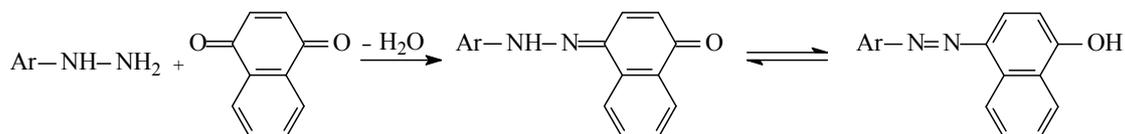


[30]: M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », 1976, P.U.F, pp.64-66.

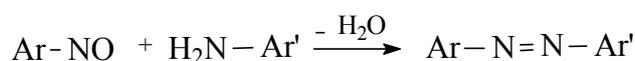
[31]: Ullmann's, « *Encyclopedia of Industrial Chemistry* », Vol.A3, completely rev Ed., 1996, pp. 256-261.

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

d) Condensation d'hydrazines et de quinones :



e) Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés :



6. Familles des composés azoïques :

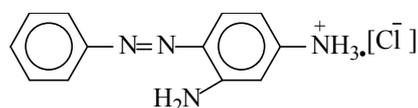
Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de liaisons azo que l'on trouve dans leurs molécules :

6.1. Mono azoïque

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale X-N=N-Y (ou D → C, D est un sel de diazonium et C un copulant) ^[32]

a) X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques

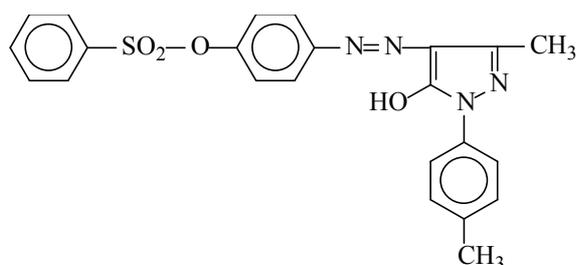
Un ancien exemple de cette famille est donné par la Chrysoïdine qui teint le coton tanné en orangé. Le citrate et le thiocyanate de Chrysoïdine sont utilisés comme antiseptique.



Chrysoïdine

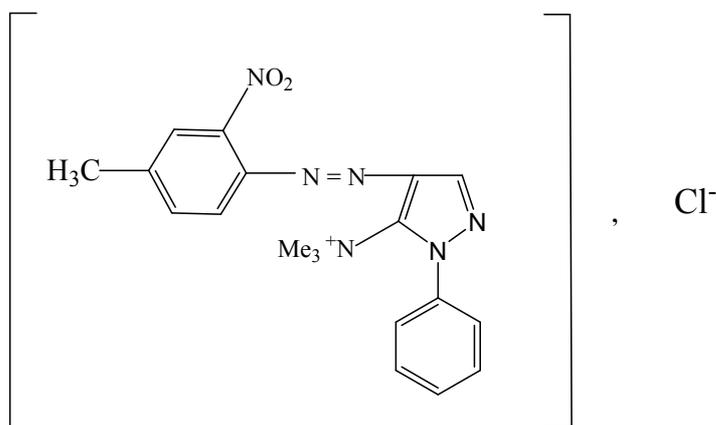
[32]: C.G. Swain, J.E. Sheats and K.G. Herbison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 783.

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

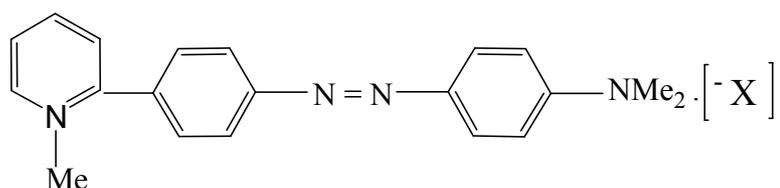


Colorant basique jaune

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

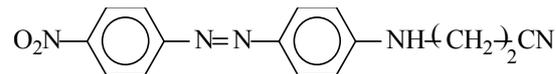


Jaune



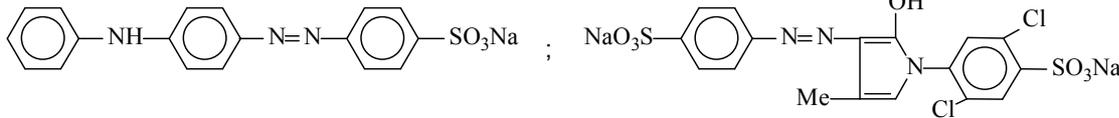
Rouge

Parmi les colorants mono azoïques dispersés pour la teinture de l'acétate de cellulose, des polyamides, des polyester et du poly acrylonitrile, on peut citer le colorant orangé



Colorant orangé

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

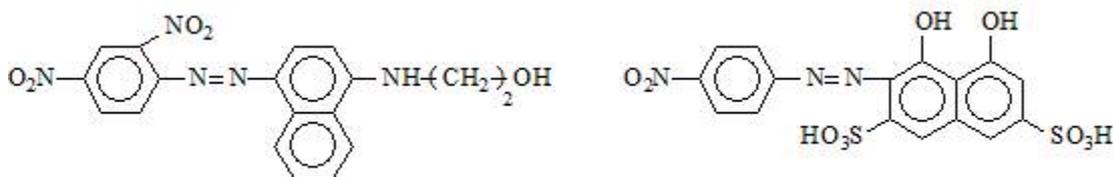


Orange IV

Colorant jaune

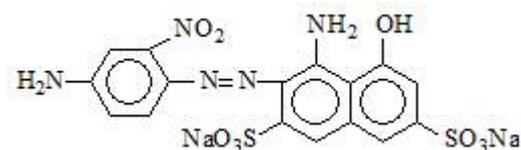
b) X est benzénique, Y est naphthalénique

Dans ce groupe on peut retenir, par exemple, le colorant bleu dispersable pour polyester ainsi que le colorant rouge à mordant et le colorant bleu pour laine dériver de l'acide H.



Colorant bleu

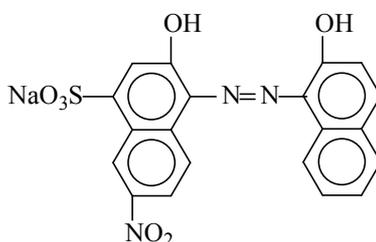
Colorant rouge



Colorant bleu

c) X et Y sont naphthaléniques

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



Colorant noir

6.2. Diazoïques

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

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

Où:

(A) et (A') : est un composant diazoïque.

[33]: E.N. Abrahart, « *Dyes and their Intermediates* », 1976, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87 et, pp. 99-107.

(D): est un composant de tétrazoïque.

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

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

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

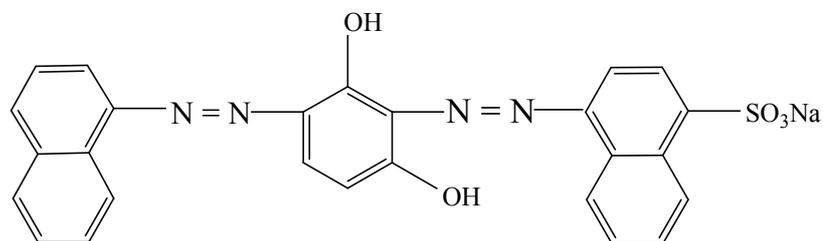
Dans Z·X·Z, X peut être -NH-, -NH·CO·NH-

a) Diazoïques primaires : A → Z ← A'

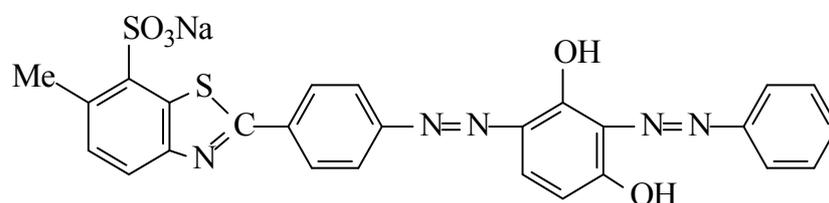
Ce sont les colorants qui résultent de la copulation de deux moles de diazoïques sur un même terme copulant (A → Z ← A'). Dans cette série figurent surtout les dérivés de la résorcine et de la m.phénylènediamine ; la plupart du temps ils sont bruns, verts, bleus mats et noirs.

Exemples :

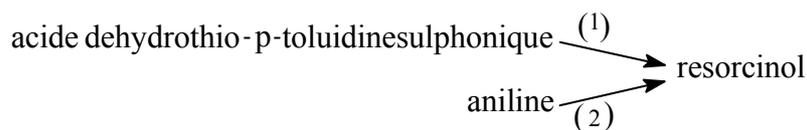
-le citron le colorant brun qui est un colorant pour laine



Le colorant Brun

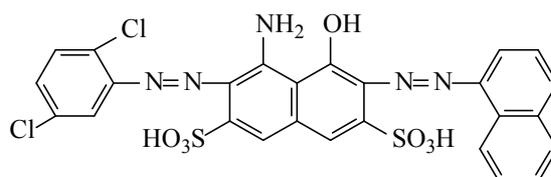
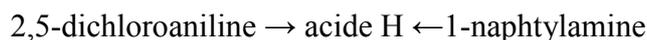


Le colorant direct orangé



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

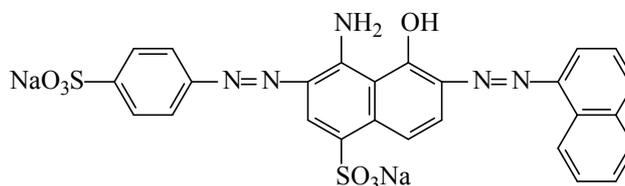
Parmi les colorants acides on peut citer le colorant acide vert :



Colorant acide vert

La 2,5-dichloroaniline diazoté est couplé d'abord en milieu acide, la deuxième copulation est faite dans des conditions alcalines.

Dans le colorant acide noir suivant :



Colorant acide noir

L'acide S est le copulant mais l'acide sulphonilique et la 1-naphtylamine sont les composants diazoïques.

b) Diazoïques secondaires symétriques : E \longleftrightarrow D \longrightarrow E'

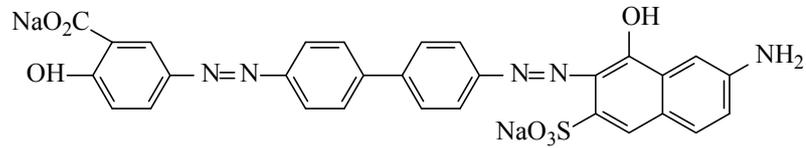
Ce groupe qui constitue la plus grande division de la série de diazoïque, apporte des contributions importantes dans le domaine de colorant et fournit un grand nombre de colorants directs ainsi qu'un plus petit nombre de colorants d'acide et de mordant. Contrairement au type précédent, c'est le composant D de tétraoïque qui détermine habituellement si un colorant appartient à l'acide ou aux séries directes. Ainsi il est commode de considérer les divers exemples sous la rubrique de la diamine. ^[34]

[34]: M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », 1976, P.U.F, P.74

On peut citer par exemple :

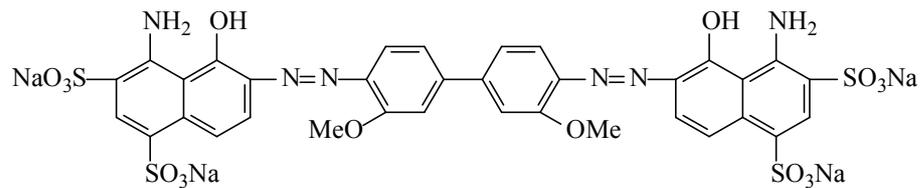
. Benzidine

On obtient le colorant direct brun :

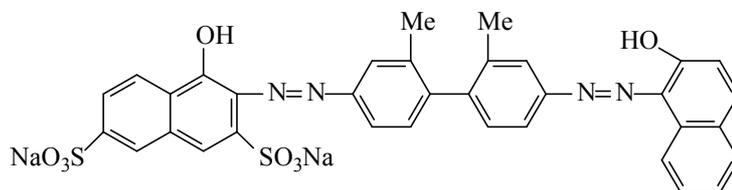
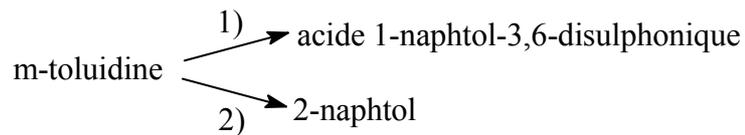


. Benzidine substituée

On obtient le colorant direct bleu :

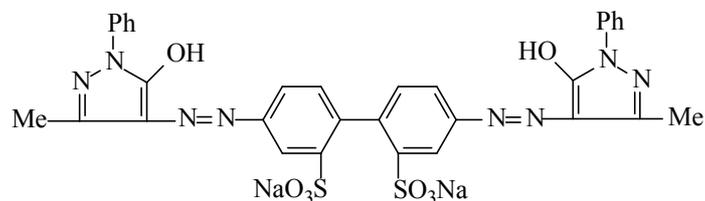


et, le colorant acide rouge est obtenu comme suit :



Acide de la benzidine -2,2'-disulphonique

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

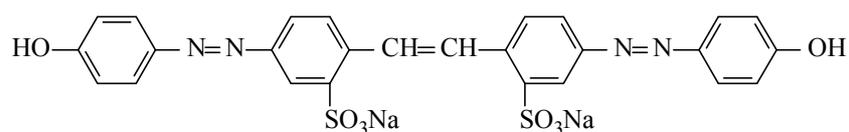


Quelques colorants directs importants du type (D \rightleftharpoons E,E') sont dérivés des diamines bi-nucléaires de formule générale:

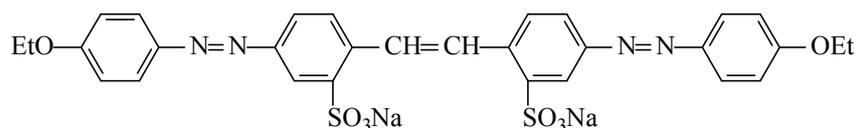


X : $\cdot\text{NH-CO-NH}\cdot$; $\cdot\text{NH}\cdot$; $\cdot\text{S}\cdot$; $\cdot\text{CH=CH}\cdot$; $\cdot\text{CO-NH}\cdot$

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



L'éthylation des hydroxyles conduit à la formation du composé :

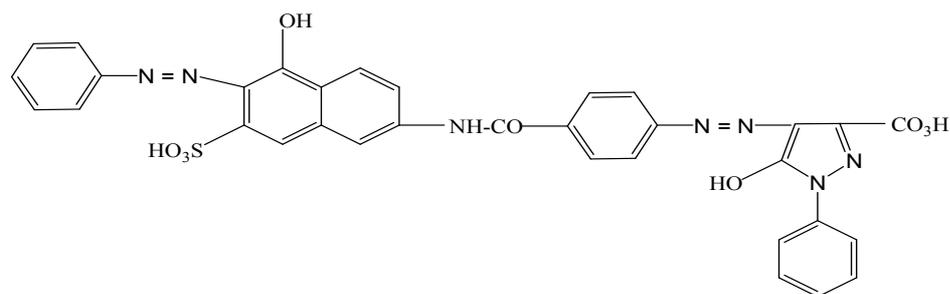


Le jaune brillant présente une faible stabilité en milieu alcalin et présente une coloration rouge lumineuse sous l'action du carbonate de sodium alors que le produit d'éthylation lui est stable en milieu alcalin et est largement répandu comme colorant de coton.

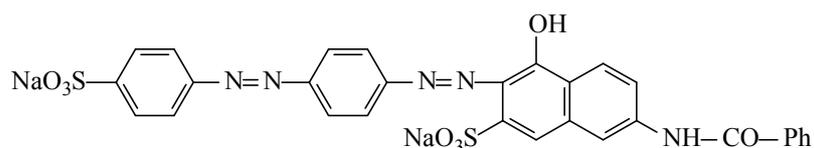
C) Diazoïques secondaires asymétriques : E \longrightarrow D \longrightarrow E'

Ils résultent de la copulation d'un aminoazoïque sur un copulant phénolique on peut citer comme exemple cette série de colorants

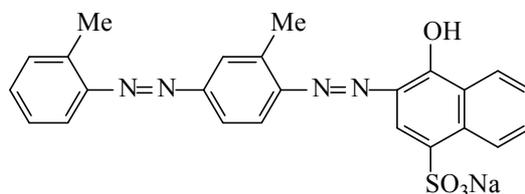
Le colorant direct orangé :



Le colorant direct rouge :



Aussi l'acide rouge :

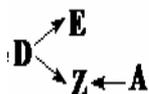


6.3. Triazoïques :

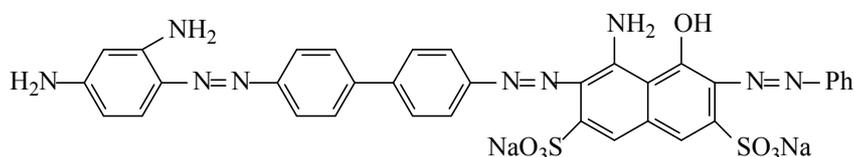
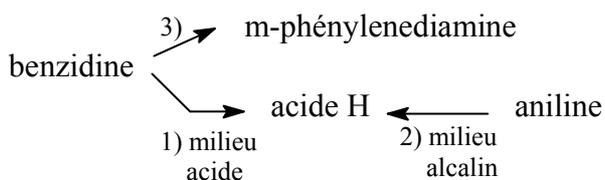
Les colorants trisazoïques peuvent être divisés en cinq groupes, parmi lesquelles trois d'entre eux présentent une importance commerciale. La plupart sont des colorants directs et sont généralement utilisés pour la teinture du cuir. ^[35]

[35]: E.N. Abrahart, « *Dyes and their Intermediates* », 1976, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87 et pp. 99-107.

- **Colorants trisazoïques du type**

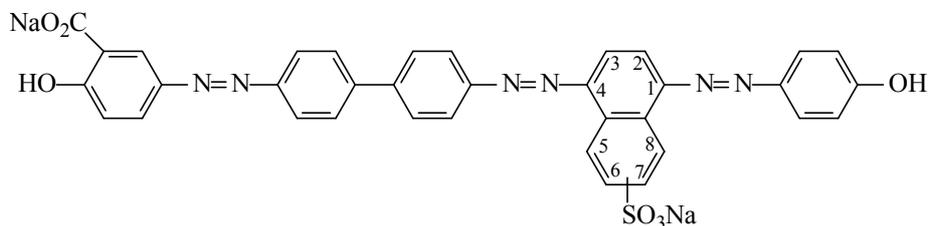
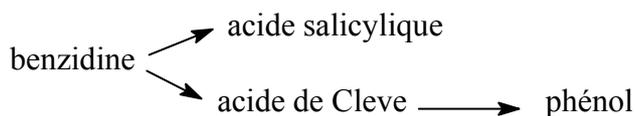


Les colorants dans cette division sont principalement des bruns et des noirs, un exemple largement répandu étant le colorant direct noir obtenu par trois opérations d'accouplement comme suit:



- **Colorants trisazoïques du type**

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



- **Colorants trisazoïques du type A → M → M' → E**

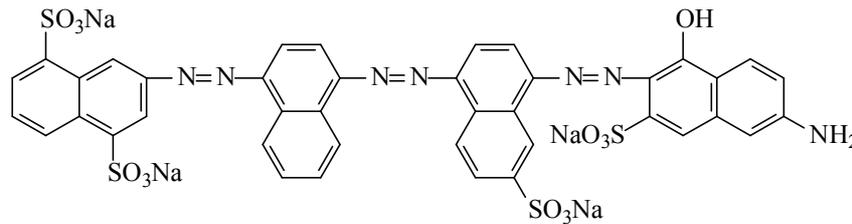
Ces colorants directs sont décrits dans l'index de couleur allant du bleu à la gamme grise contrairement à l'aspect terne des types triazoïques précédents.

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

Deux exemples largement répandus sont:

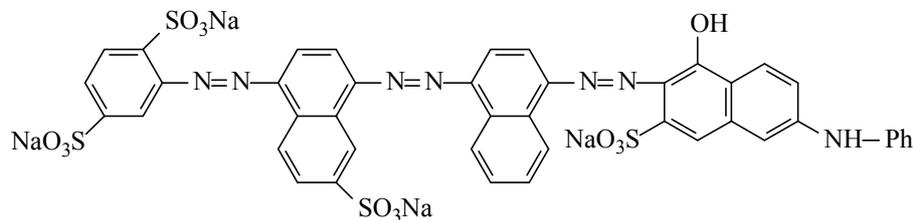
- Colorant direct bleu.

acide 3-amino-1,5-naphtalenedisulphonique \longrightarrow 1-naphtylamine \longrightarrow
 acide 1.7 de Cleve $\xrightarrow{\text{alcalin}}$ acide J



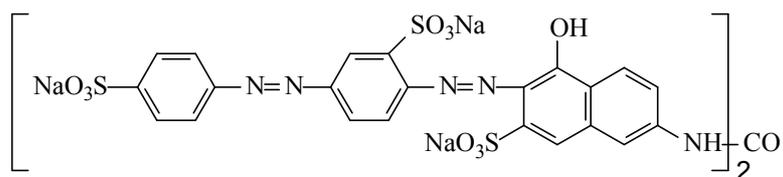
Et le colorant direct bleu :

acide 2-amino-1,4-benzenedisulphonique \longrightarrow acide 1.7 de Cleve \longrightarrow
 1-naphtylamine $\xrightarrow{\text{alcalin}}$ acide N-phényl-J



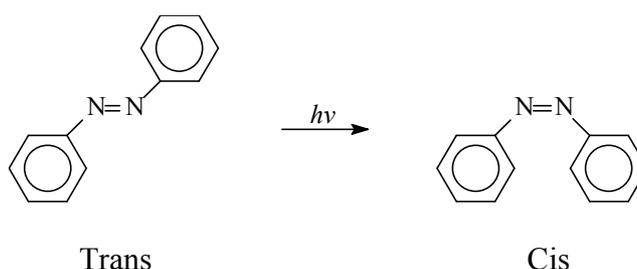
6.4. Polyazoïques :

Il contient trois ou plus le groupe $-N=N-$. ils sont obtenus, en général, en diazotant les diazoïques et en copulant sur un noyau composé azoïque. Mais ils peuvent être préparés par d'autres méthodes, par exemple par action du phosgène sur un colorant amino-azoïque



7. Structure et réactivité des azoïques

L'azobenzène possède deux formes isomères trans et cis, cette dernière forme, instable, s'obtient à partir de la forme trans par photoisomérisation ^{[36]-[37]}



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

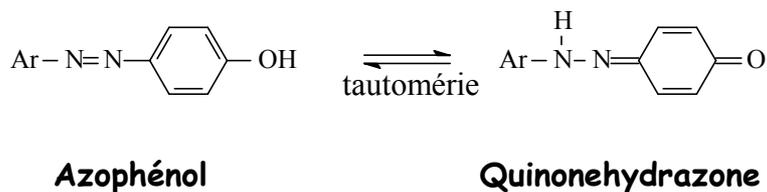
Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

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

[36]: M. Hedayatullah, *Oxydation des amines aromatiques primaires*, Bull. Soc.Chem. fr., 1972, p. 2957-2974.

[37]: H. Zollinger, « *Azo and diazo chemistry, Aliphatic and aromatic compounds* », 1961, Interscience, New York.

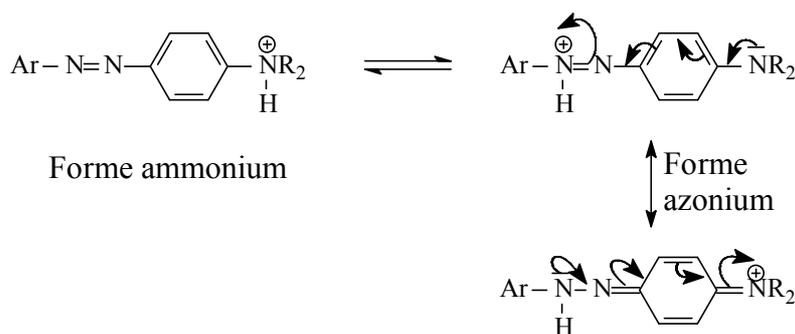
L'introduction d'un groupe hydroxy en ortho ou en para de la fonction azoïque crée la possibilité de tautomérie azophénol-quinonehydrazone, étudiée par voie spectroscopique :



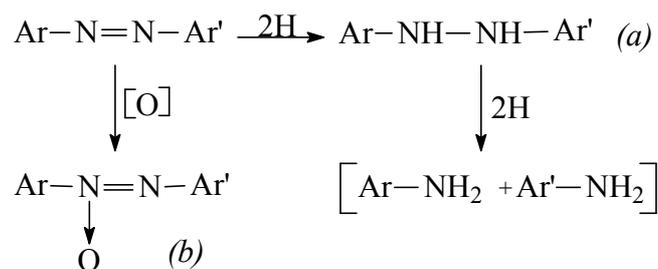
Par ailleurs, dissous dans les acides forts, les cis et trans azobenzènes sont protonés avec formation d'acides conjugués de conformations différentes :



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



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



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

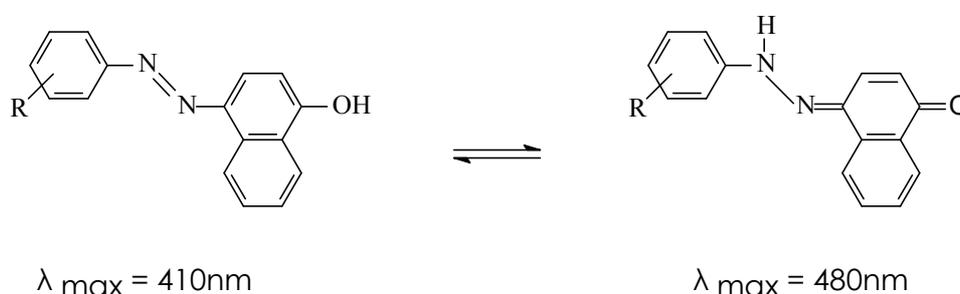
8. Principales propriétés

Tautomérie:

Les colorants azoïques peuvent théoriquement subir le phénomène de tautomérie de type : - azo/hydrazone pour des structures hydroxyazo; - azo/imino pour les colorants aminoazo ; - azonium/ammonium dans le cas de protonation de colorants azoïques. ^[38]

La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et Collaborateurs. ^[39]

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 $\text{R} = \text{H}$ et l'hydrazone avec $\text{R} = \text{H}$. 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 :



[38]: P.F. Gordon and P. Gregory, « *Organic Chemistry in Colour* », 1983, Springer-Verlag, Berlin, pp.96-115

[39]: T. Zincke and H. Binderwald, *Chem. Ber.*, 1884, 17, 3026.

$$\epsilon_{\max} = 20000$$

$$\epsilon_{\max} = 40000$$

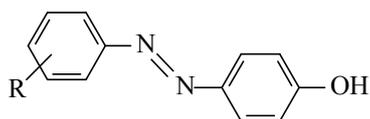
Jaune

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 toxicologiques, et une puissance tinctoriale variable.

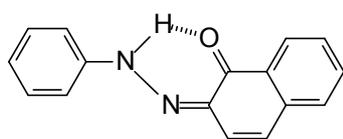
Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux doivent exister sous la forme tautomère la plus abondante qui est généralement la forme hydrazone.

Les colorants hydroxyazo présentent des coexistences de proportions de tautomères d'azo et d'hydrazone, variables en fonction du milieu ; alors les colorants d'azophénol existent presque totalement sous la forme azoïque, excepté quelques cas spéciaux.^[40]

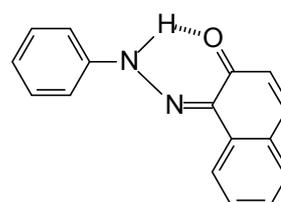


Les énergies des formes azo et hydrazone des colorants du 4-phénylazo-1-naphtol sont semblables, ainsi les deux formes sont présentes. Les proportions relatives des tautomères sont souvent influencées par le solvant et les résidus substituants.

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.



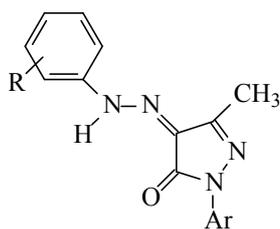
(a)



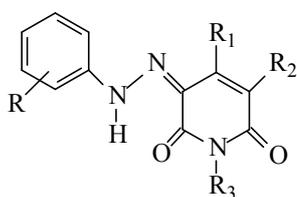
(b)

[40] : P.F. Gordon and P. Gregory, « *Organic Chemistry in Colour* », 1983, Springer-Verlag, Berlin, pp.104-108.

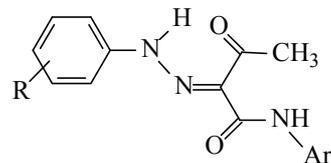
Les classes importantes des colorants qui existent totalement sous la forme hydrazone sont les azopyrazolones (c), les azopyridones (d), et les azoacetoacetanilides (e).



(c)

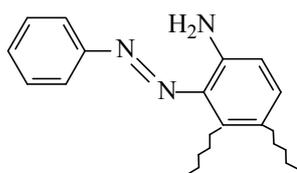


(d)

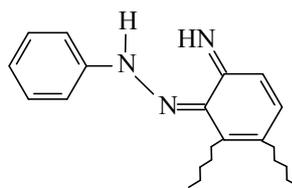


(e)

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

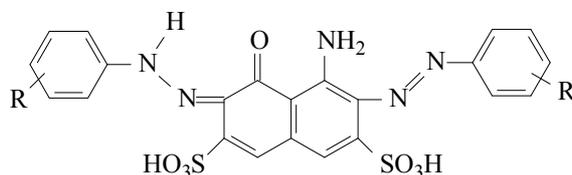


Azo

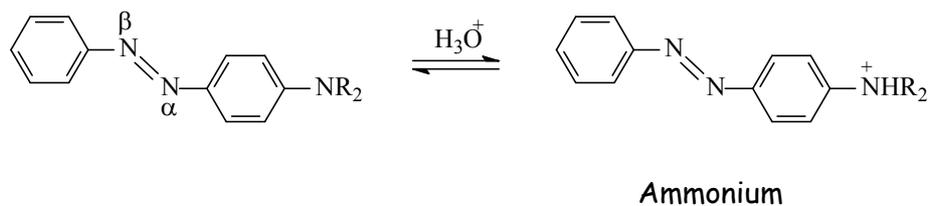


Imino (instable)

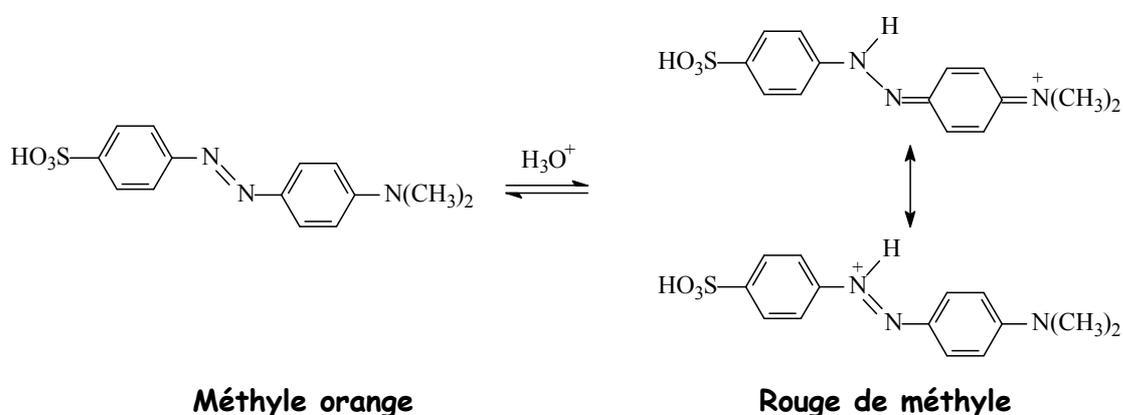
Pour les colorants de diazoïque dérivés des aminonaphtols, on observe une dualité telle que l'un des groupes se présente sous forme azo alors que l'autre prend la forme hydrazo :



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



La protonation peut aussi se produire sur l'atome d'azote β du groupe azoïque pour donner un tautomère azonium stabilisé par résonance ; ainsi le méthyle orange sous forme azonium est plus lumineux, soit plus bathochromique et plus 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.



9. Colorants azoïques à usage pharmaceutique et alimentaire :

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

L'emploi de colorants est réglementé pour éliminer ceux qui pourraient être dangereux pour la santé humaine. Signalons que cette réglementation varie beaucoup d'un pays à l'autre et que des colorants autorisés dans certains pays sont rigoureusement interdits dans d'autres.

La communauté européenne économique a élaboré une liste de colorants naturels et de synthèse autorisés en alimentation. Notons, par ailleurs, que des critères de toxicité due à la structure chimique des colorants doivent être pris en considération de manière à ce que certains produits de dégradation dans l'organisme humain ne présentent de danger en quoi que ce soit. Ainsi, par exemple, les colorants azoïques alimentaires devront contenir de préférence des groupements sulfoniques à la fois sur le sel de diazonium et sur le copulant afin d'éviter

qu'un des produits de réduction formée dans le corps humain ne soit une amine aromatique non sulfonée et de ce fait difficilement éliminable à cause de sa solubilité dans les graisses.

Actuellement, en Europe, une quinzaine de colorants synthétiques (à côté de 21 colorants naturels et six colorants minéraux) sont admis dans les produits alimentaires et les médicaments. La purification et l'analyse physico-chimique de ces colorants est particulièrement décrite par j,-G.Kiger,j,-L, Kiger et F.Pellerin. ^[41]

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

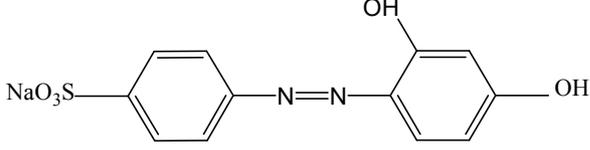
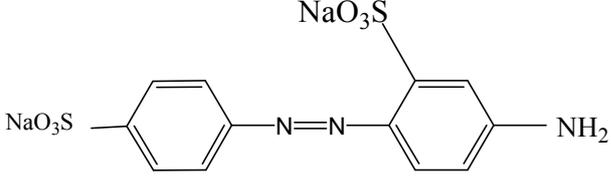
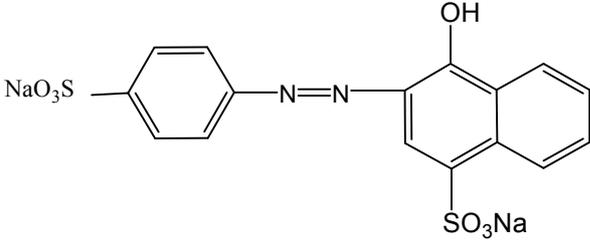
- un autre-quinonique (Alizarine, rouge) ;
- un indigoïde (indigotine, bleu) ;
- un dérivé de l'indanthrone (bleu Solanthène) ;
- un dérivé du triphénylméthane (bleu Patenté) ;
- un dérivé du xanthène iodé (Erythrosine, rouge) ;
- un dérivé de la quinoléine (jaune de quinoléine).

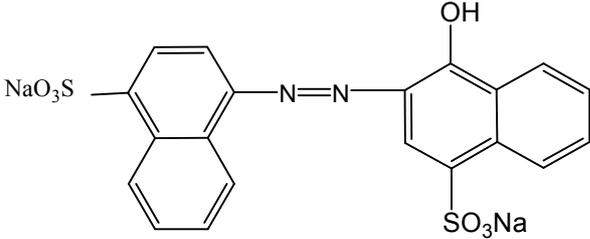
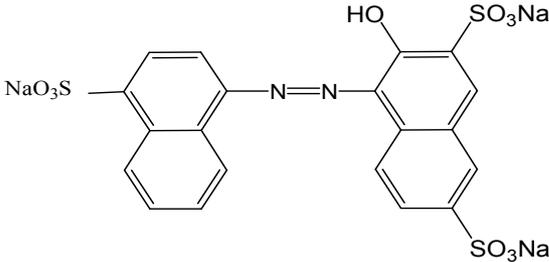
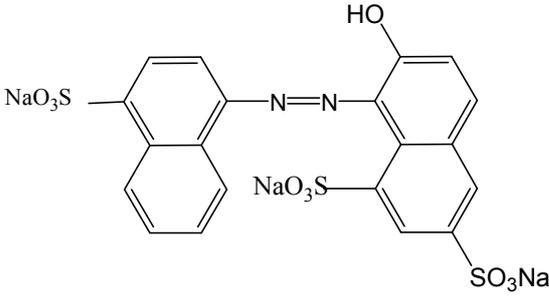
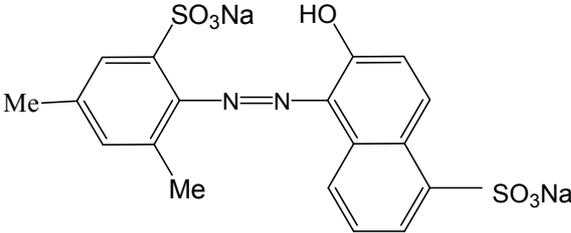
- Quelques structures chimiques de composants azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique

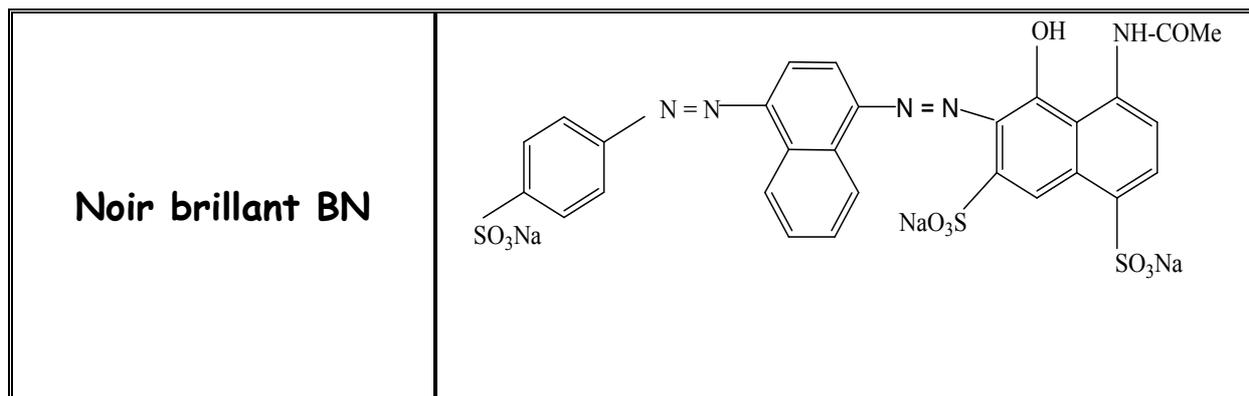
Les colorants les plus importants tant par leur nombre (8) que par la fréquence de leur emploi appartiennent à la famille mono azoïque. Il s'agit de sels alcalins de colorants acides à fonction sulfonées et solubles dans l'eau. Le dernier colorant de cette famille également soluble dans l'eau est un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

[41]: j.A. Ghautiere, j.G. Kiger, j.L. Kiger et F. Pellerin, "les colorants naturels et de synthèse à usage pharmaceutique et alimentaire". Mise au point de chimie analytique, Paris Masson, 1964.

Colorants azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique

<p>Crysoïne S (ou jaune de résorcine)</p>	
<p>Jaune solide (ou jaune acide R)</p>	
<p>Tartazine (ou jaune tartrique)</p>	<p>(p.sulfophényl)-2-hydroxy-5-pyrazolcarboxylique-3.</p>
<p>Jaune orangé S (ou jaune soleil)</p>	

<p>Azorubine (ou <i>Carmoisine</i> ou encore <i>Nacarat, rouge</i>)</p>	
<p>Amarante (ou <i>Bordeaux S</i>)</p>	
<p>Coccine nouvelle (ou <i>rouge cochenille A</i>)</p>	
<p>Ecarlate GN</p>	



10. Conclusion :

La conclusion tirée de cette partie consiste à dire que les structures organiques chromogènes constituent un domaine d'investigation et d'intérêt stratégiques étant donné les multiples applications agro-sanito-industrielles potentielles possibles. ^{[42]-[43]}

A l'inverse des médicaments, les substances tinctoriales commerciales ne sont généralement pas des produits chimiques purs et leur constitution n'est souvent pas divulguée par les fabricants qui d'ailleurs ne la connaissent pas toujours. Leurs appellations sont des noms généralement triviaux et parfois même de fantaisie et constituent souvent des marques déposées et protégées ne donnant aucune indication sur la structure mais caractérisant la nuance et la technique d'application. Des lettres attirent l'attention sur une nuance (**R** : rouge ; **2R** : plus rouge ...) ou une qualité (**L** : résiste à la lumière).

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

[42]: A.M.Z. Slawin, M. Wainwright and J. D. Wollins, *J.Chem.Dalton Trans.*, N°4, 2002, pp. 513 – 519.

[43]: A. Townshend : « *Encyclopedia of Analytical Sciences* », Academic Press Inc., NewYork, 1995, pp. 794 – 803.

Le contenu de la partie suivante s'articule principalement autour des points suivants :

- La Synthèse et propriétés d'azo structures chromogènes
- La Séparation de quelques composés azoïques copulé avec le α -Naphтол on utilisant la méthode de chromatographie sur colonne.
- Un essai de résolution d'une structure azoïque cristalline par diffraction RX.

CHAPITRE II

Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes

PREMIERE PARTIE

Expérimentale

1. Introduction

L'objet de cette partie est la présentation de la synthèse de quelques colorants azoïques selon la méthode la plus courante, qui comporte la diazotation d'une amine aromatique primaire et la copulation du sel de diazonium obtenu sur les substrats ci-dessous :

Composés	Formule	M g/mol	P _f °C	Densité
β-Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144.18	122-123	/
α- Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144.18	93-95	/
Aniline	C ₆ H ₇ N	93	-6	1.14
2-Chloroaniline	C ₆ H ₆ NCI	127	-2 - -1	1.210
3-Chloroaniline	C ₆ H ₆ NCI	127.89	-2 - -1	1.22
2- Amino thiophenol	C ₆ H ₇ NS	125.19	23-26	1.170
2,5Dimethoxyaniline	C ₈ H ₁₁ NO ₂	153,18	/	/
Amino 4-benzene sulfonamide	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	172	/	/

Pour synthétiser nos produits, les substrats utilisés sont des matières commerciales purifiées, tandis que l'aniline distillée a été utilisée comme générateur d'ion diazonium. [44]

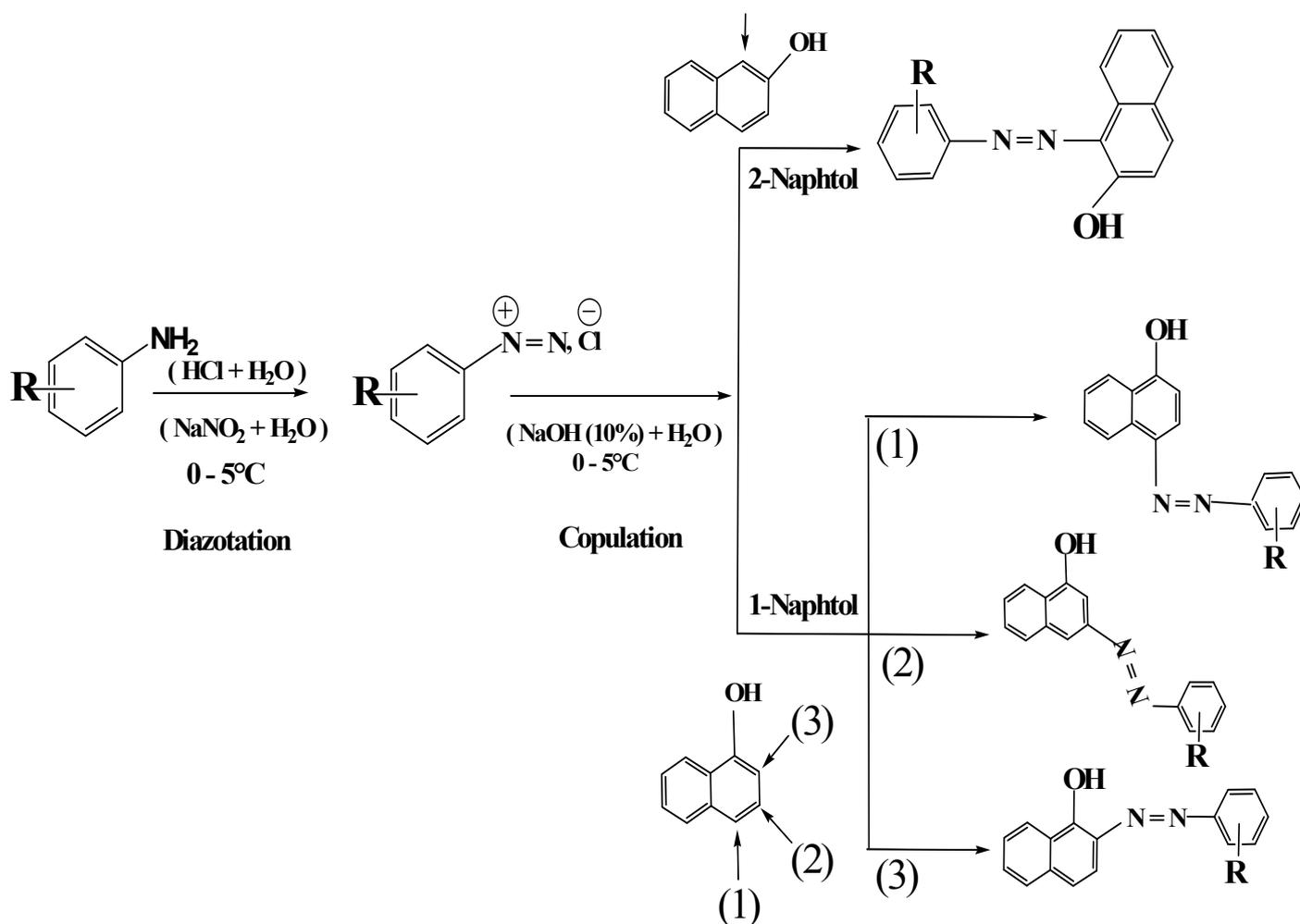
[44] : M. Ravaille, « Chimie Générale », 1968, Ed., Baillièrre, Paris.

2. Schéma réactionnel global de préparation

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

La réaction de copulation du sel de diazonium a été effectuée sur le naphthol et ses dérivés. ^[45]

Schéma réactionnel



[45]. K.L. Williamson, Macroscale and Microscale, « *Synthesis of the dye Sudan I: addition of benzene diazonium ion to 2-naphthol* ». 1994, 2nd Ed., From Organic Experiments, Houghton Mifflin, Boston Revised 3/21/01.

3. Protocole opératoire

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

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

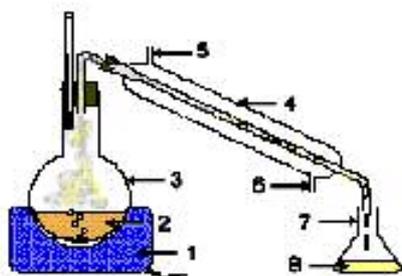
Les produits résultants sont filtrés sous vide et lavés avec l'eau glacée puis laissés sécher à l'air libre pendant une nuit ou plus ^[46].

Ils sont ensuite recristallisés.

[46] : M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », 1976, P.U.F.

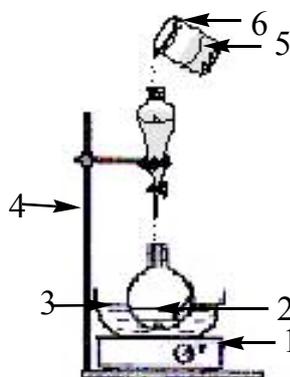
4. Schéma de la synthèse

Distillation



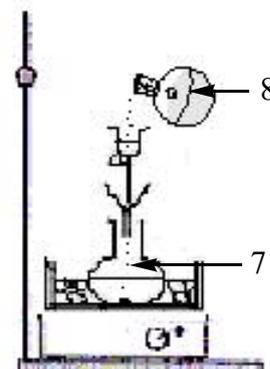
- 1- Chauffe-Ballon. 2- Liquide à distiller
3- Ballon. 4- Réfrigérant. 5- Sortie d'eau tiède
6- Arrivée d'eau froide. 7- erlenmeyer. 8- Distillat

Diazotation



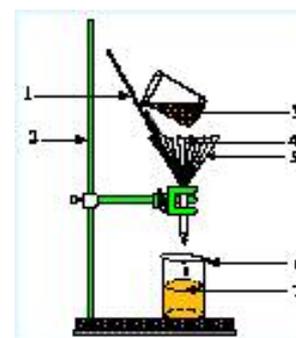
- 1- Plaque Chauffante. 2-Solution($\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}+$ l'amine aromatique)
3- Glace. 4- potence. 5- Solution($\text{NaNO}_2+\text{H}_2\text{O}$). 6- Becher.
7-copulant(1-Naphtol,2-Naphtol + NaOH [10%] $+\text{H}_2\text{O}$).
8-solution sel de diazonium

Copulation



Recristallisation

Filtration



- 1- Baguette de verre. 2- potence
3-Liquide à filtrer. 4-Papier filtre
5- Entonnoir. 6- Becher. 7-Filtrat

5. Recristallisation [47]

5.1. Le but d'une recristallisation

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

5.2. Etapas d'une recristallisation

5.2.a. Choix du solvant

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

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

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

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

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

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

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

[47] : Mr et Mme BOUMOUD : travaux pratiques de chimie 3 (deuxième année LMD, Opérations Unitaires en synthèse organique) Département de Chimie . 2008-2009.

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

5.2.b. Refroidissement et Cristallisation

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

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

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

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

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

5.2.C. Solvants de recristallisation utilisés dans ce travail [48]

Nom du solvant	Formule	Température d'ébullition °C	Caractéristiques
Méthanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	65	Inflammable, polaire
Ethanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	78	Inflammable, polaire
Acétone	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	56	Inflammable, polaire aprotique
Tétrahydrofurane (THF)	$\text{/ -CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-/}$	66	polaire aprotique

[48] : Solvant - Wikipédia.mht

trichlorométhane (Chloroforme)	CH-Cl_3	61	Vapeur toxique, apolaire
n-Heptane	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ CH_3	98	Inflammable liquide incolore, volatile, d'odeur caractéristique. ¹
Pentane	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ $\text{CH}_2\text{-CH}_3$	36	Liquide incolore, Inflammable,

6. Les analyses spectroscopiques

- 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 (CDCl_3) à dilution infinie à hauts 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...

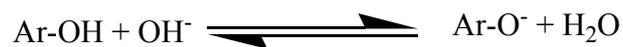
Les points de fusion ont été mesurés au banc Kofler.

7. Résultats, spectrométriques et interprétation

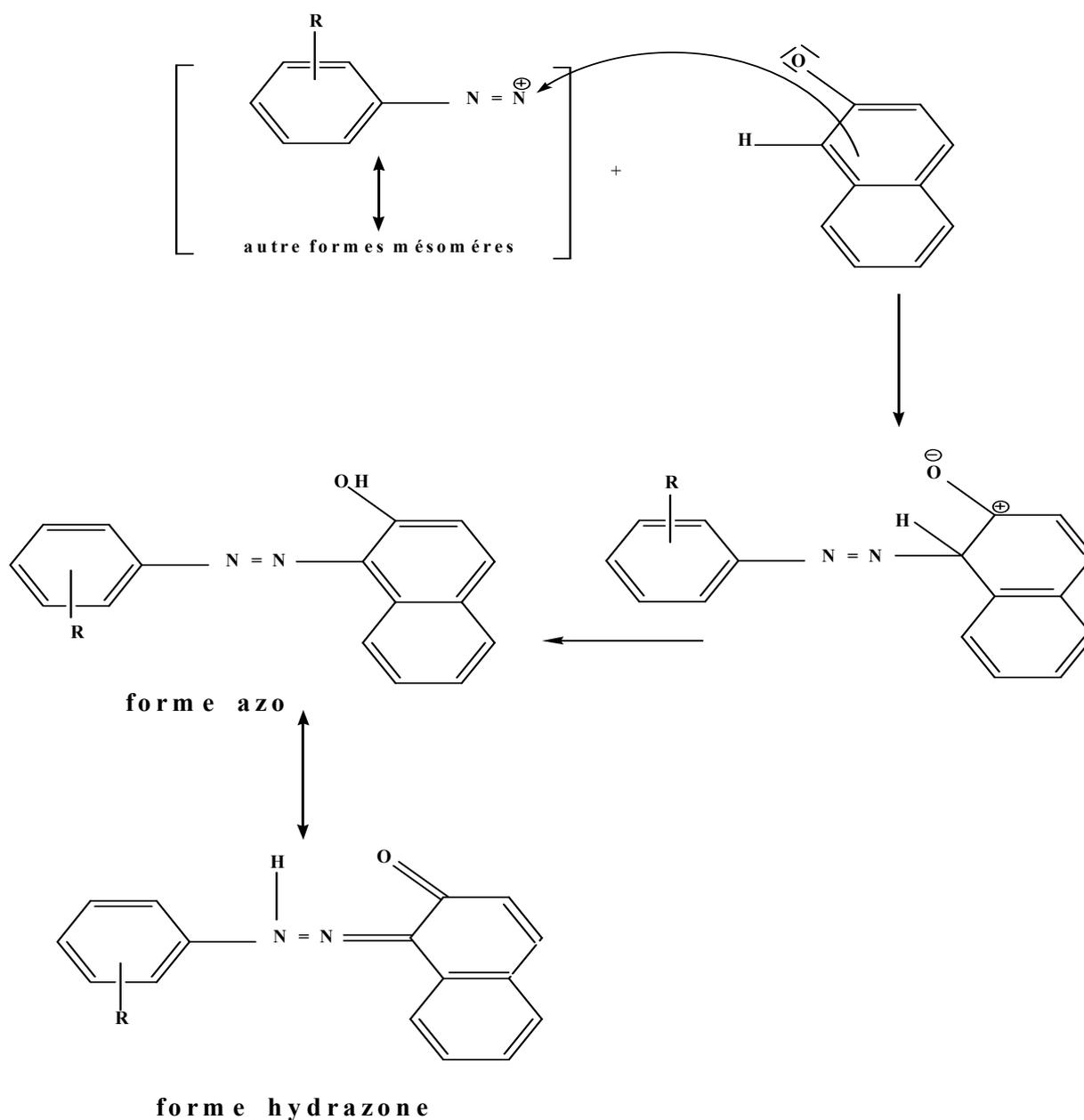
7.1. Composés synthétisés avec le 2-naphtol [49]

En milieu faiblement basique, l'équilibre :

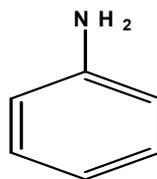
[49] : C. Ouahes, « Chimie Organique », 1988, O.P.U, p. 296.



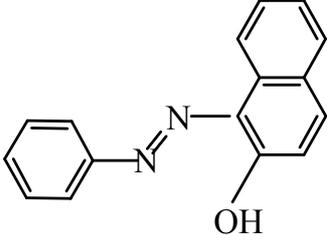
est déplacé vers la formation d'une grande proportion d'ion naphtolate Ar-O^- . Le groupe $-\text{O}^-$ est plus activant que le groupe $-\text{OH}$, car ses formes mésomères consistent en une délocalisation de la charge moins sur les deux noyaux, plus importante que celle d'un doublet réactionnel de substitution électrophile

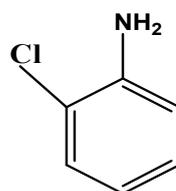


7.1. a. Résultats

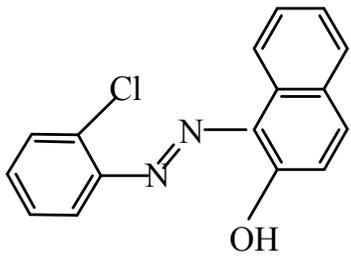


-1- l'aniline

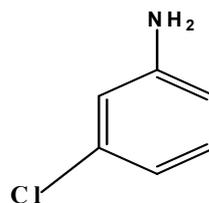
<p>Structure détaillée et Notation du composé obtenu</p>	 <p>STRUC-AZO- -1- 1-phénylazo-2-naphtol ($C_{16}H_{12}N_2O$) Orange rougeâtre profond</p>
<p>Point de fusion °C</p>	<p>125</p>
<p>Rendement %</p>	<p>81.19</p>



-2- 2-Chloroaniline

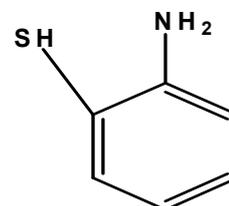
<p>Structure détaillée et Notation du composé obtenu</p>	 <p>STRUC-AZO-2₁- 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol ($C_{16}H_{11}N_2OCl$) Orange rougeâtre</p>
<p>Point de fusion °C</p>	<p>128</p>
<p>Rendement %</p>	<p>67.46</p>

-3- 3-Chloroaniline



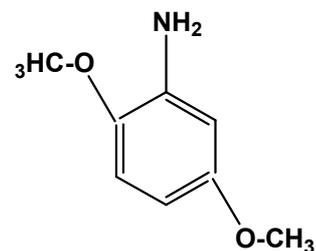
<p>Structure détaillée et Notation du composé obtenu</p>	<p>STRUC-AZO-3₁- 1-(3-chlorophénylazo)-2-naphtol (C₁₆H₁₁N₂OCl) Orange rougeâtre</p>
<p>Point de fusion °C</p>	<p>135</p>
<p>Rendement %</p>	<p>95.35</p>

-4- 2-Aminothiophenol



<p>Structure détaillée et Notation du composé obtenu</p>	<p>STRUC-AZO- -4₁- 1-(2-thiophénylazo)-2-naphtol (C₁₆H₁₂N₂OS) Orange rougeâtre</p>
<p>Point de fusion °C</p>	<p>106</p>

Rendement %	72.68
-------------	-------



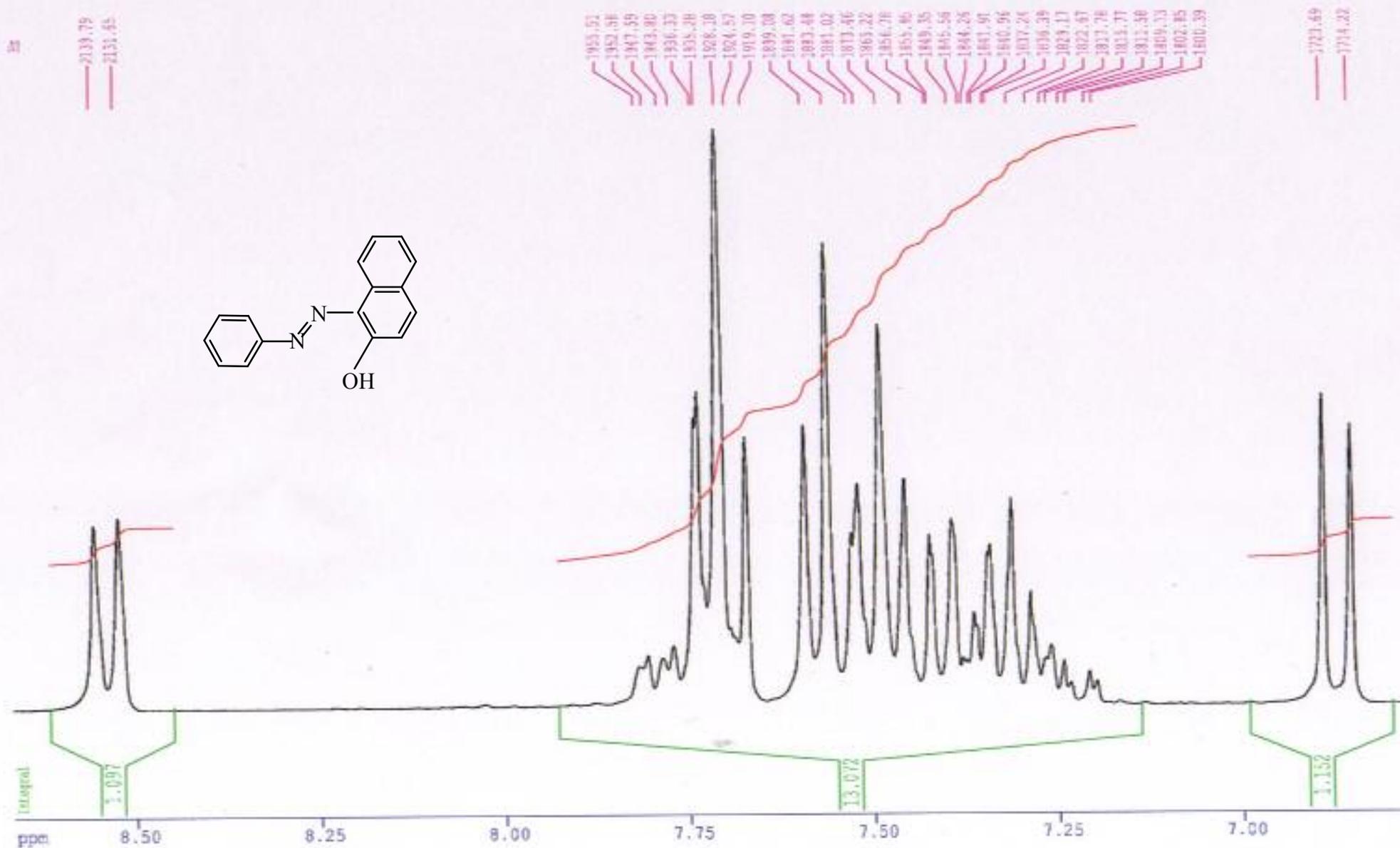
-5- 2,5-Dimethoxyaniline

<p>Structure détaillée</p> <p>et</p> <p>Notation du composé obtenu</p>	<p>STRUC-AZO-5₁-</p> <p>1-(2,5-dimethoxyphénylazo)-2-naphtol</p> <p>(C₁₈H₁₆N₂O₃) Brun rougeâtre moyen</p>
Point de fusion °C	155
Rendement %	99.11

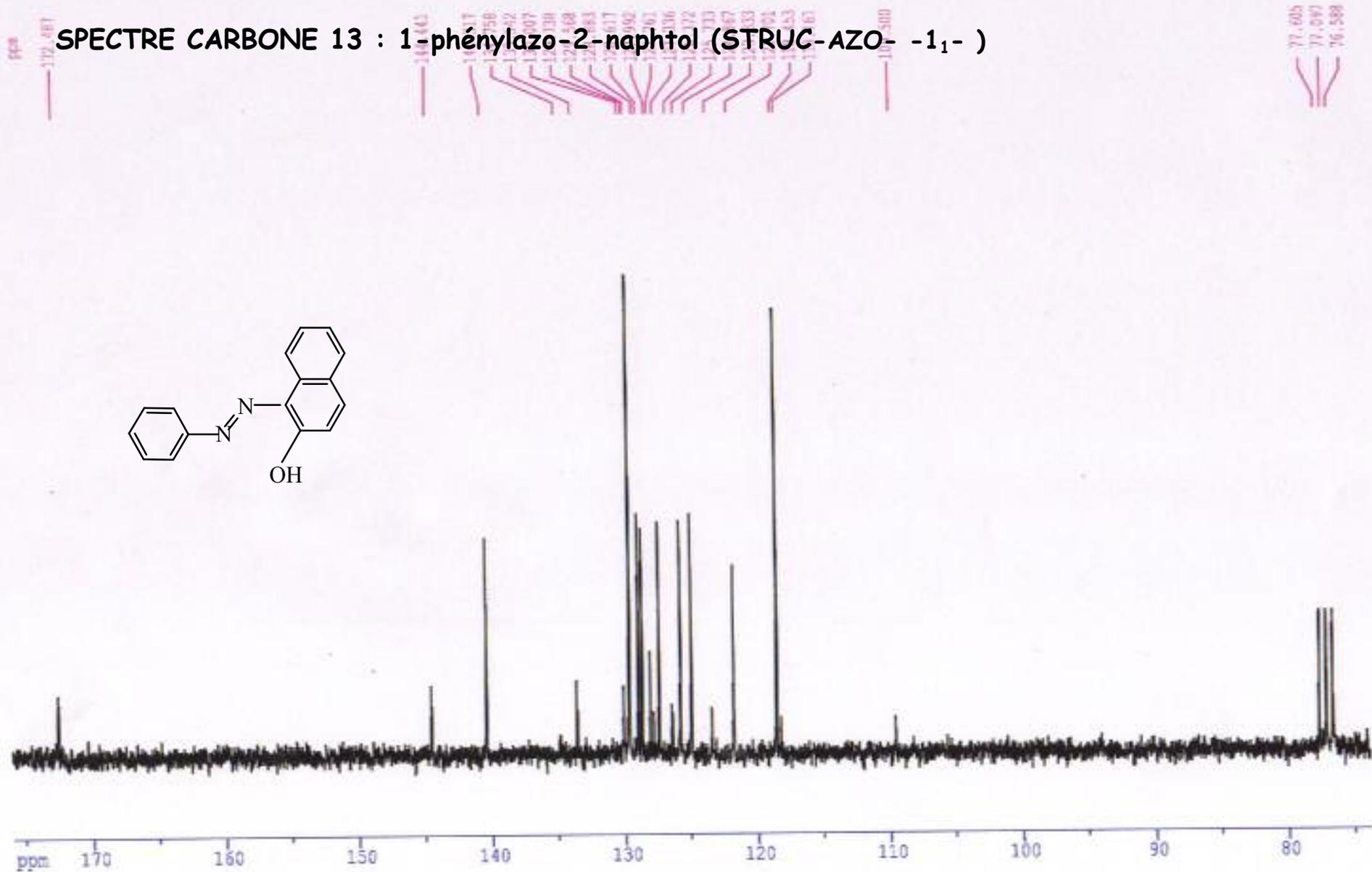
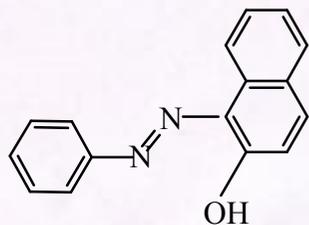
7.1.b. Spectres

- Spectres RMN

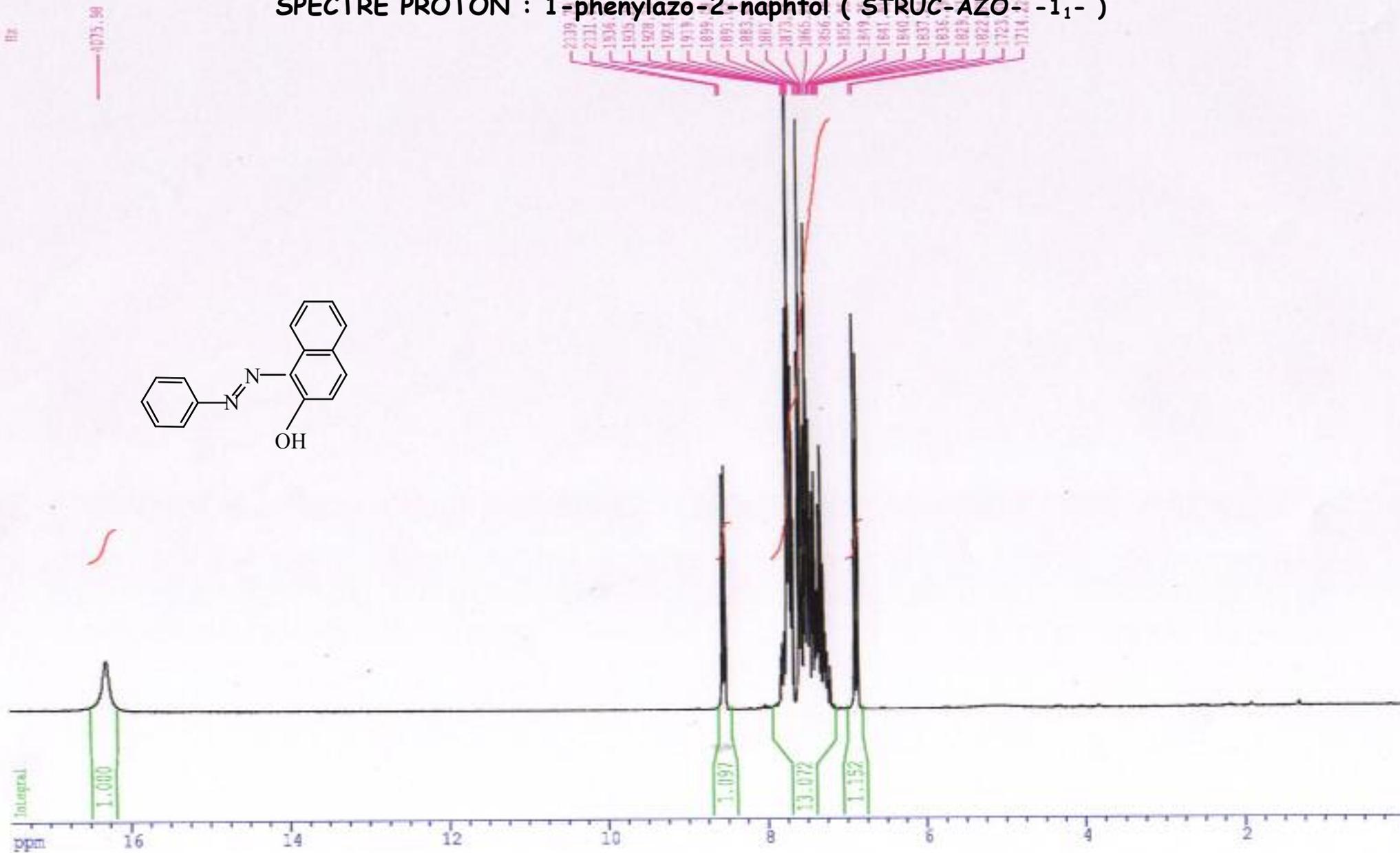
SPECTRE PROTON : 1-phénylazo-2-naphtol (STRUC-AZO- -1-)



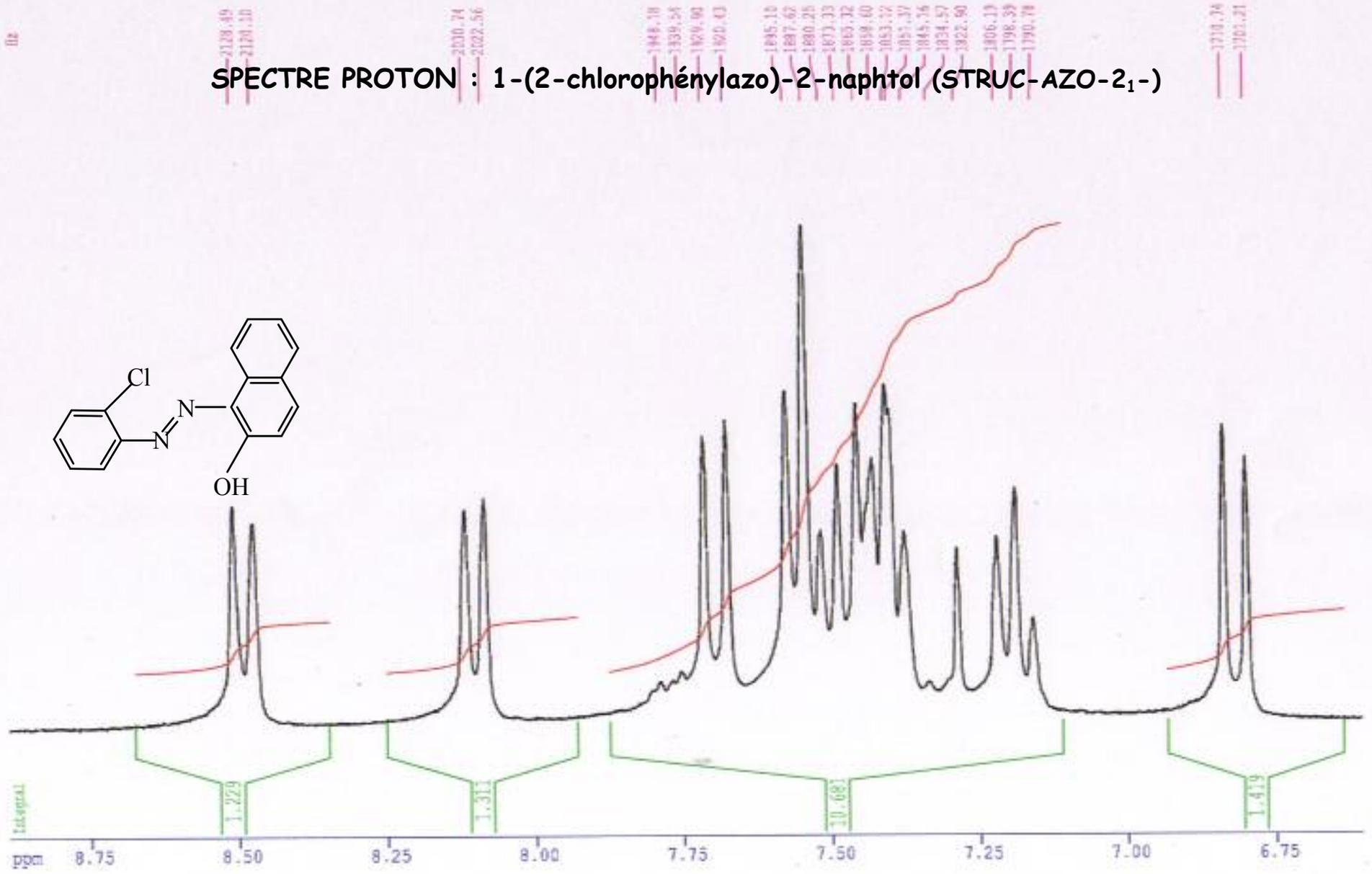
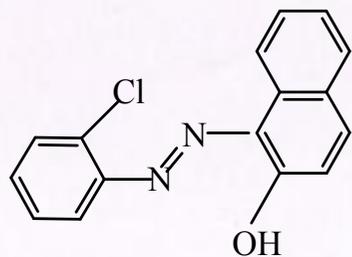
SPECTRE CARBONE 13 : 1-phénylazo-2-naphtol (STRUC-AZO- -1₁-)



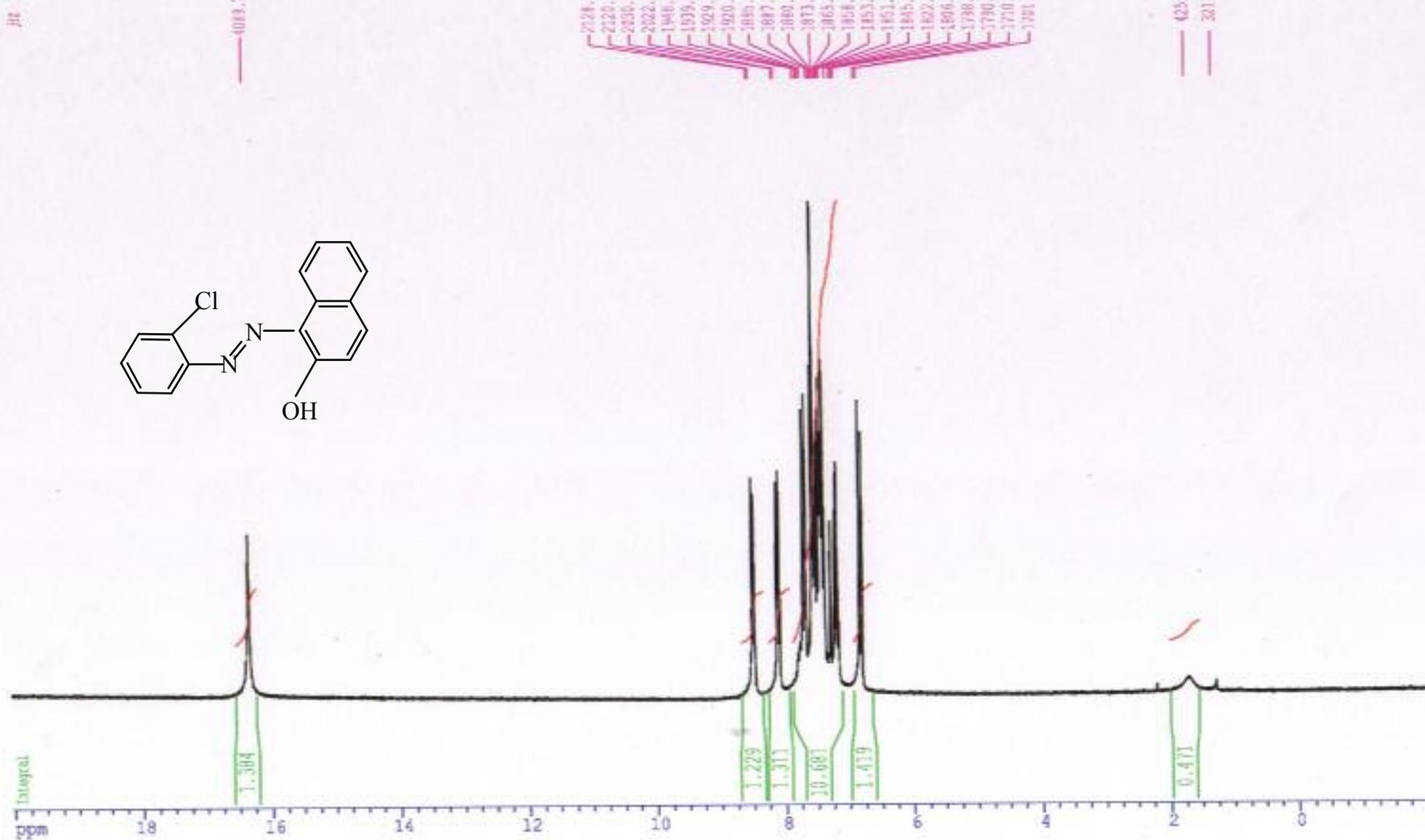
SPECTRE PROTON : 1-phénylazo-2-naphtol (STRUC-AZO--1-)



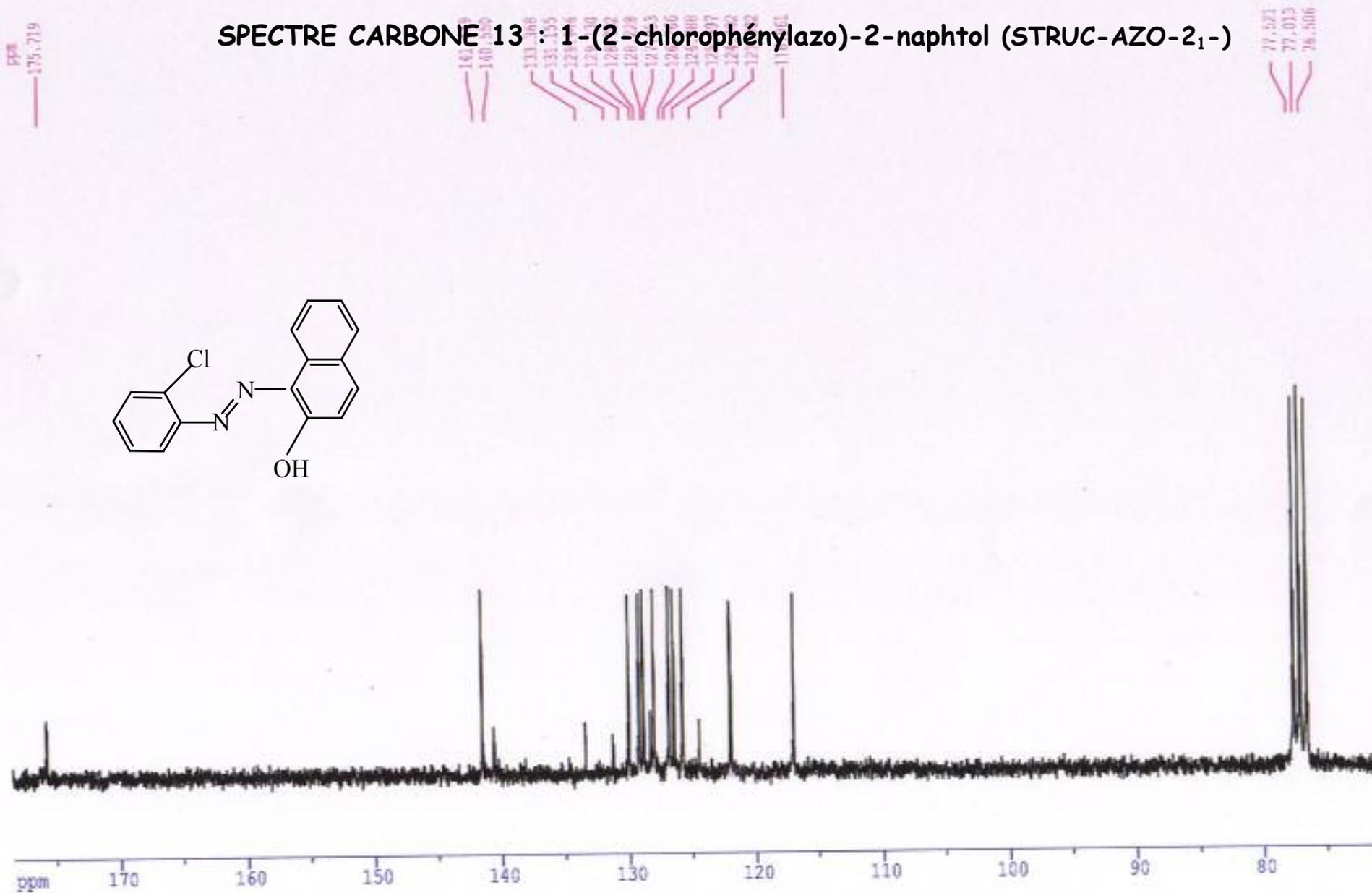
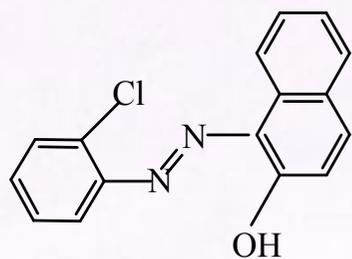
SPECTRE PROTON : 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-2₁-)



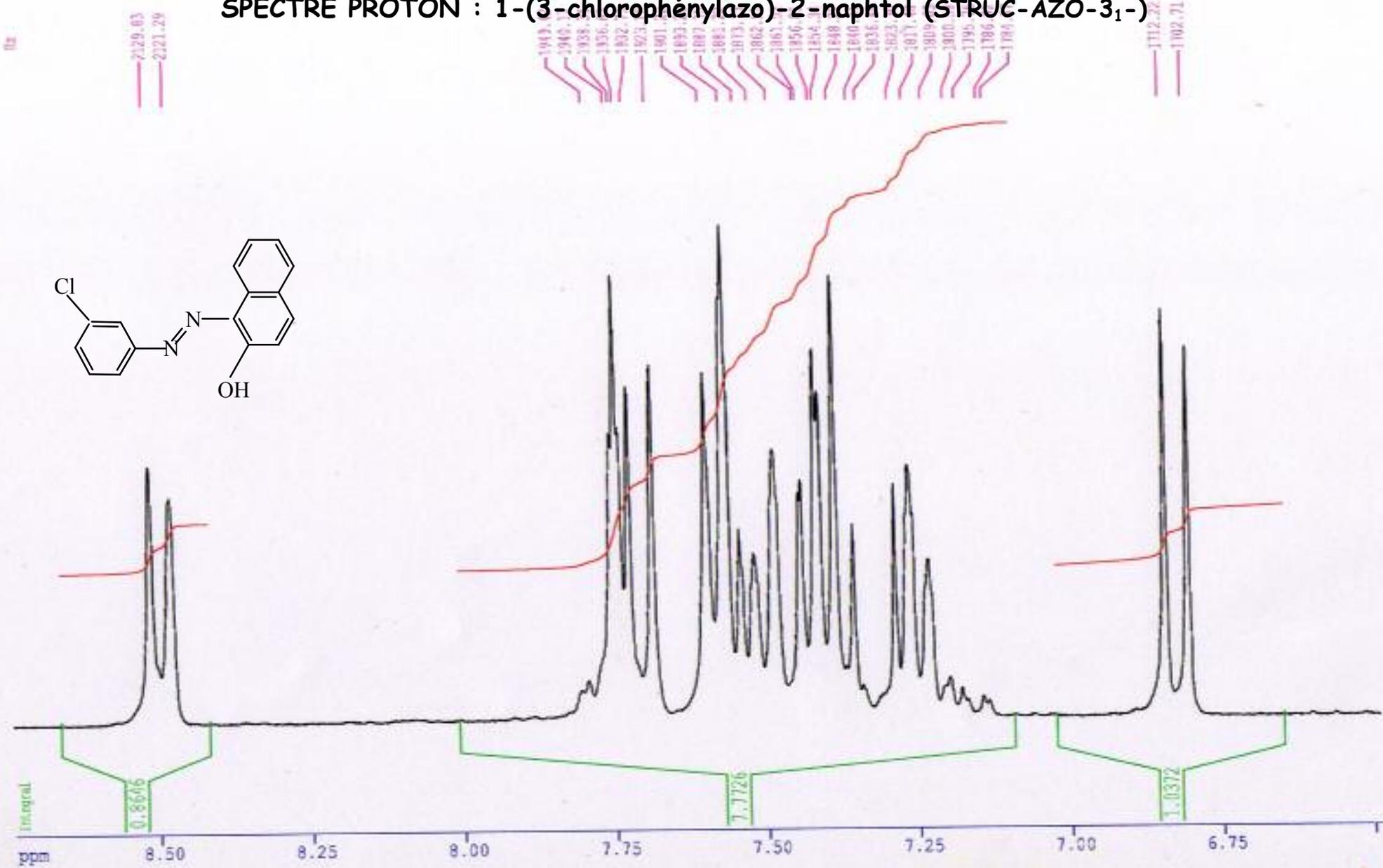
SPECTRE PROTON : 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-2₁-)



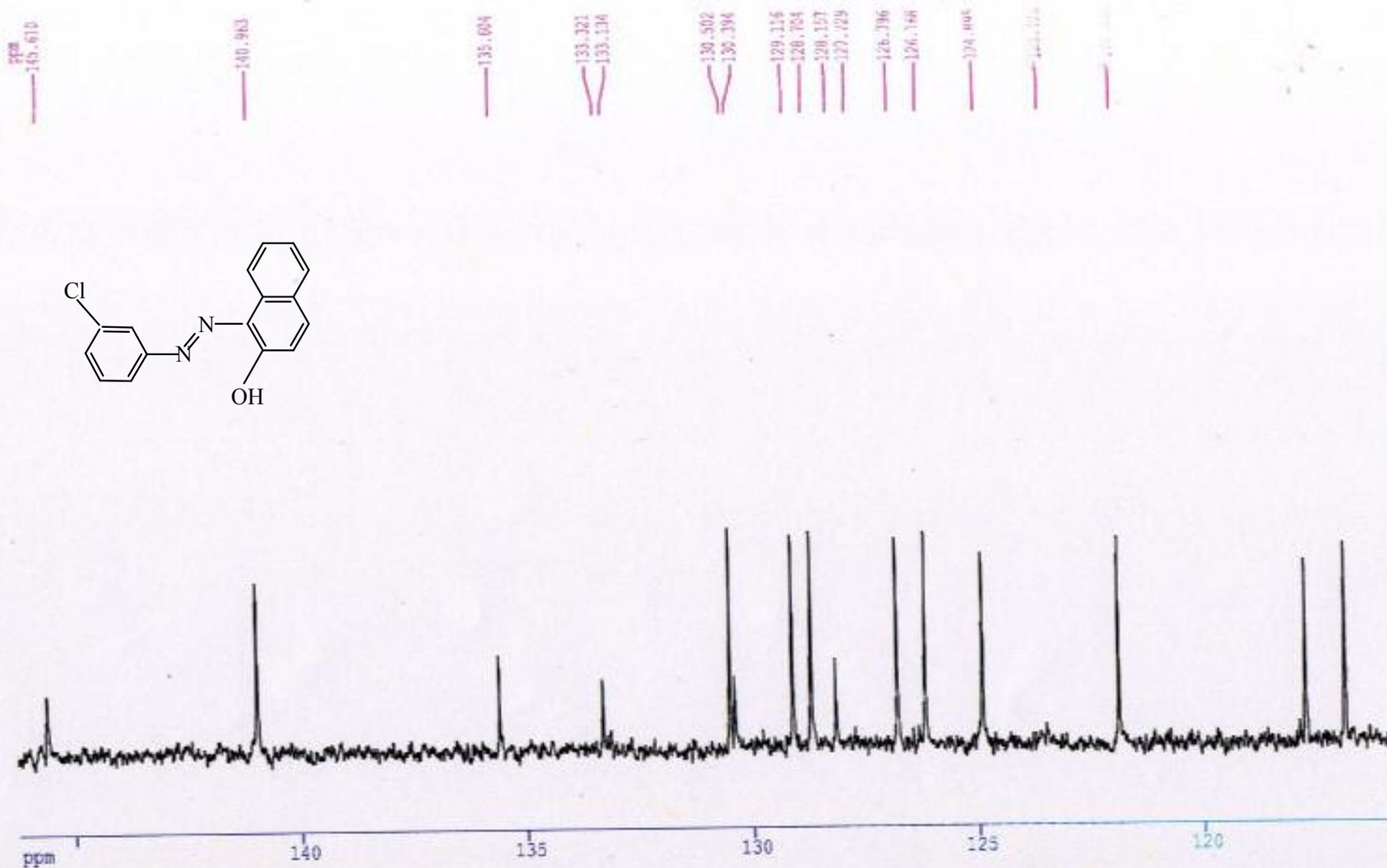
SPECTRE CARBONE 13 : 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-2₁-)



SPECTRE PROTON : 1-(3-chlorophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-3₁-)

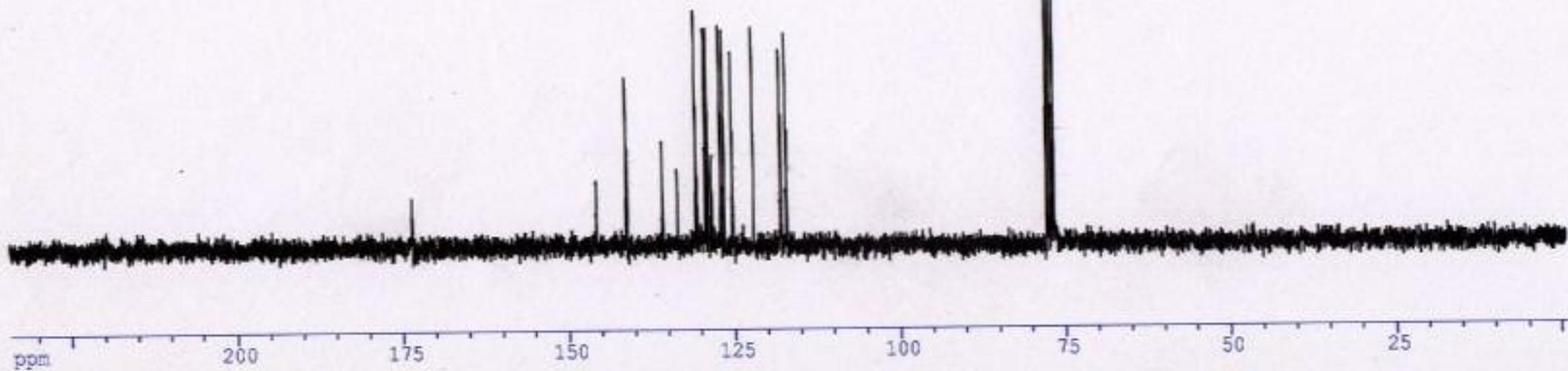
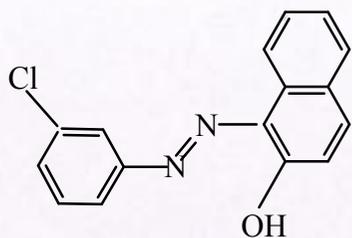


SPECTRE CARBONE 13 : 1-(3-chlorophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-3₁-)

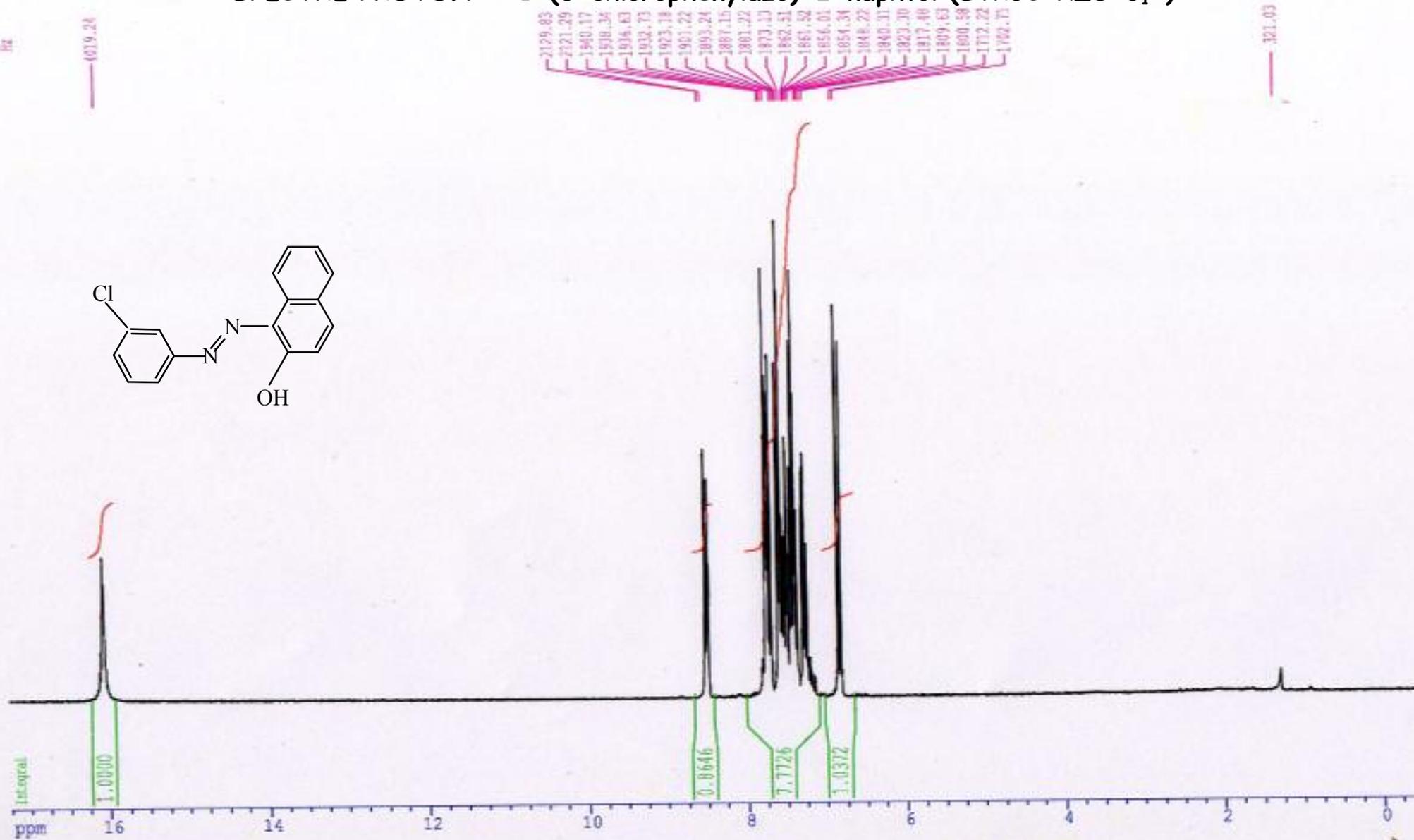


SPECTRE CARBONE 13 : 1-(3-chlorophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-3₁-)

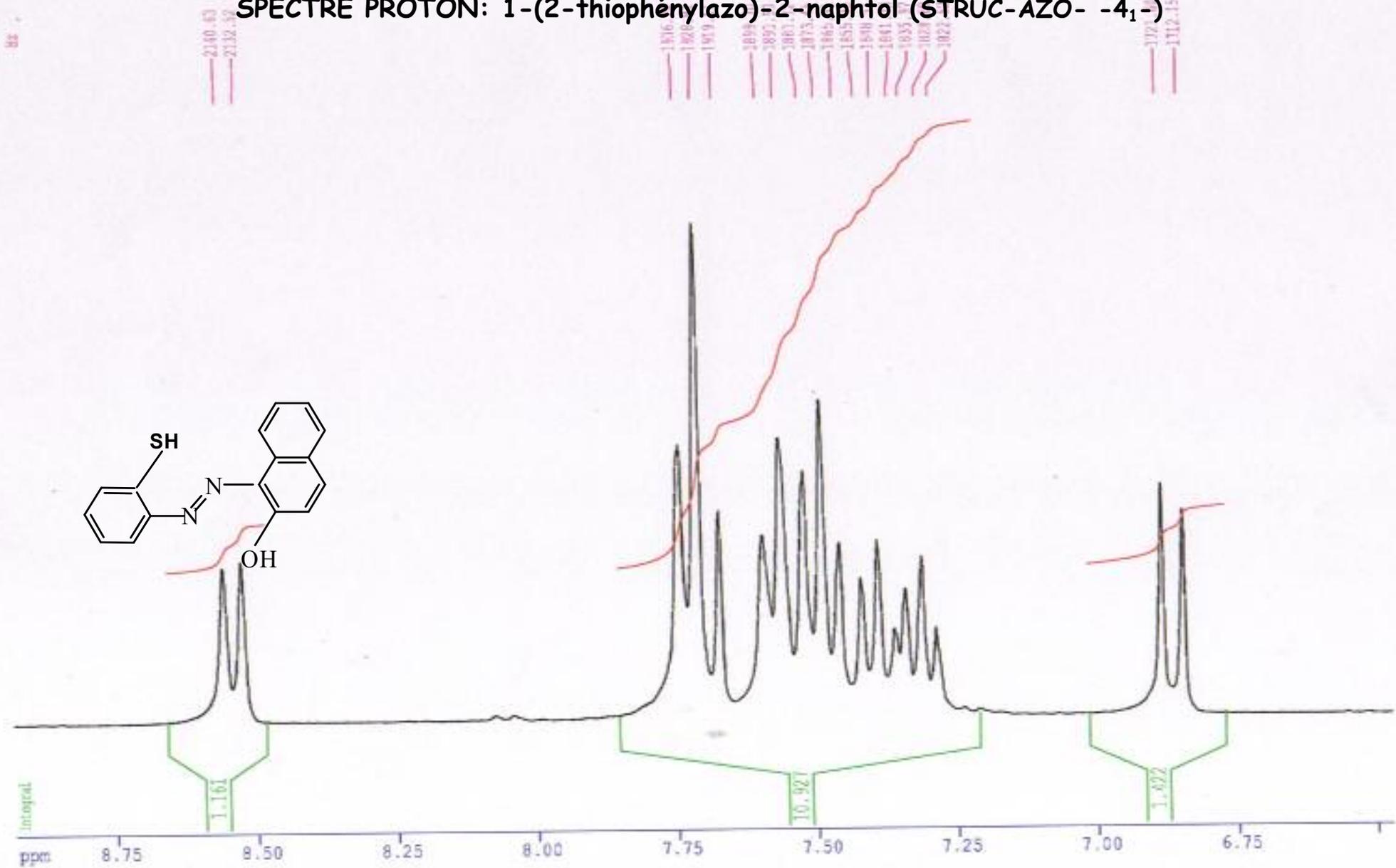
ppm



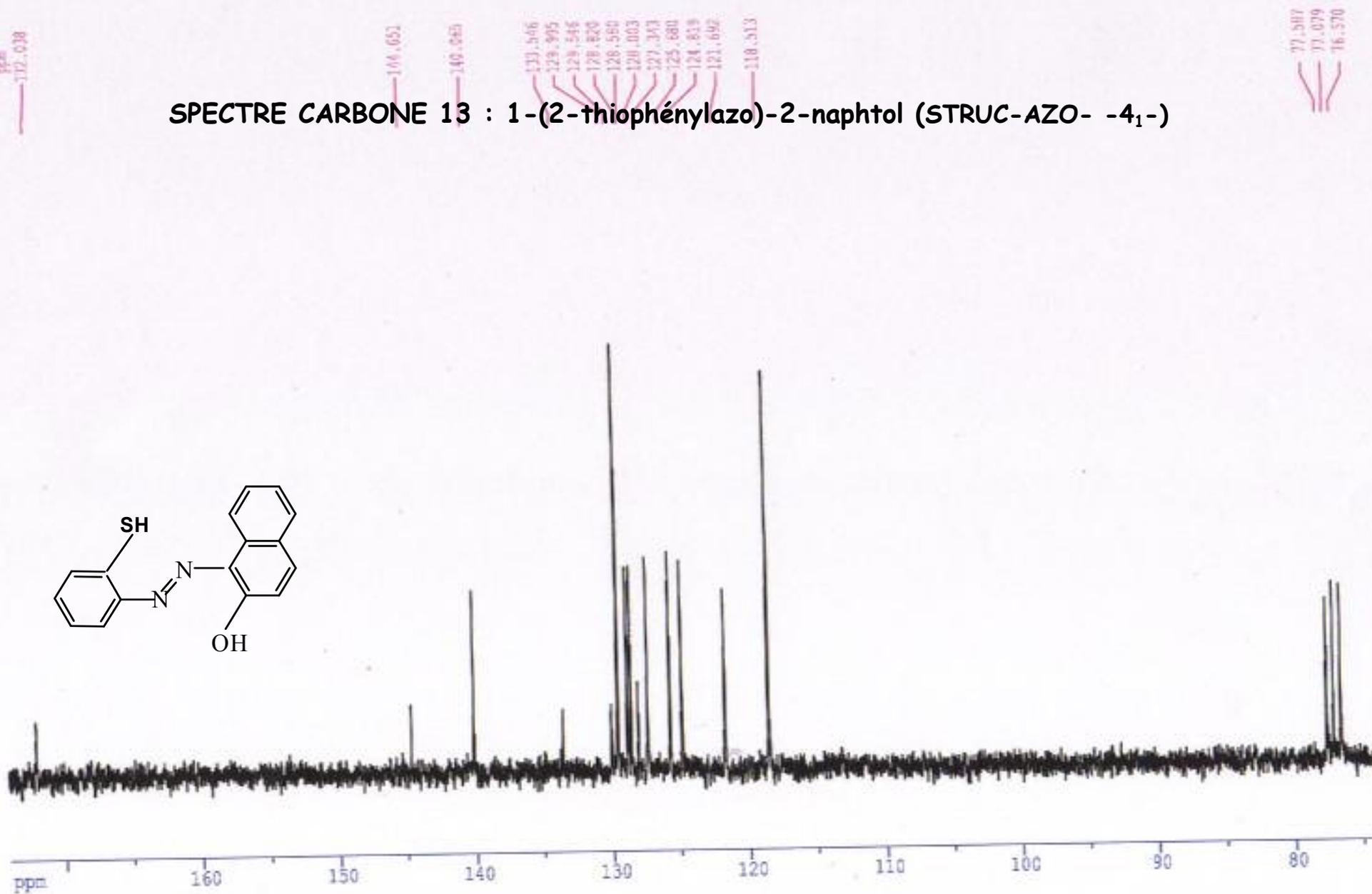
SPECTRE PROTON : 1-(3-chlorophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-3₁-)



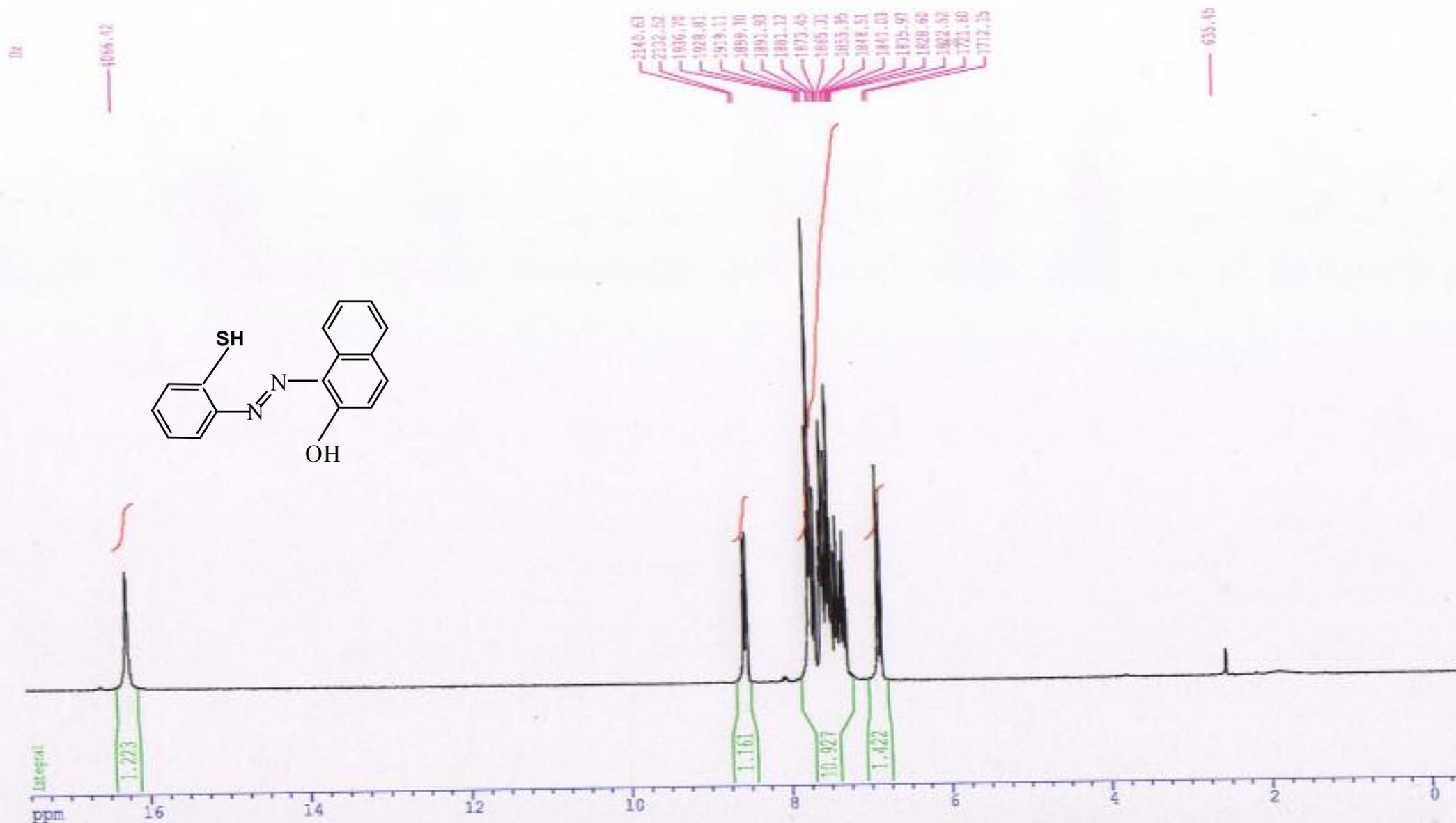
SPECTRE PROTON: 1-(2-thiophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO- -4₁-)



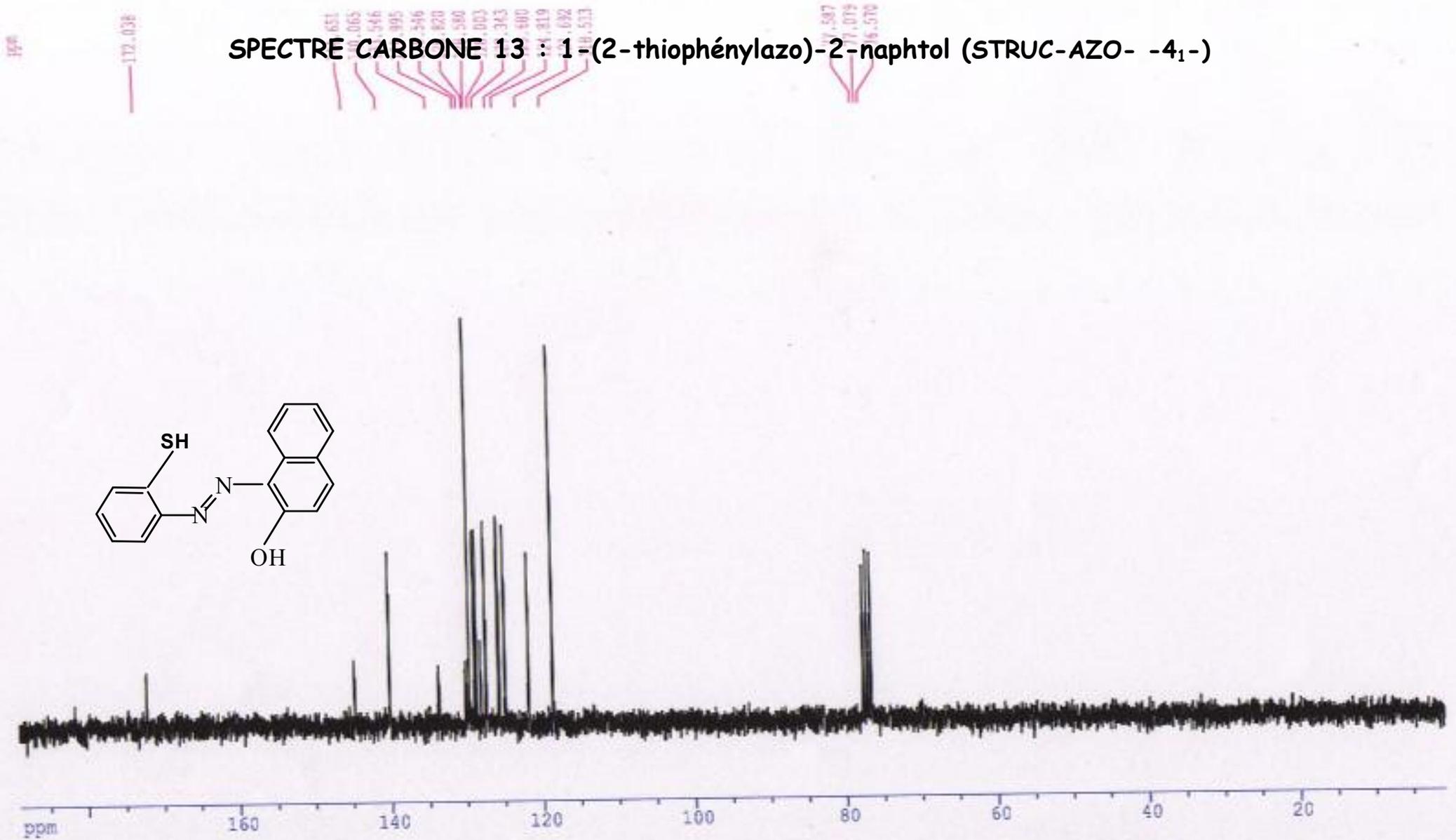
SPECTRE CARBONE 13 : 1-(2-thiophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO- -4₁-)

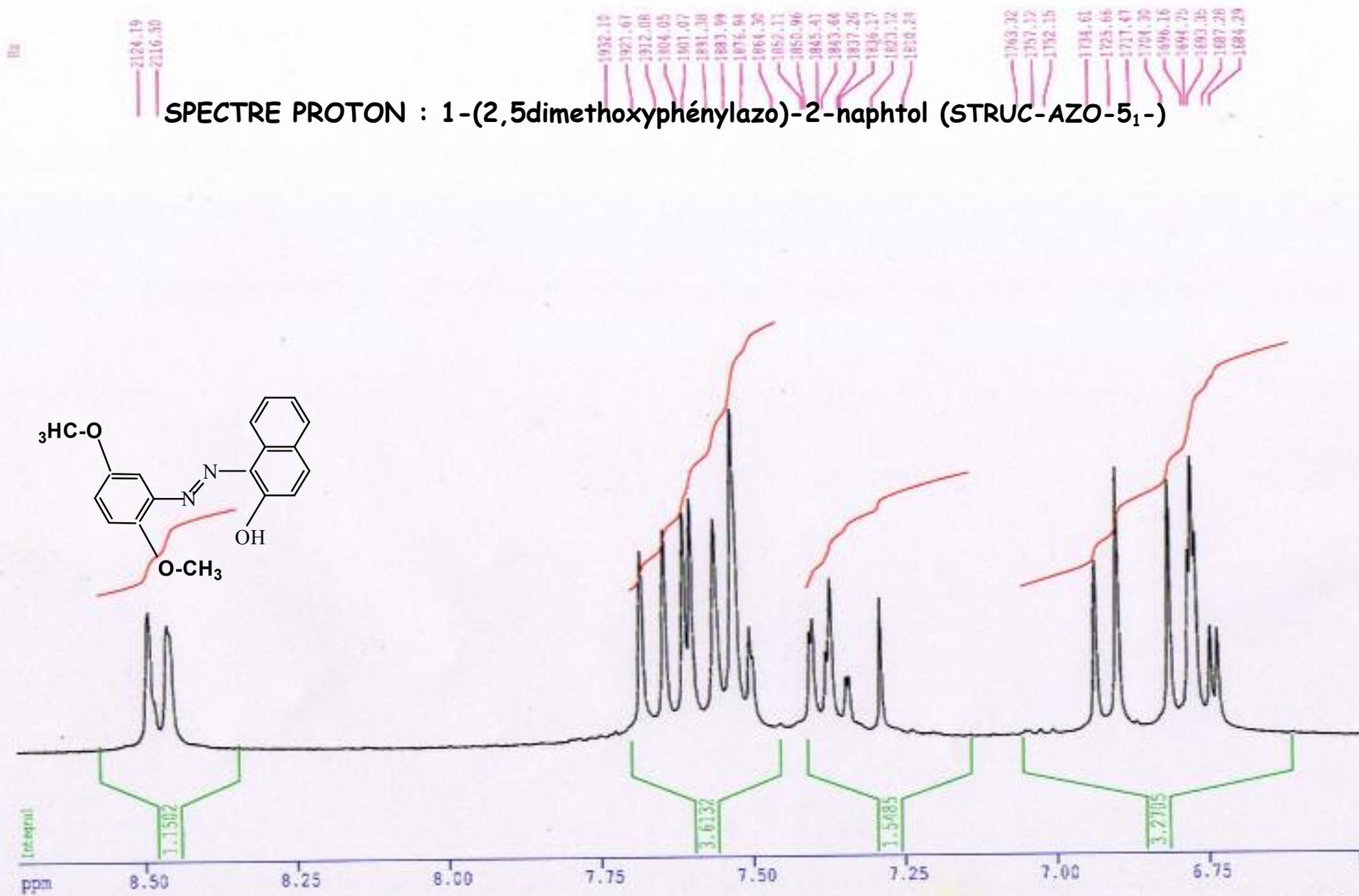


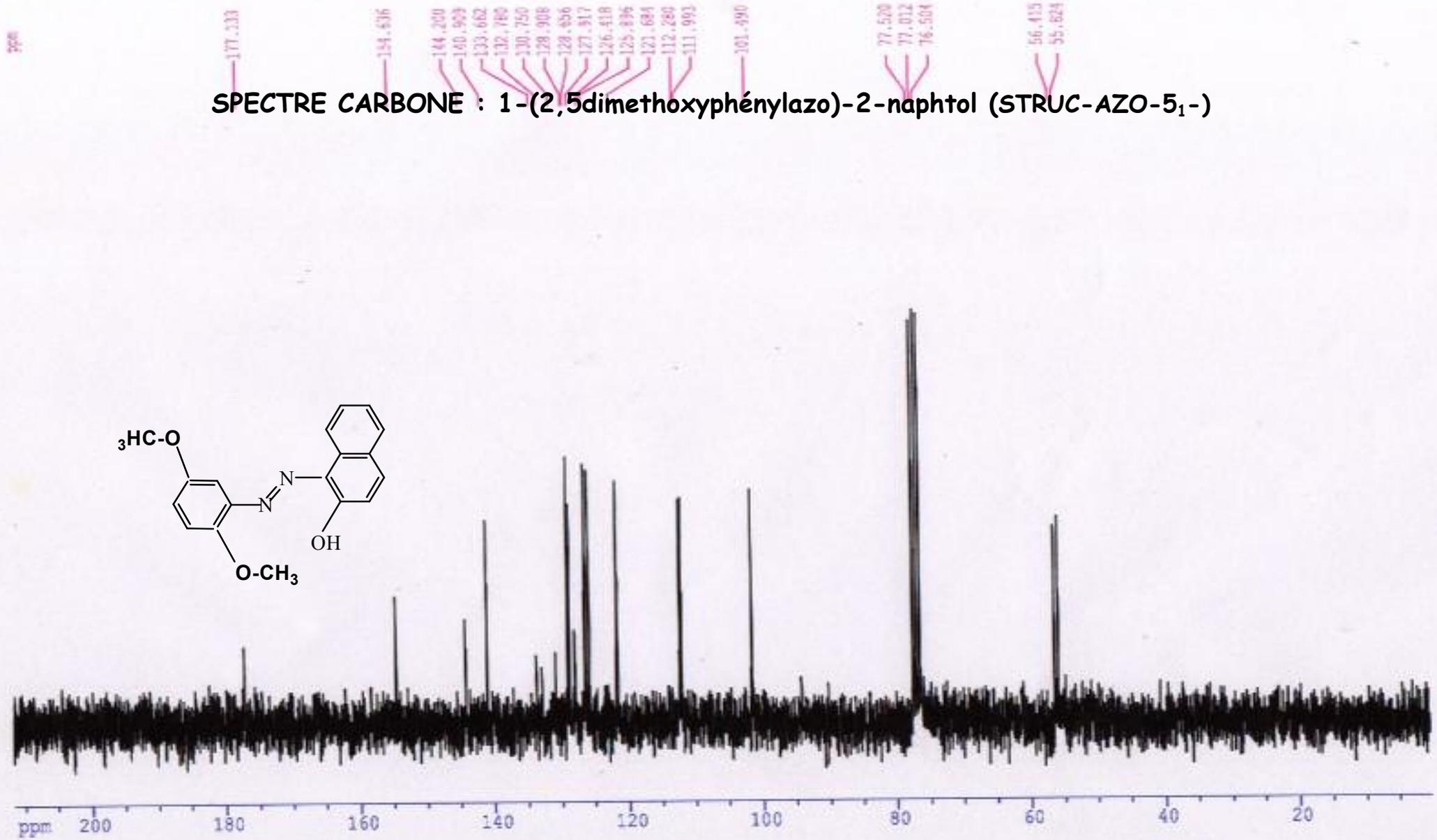
SPECTRE PROTON: 1-(2-thiophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO- -4₁-)



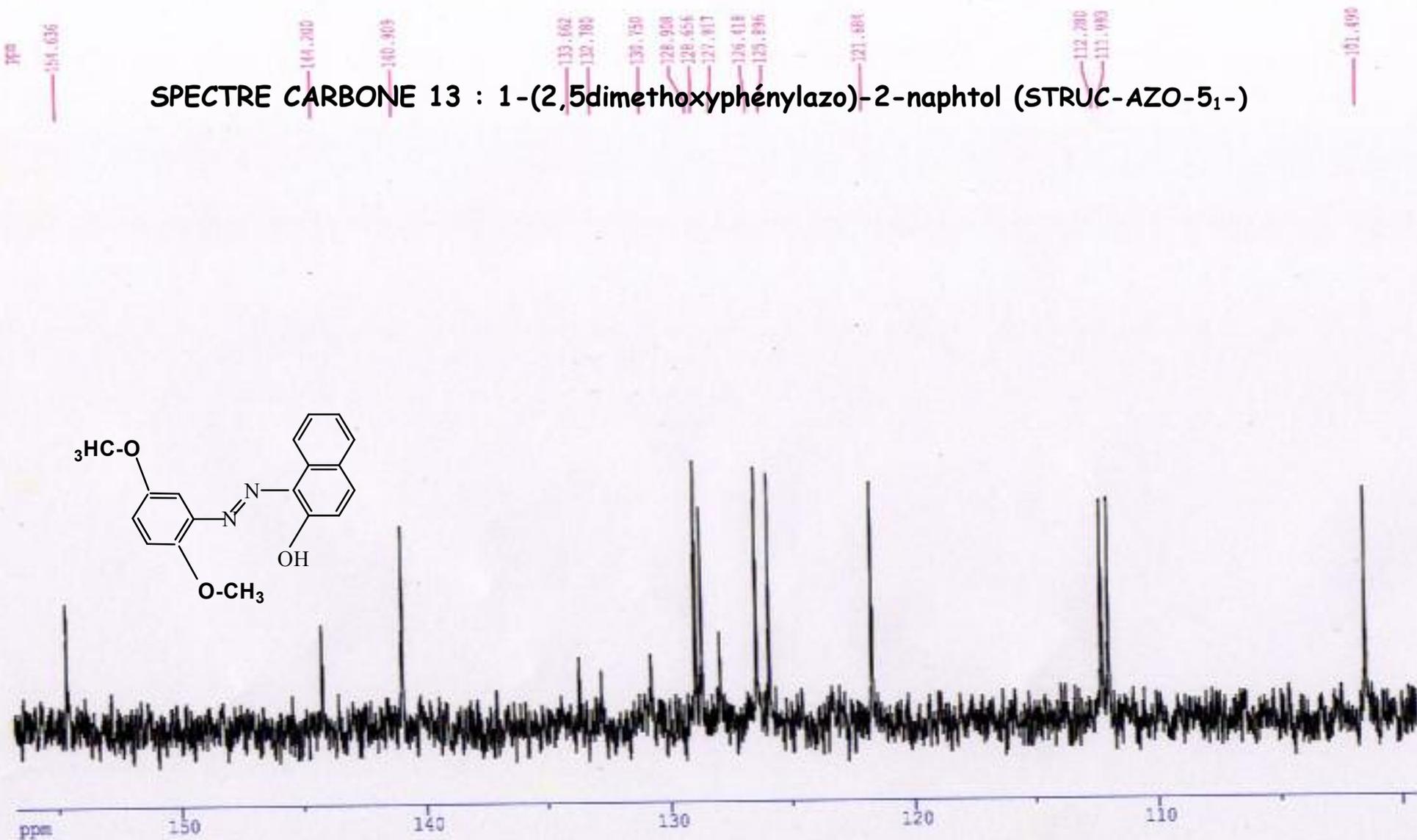
SPECTRE CARBONE 13 : 1-(2-thiophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO- -4₁-)



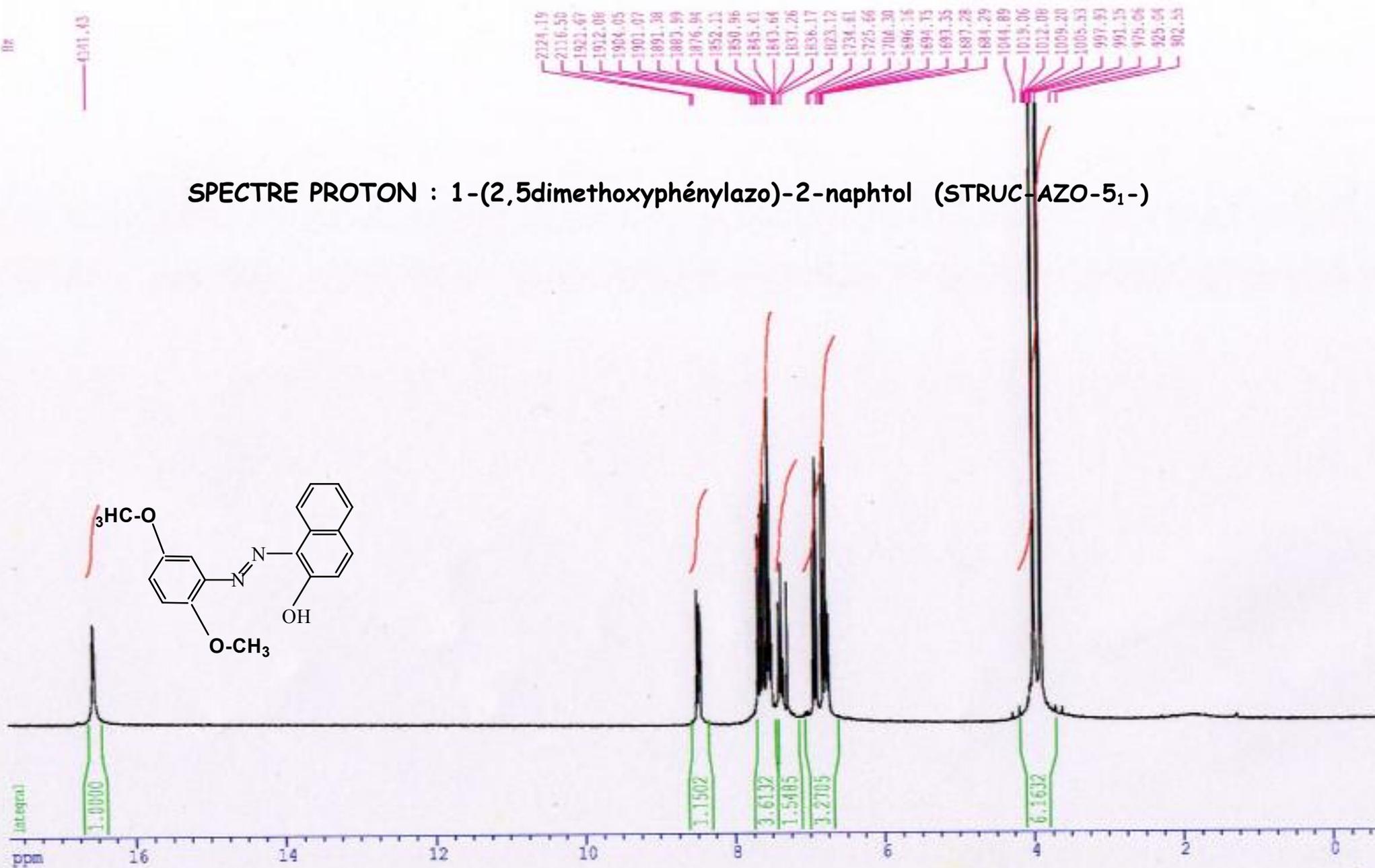




SPECTRE CARBONE 13 : 1-(2,5dimethoxyphénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-5₁-)

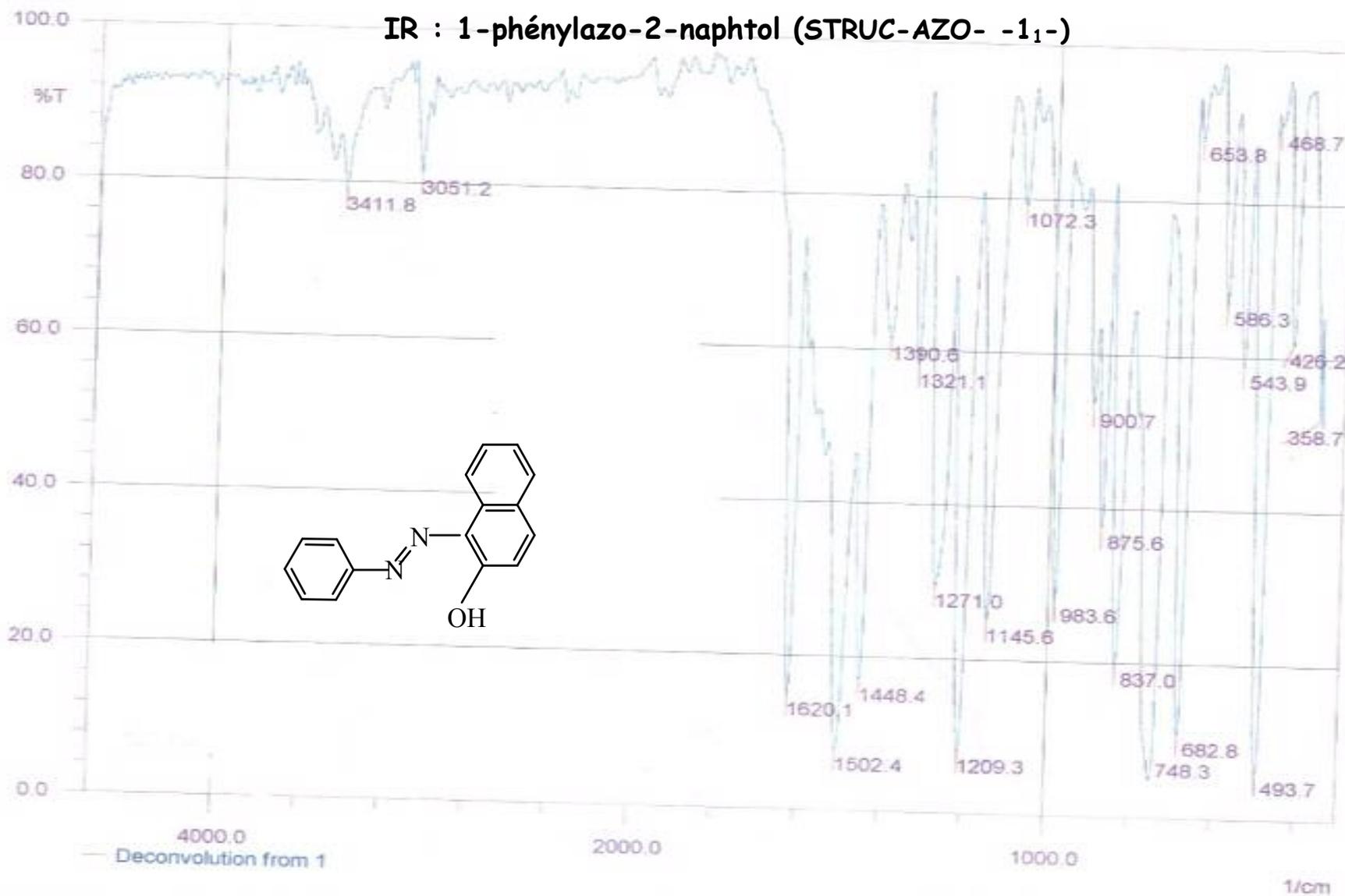


SPECTRE PROTON : 1-(2,5dimethoxyphénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-5₁-)

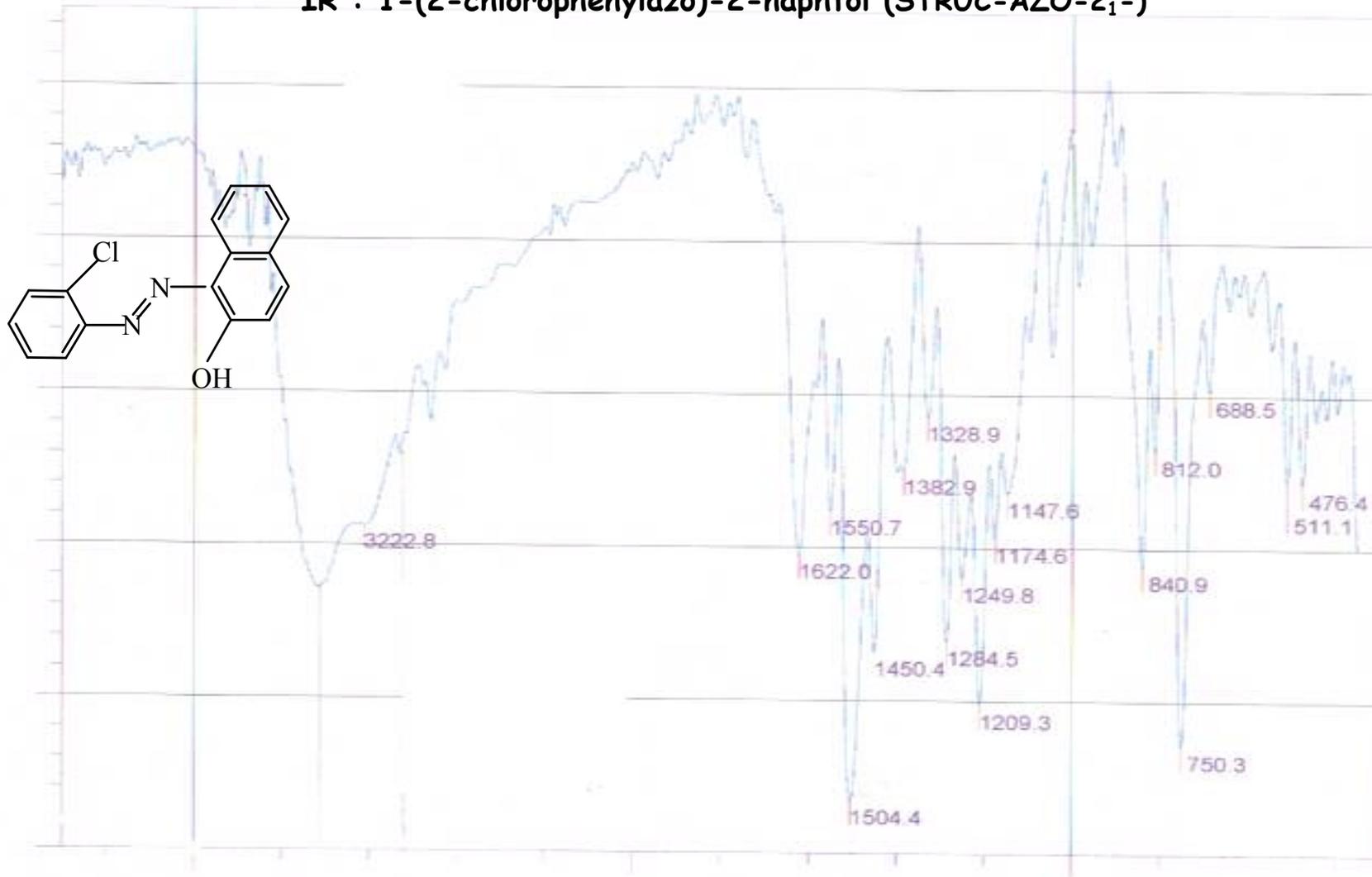


- Spectres IR

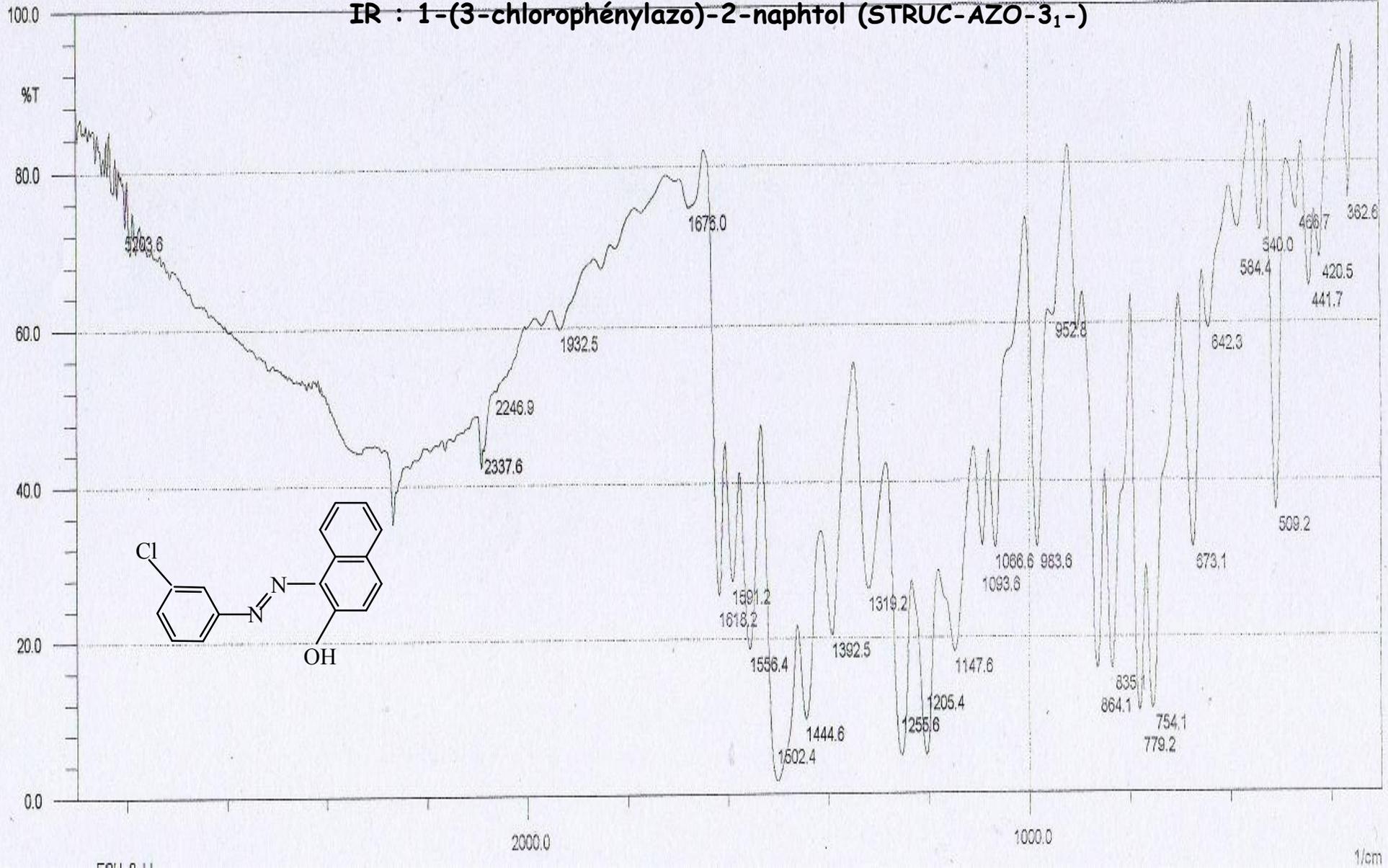
IR : 1-phénylazo-2-naphtol (STRUC-AZO- -1₁-)



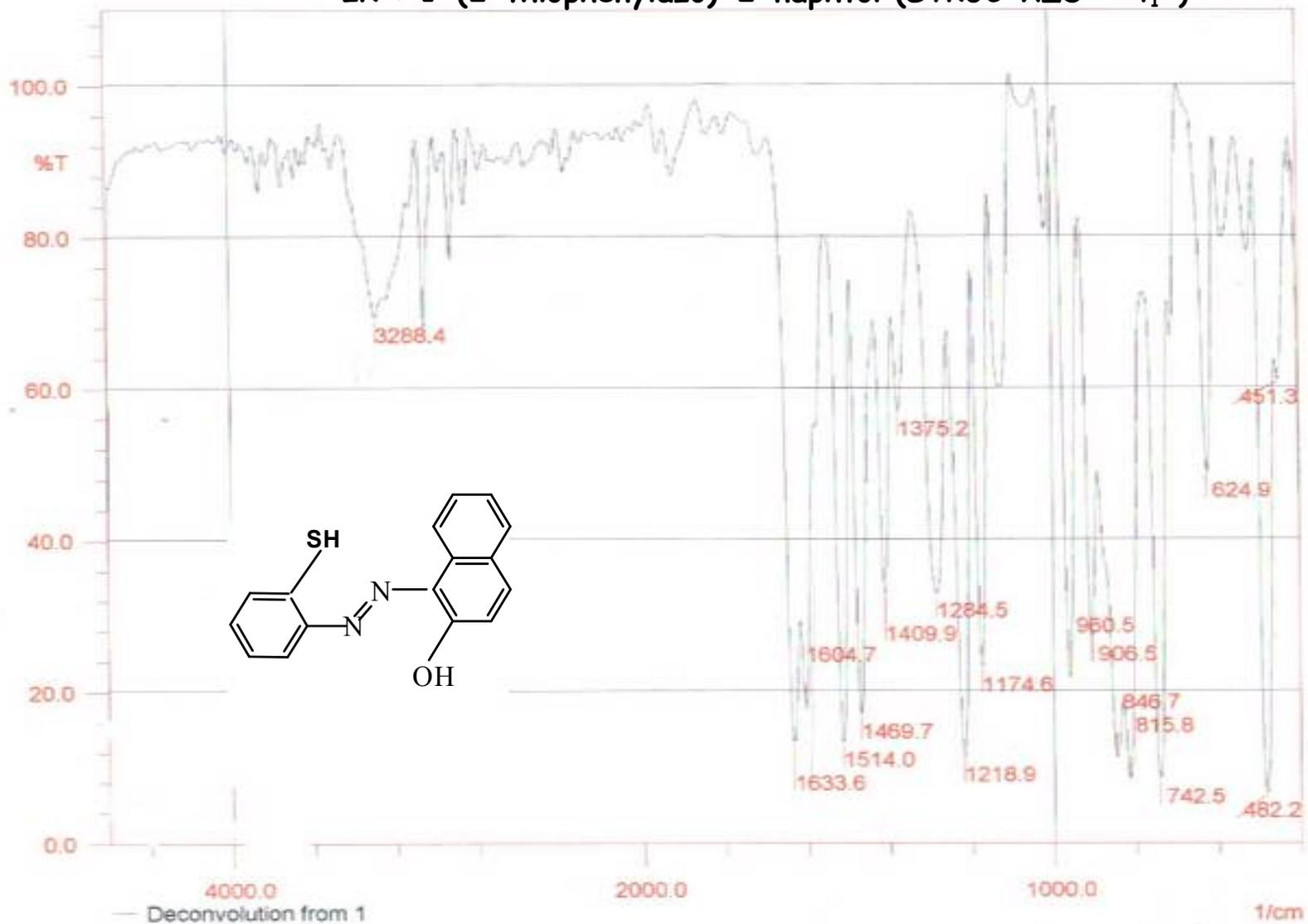
IR : 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-2₁-)



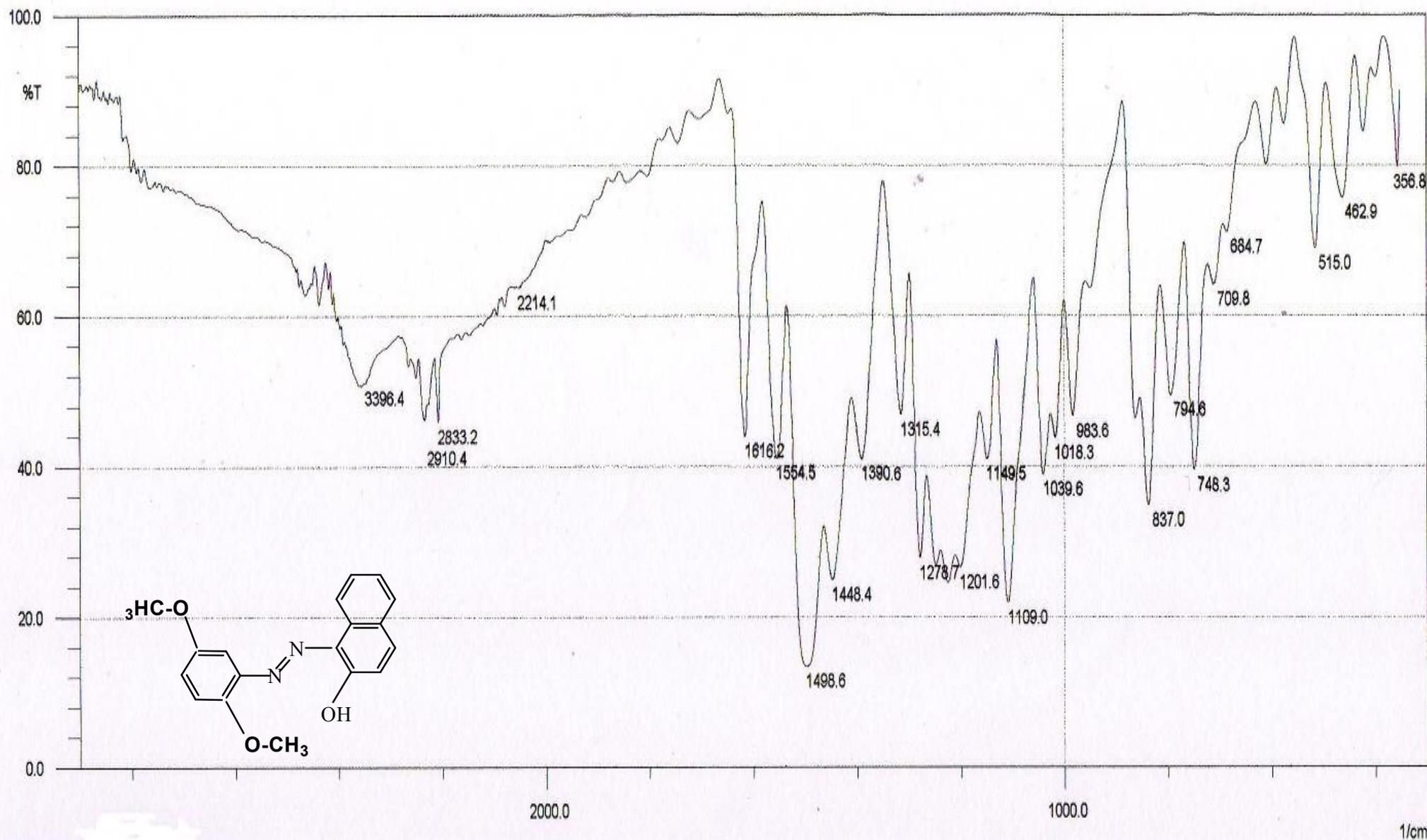
IR : 1-(3-chlorophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-3₁-)



IR : 1-(2-thiophénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO- -4₁-)



IR : 1-(2,5dimethoxyphénylazo)-2-naphtol (STRUC-AZO-5₁-)

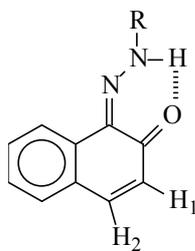


7.1.C. L'interprétation des spectres

- RMN ^1H .

RMN ^1H et RMN ^{13}C ^[93] utilisés pour identifier les groupements fonctionnels de quelques azo-structures.

Les spectres RMN ^1H , des différents colorants donnent deux doublet l'un vers 6.8 ppm avec une constante de couplage $J = 9.5 \text{ Hz}$ correspond au proton H_2 et l'autre vers 7.8 ppm pour le proton H_1 . On observe aussi un signal large vers 2 ppm caractéristique du groupement (O-H).



Ainsi qu'un multiplet entre 7 ppm et 8 ppm correspondant aux protons aromatiques.

Pour le composé struc-azo-5₁- ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$) on peut identifier Un singlet à 3.95 ppm correspondant au proton dans le groupement (O-CH₃).

[93] : M.L. Martin and G.J. Martin, « Manuel de resonance magnétique nucléaire », 1971, Ed., A. Zoulay, 40.

Principaux signaux en RMN ¹H caractéristiques des colorants Synthétisés

composés	δ (ppm)			
	H ₁	H ₂	Ar	OCH ₃
STRUC-AZO-1 ₁ - (C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O)	7.74 (J=8.15)	6.85 (J=9.47)	7.25 – 8	\
STRUC-AZO-2 ₁ -(C ₁₆ H ₁₁ N ₂ OCl	7.73 (J=9.47)	6.84 (J=9.53)	7.25 – 7.75	\
STRUC-AZO-3 ₁ -(C ₁₆ H ₁₁ N ₂ OCl)	7.75 (J=9.53)	6.94 (J=9.51)	7.50 – 7.75	\
STRUC-AZO-4 ₁ - (C ₁₆ H ₁₂ N ₂ OS)	7.75 (J=9.70)	6.85 (J=9.45)	7.25 – 7.75	\
STRUC-AZO-5 ₁ - (C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃)	7.66 (J=9.7)	6.85 (J=9.7)	6.75 – 7	3.80

- RMN ¹³C

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

C=O autour de 172 ppm. C=N autour de 112 ppm.

C-N autour de 142 ppm. Ar autour de 125 ppm.

Pour les struc-azo-2₁ et struc-azo-3₁ (C₁₆H_{11c}N₂OCl) il y a un pic vers 140 ppm caractéristique au groupe C-Cl .Et dans le spectre du composé Struc-azo-5₁- (C₁₈H₁₆N₂O₃), on observe un pic à 56.08 ppm pour le groupement (O-CH₃) et l'autre à 156.29 ppm caractérise le carbone aromatique (C-O).

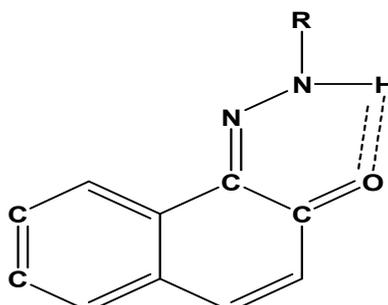
δ en ppm des différents pics caractéristiques en RMN ^{13}C aux colorants synthétisés

Composés	δ (ppm)						
	C=O	C=N	C-N	Ar	C-Cl	O-CH ₃	C-O
STRUC-AZO-1₁- (C₁₆H₁₂N₂O)	172.07	118.53	144.67	121.69 - 129.12	\	\	\
STRUC-AZO-2₁- (C₁₆H₁₁N₂OCl)	175.87	117.96	141.52	124.95 - 133.39	140	\	\
STRUC-AZO-5₁- (C₁₈H₁₆N₂O₃)	177.29	107.91	144.56	120.34 - 133.55	\	56.08	154.29

- IR.

Les spectres IR des colorants synthétisés présentent des bandes de vibration du groupe (C=O) se situent entre 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} , Il Existe une bande entre 3300 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} , cette bande caractérise la vibration de groupement (N-H). Et des bandes de vibrations de (C=C) vers 1600 cm^{-1} avec (C-C) aromatique entre 1475 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} . La bande de vibration de (C=N) située autour de 1550 cm^{-1} .

Les spectres du composé struc-azo-4₁- (C₁₆H₁₂N₂OS) présente une bande faible vers 2550 cm^{-1} caractérisée le groupe fonctionnel (S-H), pour les composés contient l'atome de chlore présente une bande de vibration autour de 750 cm^{-1} .



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

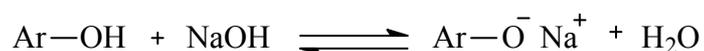
Composés	V(cm^{-1})						
	C=O	N-H	C=C	C-C	C=N	S-H	C-Cl
STRUC-AZO-1 ₁ - ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$)	1620.1	3411.8	1620.1	1502.4	1595.1	\	\
STRUC-AZO-2 ₁ - ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OCl}$)	1622.0	3222.8	1622.0	1504.4	1550.7	\	750.3
STRUC-AZO-3 ₁ - ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OCl}$)	1618.2	\	1618.2	1502.4	1591.2	\	754.1
STRUC-AZO-4 ₁ - ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$)	1633.6	3288.4	1622.0	1514.0	1604.7	2550	\

7.2. Composés synthétisés avec le 1-naphtol

La réalisation de la copulation du sel de diazonium se fait en milieu basique.

Le sel de diazonium a pour origine les dérivés de naphtol.

La transformation du dérivé naphtol en naphtolate de sodium est rendue possible grâce à l'hydroxyde de sodium NaOH :



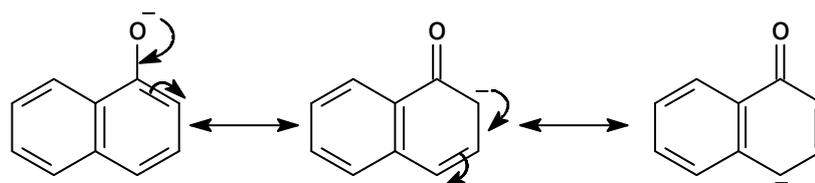
Ainsi l'anion réalisé donne naissance à des hybrides réactifs grâce au phénomène de résonance. Des centres nucléophiles plus actifs en position ortho, méta et para sont créés sur le cycle aromatique

Simultanément trois isomères se forment, Ortho, Méta, Para avec des proportions différentes:

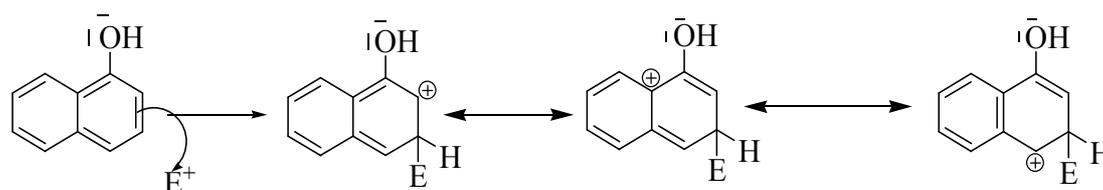
- Ortho et Para sont les majoritaires grâce l'effet mésomère, les substituant orientent vers les positions Ortho et Para.

- Une très faible proportion pour le Méta, il se produise par l'action du groupe OH, qu'il active tout le cycle.

***Attaque en Ortho et Para:**



***Attaque en Méta :**



Ce phénomène de résonance sera confirmé par chromatographie sur colonne. Les résultats et les spectres obtenus des dérivés provenant de la copulation sur 1-Naphtol seront exposés et commentés dans la seconde partie.

DEUXIEME PARTIE

Chromatographie

1. Historique [51]- [52]

En 1906, un botaniste russe Mikhail Semenovitch TSWETT (1872 – 1919) procède à la purification des pigments d'une feuille d'épinard sur une colonne de craie (carbonate de calcium). Il avait observé la séparation des colorants végétaux, dont les chlorophylles. En effet, des zones colorées vertes et jaunes se déploient sur la colonne de carbonate de calcium. On donne alors à ce phénomène de séparation le nom de chromatographie par référence aux composés colorés qui avaient été séparés. On assiste alors à la naissance de la chromatographie.

En 1950-1952, apparut la chromatographie en phase gazeuse (A.J.P Martin et A.T.James).

En 1957, on inventa les colonnes capillaires (M.J.E.Golay) et le détecteur à ionisation à Argon.

En 1958, Spackman, Stein et Moore analysèrent des acides aminés pour la première fois de manière automatique. C'est aussi l'année de l'invention du détecteur à ionisation de flamme et de développement de la chromatographie moderne.

En 1960, on développa la chromatographie d'exclusion et on inventa le détecteur à capture d'électrons.

2. But d'une chromatographie

La chromatographie est une technique d'analyse permettant de séparer les constituants d'un mélange ; les molécules à séparer sont entraînées par un fluide (un liquide ou un gaz) que l'on appelle la phase mobile ; elle interagissent ou au contraire n'interagissent pas avec un support fixe (un solide ou un liquide fixé) que l'on appelle la phase stationnaire : il y a donc une distribution ou partition des composants entre ces deux types de phase ; la flux du fluide vecteur étant continu, c'est la rétention plus ou moins longue des différentes molécules sur le support fixe, qui va les séparer les unes des autres. Les molécules passent

[51] : Z. Kabouche, "*cours et exercices de chromatographie*" année 2007, pp. 8-9 professeur à l'université Mentouri- Constantine.

[52] : T.Y. ZHANG, A.BERTHOD, «*Countercurrent Chromatography*», 2002, PP. 201-259.

continuellement d'une phase à l'autre ; ce qui crée un état d'équilibre entre la phase mobile et la phase stationnaire pour un constituant en particulier. A ce moment, le rapport des concentrations est égal au rapport des répartitions dans les deux phases ou coefficient de partage K.

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad \text{ou} \quad K = \frac{C_s}{C_m}$$

C_s : concentration de la phase stationnaire
 C_m : concentration de la phase mobile

Plus K est grand, plus le composé est absorbé fortement dans la phase stationnaire et plus la rétention est grande et inversement. La valeur de K dépend de la structure du composé qui détermine son affinité pour chacune des phases.

3. Classification des techniques chromatographiques selon les phases

Les méthodes chromatographiques peuvent être classées en fonction de la nature physique des phases ^[53]

3.1. Phase stationnaire

La phase stationnaire peut être solide ou liquide. Les solides (silice, alumine, polyamide etc.....) permettent la séparation des composants des mélanges grâce à leurs propriétés adsorbantes. Ils sont utilisés pour remplir des colonnes (chromatographie liquide classique ou à haute performance ou CLHP) ou étalés en couche mince (CCM) sur une plaque de verre, d'aluminium ou sur une feuille de matière plastique (chromatographie d'adsorption). La phase stationnaire peut aussi être constituée par un liquide imprégnant un support solide ou encore par une chaîne carbonée fixée sur un support (phase greffée) ; c'est le cas de la chromatographie de partage. ^[54]

[53] : Z. Kabouche, "cours et exercices de chromatographie" année 2007, pp. 8-9 professeur à l'université Mentouri- Constantine.

[54] : T.Y. ZHANG, Y. ITO, « Journal of chromatography A », 2001, p. 919, pp.443. 448.

3.2. Phase mobile

La phase mobile est :

- ❖ **Soit un gaz** : chromatographie en phase gazeuse (CPG) ; la phase mobile est appelée gaz vecteur ou gaz porteur

- ❖ **Soit un liquide** : chromatographie en phase liquide (CPL) ; elle peut être sur papier (CP), sur couche mince (CCM) ou sur colonne (CC) ; la phase mobile est appelée éluant. On distingue quatre types de phénomènes
 - Chromatographie liquide/solide ou d'adsorption (la **phase stationnaire est un solide**)
 - Chromatographie liquide/liquide ou de partage (la **phase stationnaire est un liquide**)
 - Chromatographie ionique
 - Chromatographie d'exclusion

4. Différentes méthodes de chromatographie

4.1. Chromatographie sur colonne [55]

La chromatographie sur colonne peut être une méthode préparative ; elle permet en effet la séparation des constituants d'un mélange et leur isolement, à partir d'échantillons dont la masse peut atteindre plusieurs grammes. Elle présente cependant plusieurs inconvénients :

- De grandes quantités de solvant sont nécessaires à l'élution.
- La durée de l'élution est généralement très grande.
- La détection des composés exige une attention constante.

[55] : Z. Kabouche, ''cours et exercices de chromatographie'' année 2007, pp. 8-9 professeur à l'université Mentouri- Constantine.

Elle est adaptée à la purification de faibles quantités de produit, lorsque les conditions opératoires sont au point. Cependant, la méthode étant très empirique, sa mise au point nécessite souvent de nombreux essais.

4.1.a. Facteurs dont dépend la séparation

Quatre facteurs interviennent :

- ❖ **L'adsorbant** : le plus fréquemment utilisé est le gel de silice.
- ❖ **L'éluant** : est en général un mélange de deux solvants. Au début de l'élution, on commence par le solvant le moins polaire qui entraîne les substrats les moins retenus par l'adsorbant (les moins polaires). Ensuite on fait varier la composition de l'éluant en additionnant graduellement le solvant le plus polaire. Ainsi les composés les plus polaires, retenus sur l'adsorbant, ne migrent que graduellement vers le bas de la colonne. [56]
- ❖ **La dimension de la colonne** : Les colonnes spécialement conçues pour cet usage ont leur base une plaque de verre fritté ou de porcelaine qui permet l'écoulement libre de l'éluant tout en empêchant le passage de l'adsorbant. On peut aussi utiliser une burette, au fond de laquelle on place un tampon de laine de verre et du sable. La quantité d'adsorbant est telle qu'il occupe une hauteur égale à environ 10 fois le diamètre de la colonne. Il faut également prévoir un espace de 10 cm environ au-dessus de l'adsorbant pour placer le solvant.
- ❖ **La vitesse d'élution** : elle doit être la plus constante possible. Il faut qu'elle soit suffisamment lente pour que le soluté soit au plus près de l'équilibre entre les phases liquide et adsorbée. Elle ne doit pas être trop lente car sinon les substances diffusent dans le solvant et on obtient des bandes de plus en plus larges et une séparation médiocre.

4.1.b. Remplissage de la colonne

C'est l'opération la plus délicate car le remplissage doit être le plus homogène possible et exempt de bulles d'air. Les surfaces inférieures et supérieures de l'adsorbant doivent être parfaitement horizontales. La colonne étant verticale, le remplissage peut être réalisé selon deux méthodes au choix.

[56] : B. LI H., F.CHEN, «Journal of chromatography A», 2001, p.925, pp.109-114.

❖ Remplissage par voie humide :

On prépare dans un bécher un mélange homogénéisé de l'adsorbant et du moins polaire des solvants utilisé pour le développement en ajoutant par petites quantités l'absorbant dans le solvant pour obtenir une bouillie suffisamment fluide pour couler facilement. A l'aide d'un entonnoir, on verse suffisamment de bouille pour que l'adsorbant qui se dépose progressivement forme une couche d'environ 2 cm. On tapote les parois de la colonne pour favoriser le tassement de l'adsorbant. On ouvre alors le robinet pour que le solvant s'écoule lentement et on poursuit l'addition de la bouille homogénéisée par portions successives. Quand tout l'adsorbant est introduit, on laisse décanter jusqu'à ce que le liquide qui surnage soit limpide. Pendant l'opération, on doit veiller à ce que le niveau de solvant soit toujours supérieur à celui de l'adsorbant.

❖ Remplissage par voie sèche :

La colonne est remplie au deux tiers par le moins polaire des deux solvants et l'adsorbant en poudre est ajouté en portions successives dans la colonne à l'aide d'un entonnoir ; pendant l'addition, on frappe continuellement sur les parois pour obtenir un tassement maximal. Quand la première portion forme une couche d'environ 2cm, on ouvre le robinet pour faire couler lentement le solvant. On termine comme précédemment.

4.1.C. dépôt des produits à analyser

Ils doivent former une zone cylindrique étroite dans le haut de la colonne. Un liquide est déposé tel quel. Un solide sera dissous dans le minimum du moins polaire des deux solvants. On ajoute d'abord le niveau de solvant pour qu'il soit juste au-dessus de celui de l'adsorbant. A l'aide d'une pipette, on coule l'échantillon au sommet de la colonne de façon uniforme sur toute la surface de la colonne sans la déformer. Si nécessaire, on ajoute à nouveau, comme précédemment, le niveau de liquide de la colonne.

L'échantillon est ainsi adsorbé uniformément au sommet de la colonne. On peut placer un verre fritté ou une rondelle de papier filtre au-dessus de l'adsorbant pour prévenir une remise en suspension de l'adsorbant.

4.1.d. Elution

On peut alimenter la colonne en continu à l'aide d'une ampoule de coulée ou bien ajouter manuellement l'éluant. Dans tous les cas, la surface de l'adsorbant ne doit jamais être au contact de l'air. Par la suite une colonne laissée à sec se détériore : des fissures apparaissent dans la phase fixe et toute élution ultérieure se transforme en ruissellement. Pour la plupart des opérations, une vitesse de 5 à 50 gouttes à la minute convient (la limite inférieure correspond aux séparations difficiles). Lorsque l'analyse des fractions est terminée, on réunit celles qui correspondent à des produits identiques, en prenant soin d'éliminer celles qui correspondent à des recouvrements de zones. Les substances obtenues de cette façon sont généralement d'une très grande pureté.

4.2. Chromatographie sur plaque CCM (couche mince) [57] - [58]

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption : la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvant, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant. Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont :

- La cuve Chromatographique : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- La phase stationnaire : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris) l'amidon ou un polymère organique.

[57] : Z. Kabouche, '*cours et exercices de chromatographie*' année 2007, pp. 8-9 professeur à l'université Mentouri- Constantine.

[58] : www.Ac-nancy.metz.fr '*site sure la chromatographie*'.

- L'échantillon : environ un microlitre (μl) de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- L'éluant : un solvant pur ou un mélange : il migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

4.2.a. L'application de la CCM

Lorsque les conditions opératoires sont connues, elle permet un contrôle aisé et rapide de la pureté d'un composé organique. Si l'analyse, réalisée avec divers solvants et différents adsorbants, révèle la présence d'une seule substance, on peut alors considérer que cet échantillon est probablement pur. De plus étant donné que la chromatographie sur couche mince indique le nombre de composants d'un mélange, on peut l'employer pour suivre la progression d'une réaction. La chromatographie sur couche mince est également la technique habituellement employée pour rechercher le meilleur solvant, avant d'entreprendre une séparation par chromatographie sur colonne.

4.2.b. Choix de l'éluant

L'éluant est formé d'un solvant unique ou d'un mélange de solvants. Un éluant qui entraîne tous les composants de l'échantillon est trop polaire ; celui qui empêche leur migration ne l'est pas suffisamment. Une méthode simple pour trouver l'éluant approprié consiste à séparer des solutions de l'échantillon dans différents solvant, en concentration d'environ 2 à 5% en volume. A l'aide d'une micropipette, on dépose une goutte de chaque solution sur une plaque, chacune séparée d'environ 1cm. Le meilleur éluant est celui qui, lorsqu'il a terminé sa migration, entraîne le soluté à une distance d'environ la moitié de celle qu'il a parcourue. Une autre méthode consiste à déposer une solution des substances à analyser en plusieurs points, séparés d'environ 2 cm. Après séchage, on applique au centre de chaque point une micropipette remplie de solvant ; Après diffusion, l'éluant qui convient sépare les solutés.

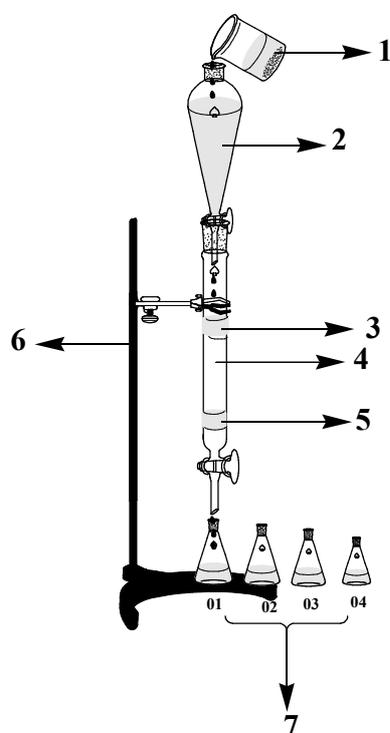
4.2.C. Dépôt de l'échantillon

L'échantillon est en solution (2 à 5 %) dans un solvant volatil, qui n'est pas forcément le même que l'éluant : on emploie fréquemment le trichlorométhane (chloroforme), la propanone ou le dichlorométhane. La solution est déposée en un point de plaque situé à environ 1cm de la partie inférieure. Il est important que le diamètre de la tache produite au moment du dépôt soit faible ; idéalement, il ne devrait pas dépasser 3 mm. Ce sont généralement les dépôts les moins étales qui permettent les meilleures séparations. Pour augmenter la quantité déposée, il est toujours préalable d'effectuer plusieurs dépôts au même point, en séchant rapidement entre chaque application plutôt que de déposer en une seule fois un grand volume d'échantillon qui produirait une tache plus large.

5. Séparation des composés obtenu avec le 1-Naphtol comme copulant par

Chromatographie sur colonne

- Schéma de l'expérience effectuée

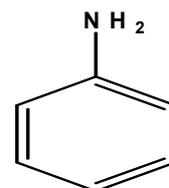


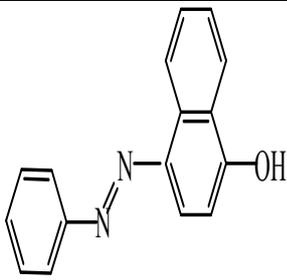
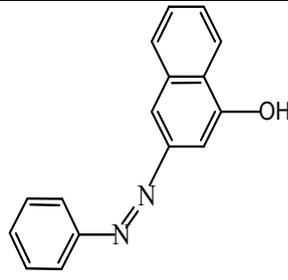
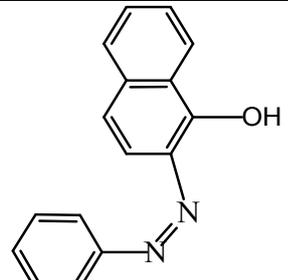
1- béccher contenant l'eluant, 2- ampoule à décanter contenant l'eluant

3- Mélange a séparer (solide), 4- l'eluant + gel de silice

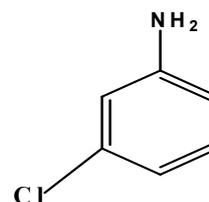
5- sable , 6- potance, 7- produit récupéré après séparation

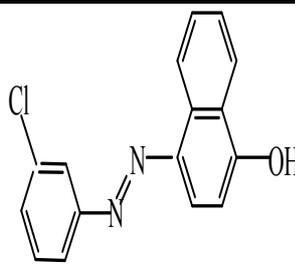
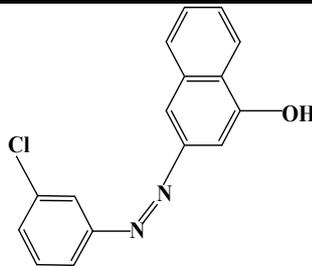
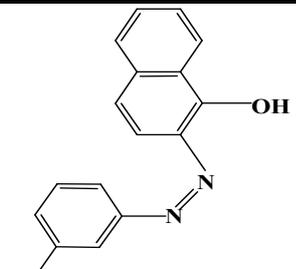
-1- Avec l'aniline comme générateur de diazonium



Structure détaillée et Notation des composés obtenus	 <p>STRUC-AZO-1₂- 4-phénylazo-1-naphtol (C₁₆H₁₂N₂O)</p>	 <p>STRUC-AZO-1₃- 3-phénylazo-1-naphtol (C₁₆H₁₂N₂O)</p>	 <p>STRUC-AZO-1₄- 2-phénylazo-1-naphtol (C₁₆H₁₂N₂O)</p>
	Rendement %		

-2- Avec le 3-Chloroaniline

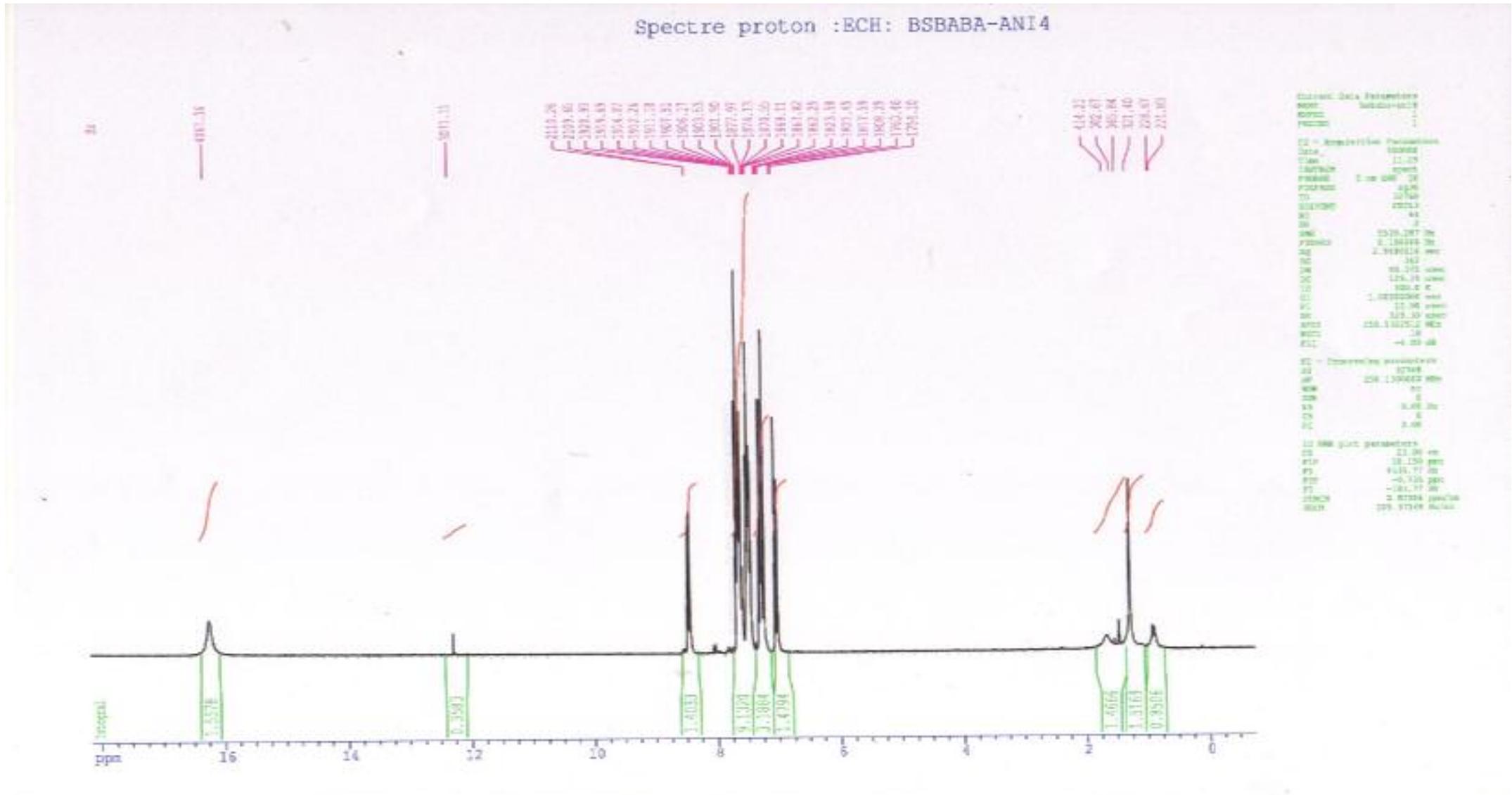


Structure détaillée et Notation des composés obtenus	 <p>STRUC-AZO-2₂- 4-(3-chlorophénylazo)- 1-naphtol (C₁₆H₁₂N₂OCl)</p>	 <p>STRUC-AZO-2₃- 3-(3-chlorophénylazo)- 1-naphtol (C₁₆H₁₂N₂OCl)</p>	 <p>STRUC-AZO-2₄- 2-(3-chlorophénylazo)- 1-naphtol (C₁₆H₁₂N₂OCl)</p>
	Rendement %		

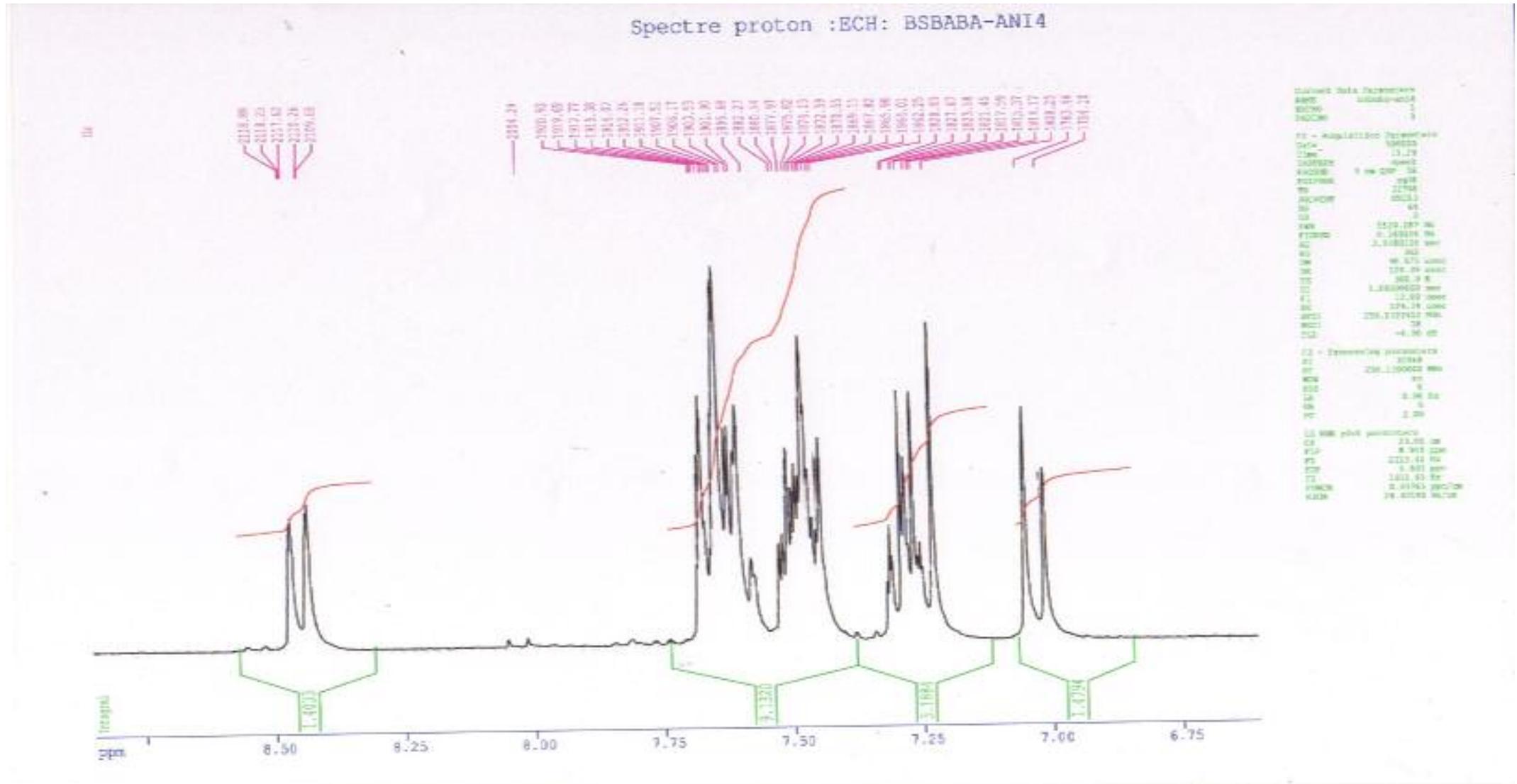
5.1. Spectres

a - Spectres RMN Obtenu avec l'aniline comme générateur de diazonium

Struc-Azo-1₄



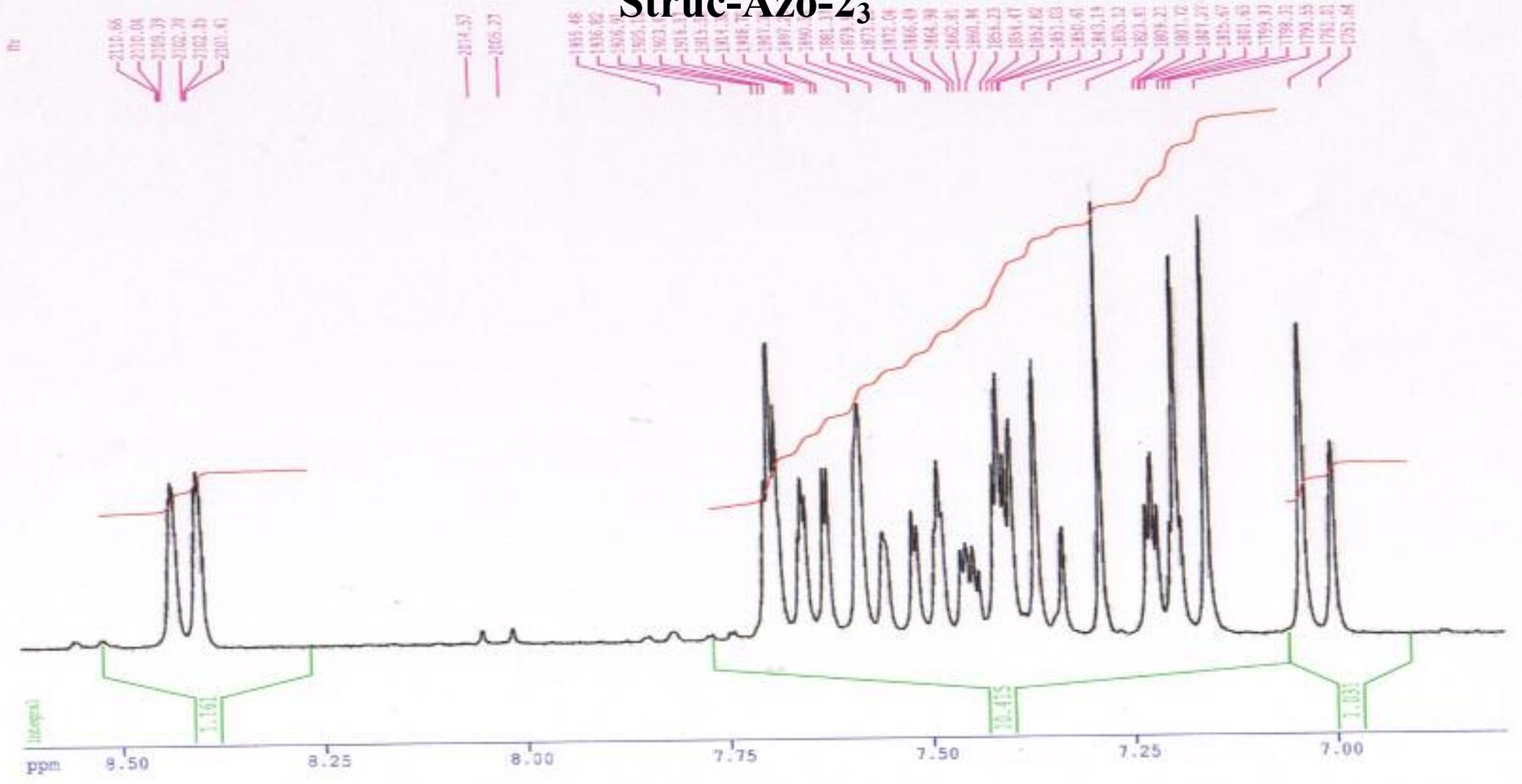
Struc-Azo- 1₄



**b - Spectres RMN Obtenu avec le 3-Chloroaniline
comme générateur de diazonium**

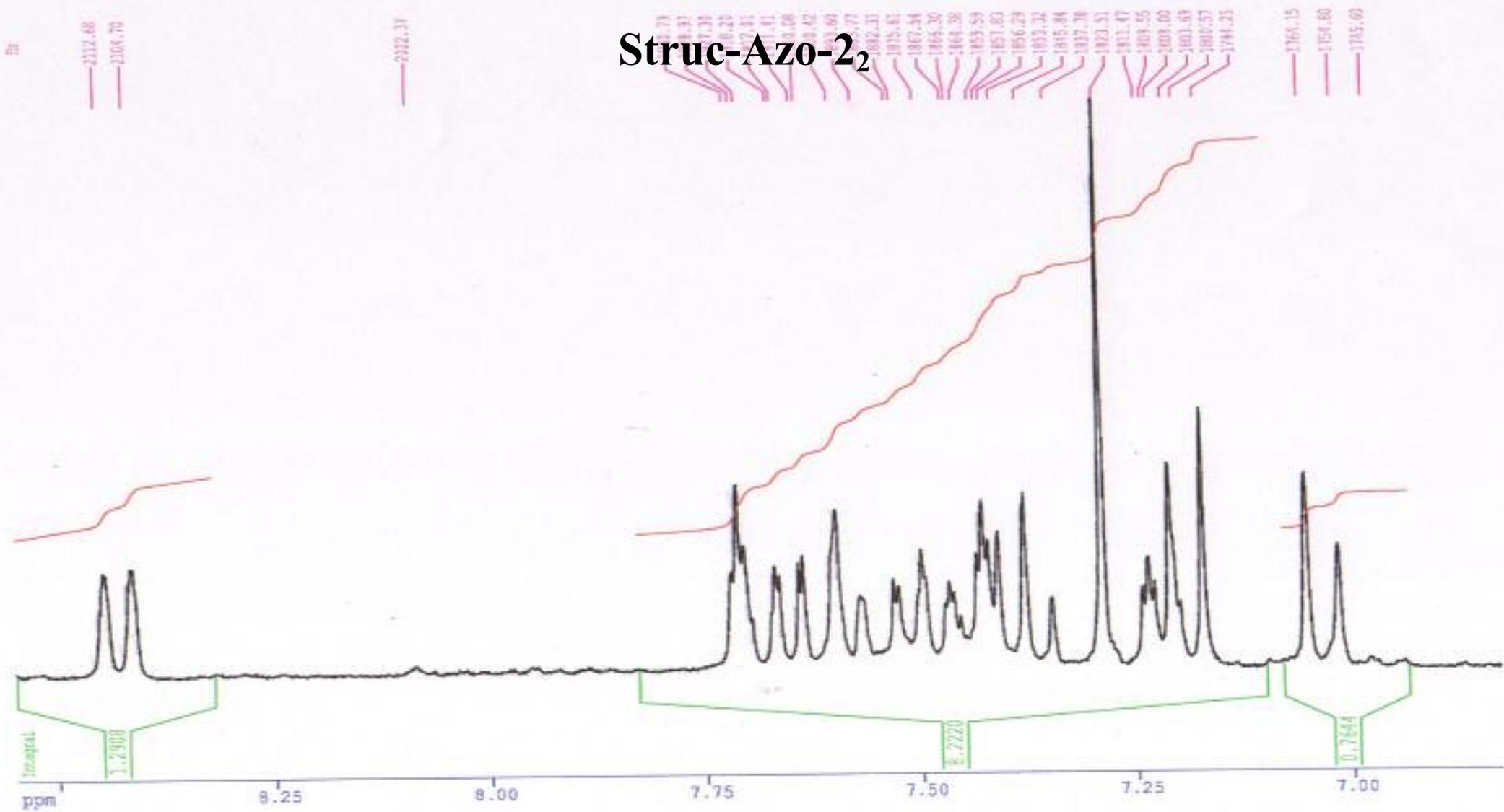
Spectre proton :ECH: BSBABA-3CL3

Struc-Azo-2₃



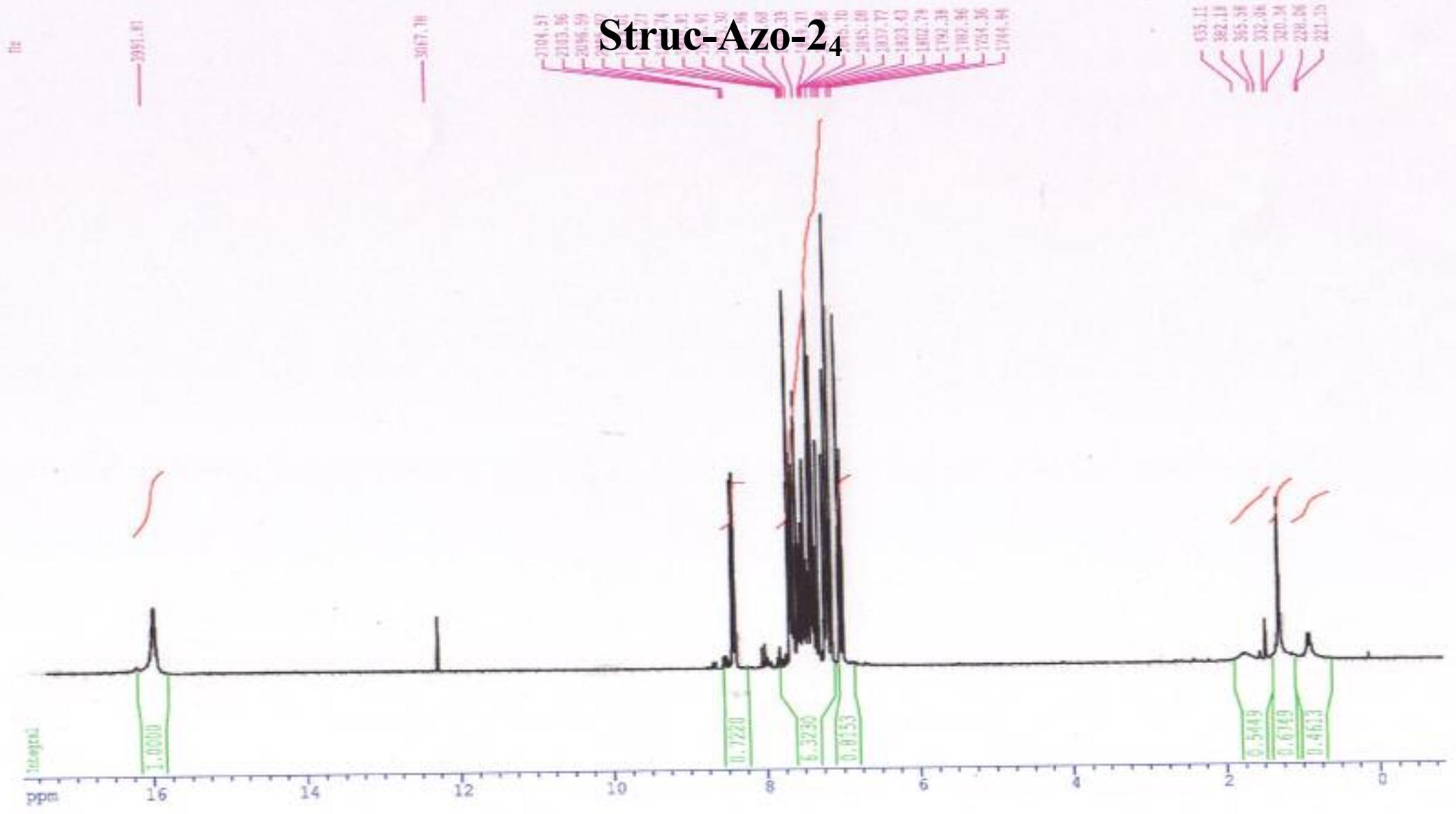
Spectre proton :ECH: BSBABA-3CL2

Struc-Azo-2₂

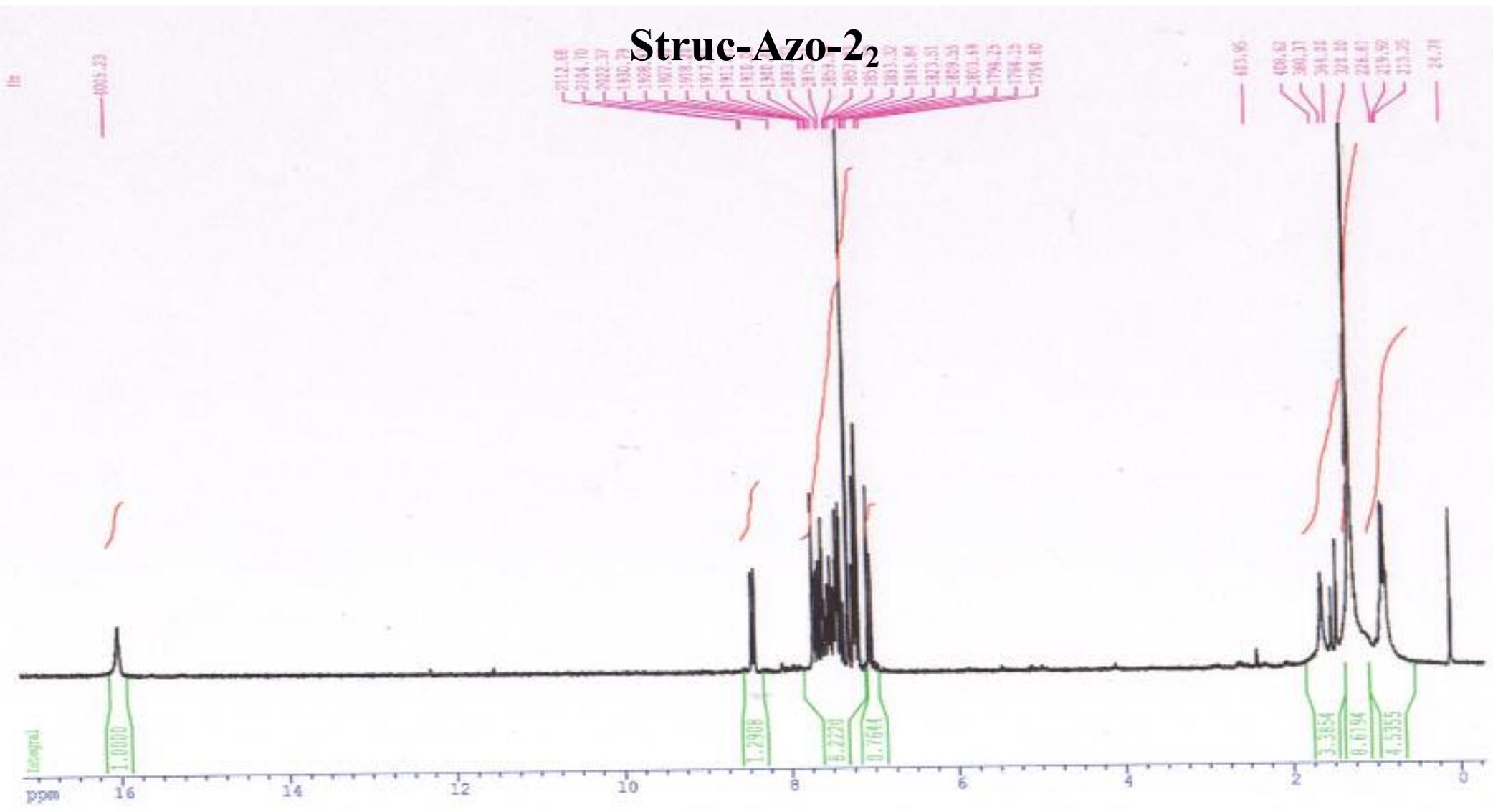


Spectre proton :ECH: BSBABA-3CL4

Struc-Azo-2₄



Spectre proton :ECH: BSBABA-3CL2



5.2. L'interprétation des spectres

Les spectres de cette partie On pu être a l'aide de spectre théorique

- RMN ^1H .

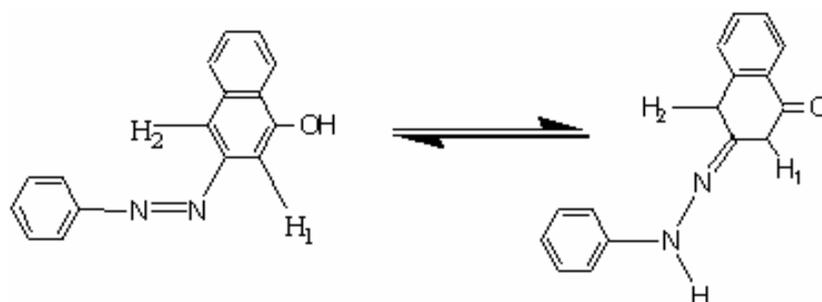
❖ Pour la Position -2-

On observe deux doublets avec une constante de couplage $J = 9.35$ Hz, l'un vers 7.15 ppm correspond au proton H_1 et l'autre vers 8.15 ppm pour le proton H_2 , Ainsi qu'un multiplet entre 6.5 ppm et 9 ppm correspondant aux protons aromatiques.



❖ Pour la Position -3-

On remarque deux singlets, le premier correspondant H_1 à 7.25 ppm et le deuxième à 7.60 ppm pour le proton H_2 , Ainsi qu'un multiplet entre 6.5 ppm et 9 ppm correspondant aux protons aromatiques.

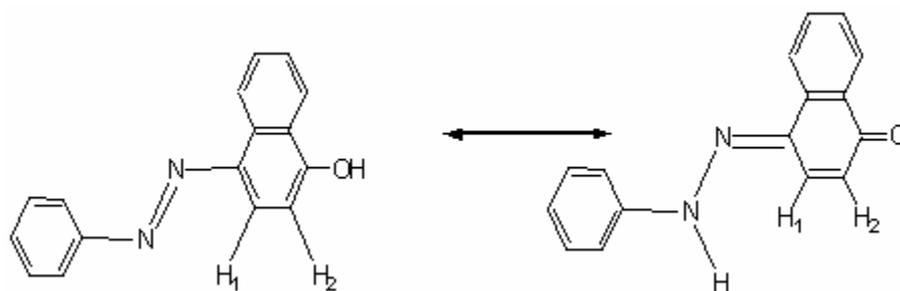


❖ Pour la Position -4-

On peut identifier les signaux suivants :

Un doublet vers **6.80 ppm** correspondant au proton **H₁** avec une constante de couplage

J = 9.36 Hz , un doublet vers **7.75 ppm** correspondant au proton **H₂**.



TROISIEME PARTIE

Etude Cristallographique Par diffraction RX

1. Introduction

La découverte des rayons X en **1895** par W.Röntgen et l'innovation de la loi de Bragg en **1912** ont été à l'origine de la naissance de la cristallographie moderne, qui est devenue par la suite une science pluridisciplinaire.

La cristallographie concerne l'étude des solides cristallisés à l'aide des rayons-X. Lorsque ce rayonnement rencontre un cristal, il y a diffusion de rayons X dans toutes les directions de l'espace sans changement de longueur d'onde.

Dans certaines directions privilégiées, les ondes vont être en accord de phase et donnent lieu à une diffraction, l'étude des directions de diffraction permet le calcul des paramètres du réseau (dimensions de la maille, symétrie,... etc.).

La résolution structurale consiste à déterminer les coordonnées fractionnaires x,y,z de chaque atome dans la maille d'où l'on déduira les distances inter-atomiques, les angles de liaison, la géométrie ...etc.

Hypothèse et affinement de structure.

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

Les méthodes directes sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont basées sur des calculs de statistique et de probabilité mis au point en **1950** par J.Karle et H.Hauptmann ^[59].

Les méthodes dites de Patterson et directes (programme SHELXS) ^[60] sont les plus utilisées et elles conduisent à une structure partielle, c'est à dire aux coordonnées x, y, z de certains atomes, et ceux qui manquent sont localisés par des Fourier différences tridimensionnelles.

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

[59] : J.Karle, H.Hauptman, *Acta Cryst.*, **1950**,3, p.181.

[60] : G. M. Sheldrick, *Phase Annealing in SHELXS*, *Acta Cryst.*, **1990**, Sect A 46, pp. 467-473.

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. ^[61]

La fonction minimisée est :

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

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 ^[62].

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

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

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 définit par :

m : nombre de réflexions indépendantes

n : nombre de paramètres affinés

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

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

[61] : G. M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Refinement (SHELXL93)*, 1993, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D- 3400 Göttingen, Germany

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

- 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.

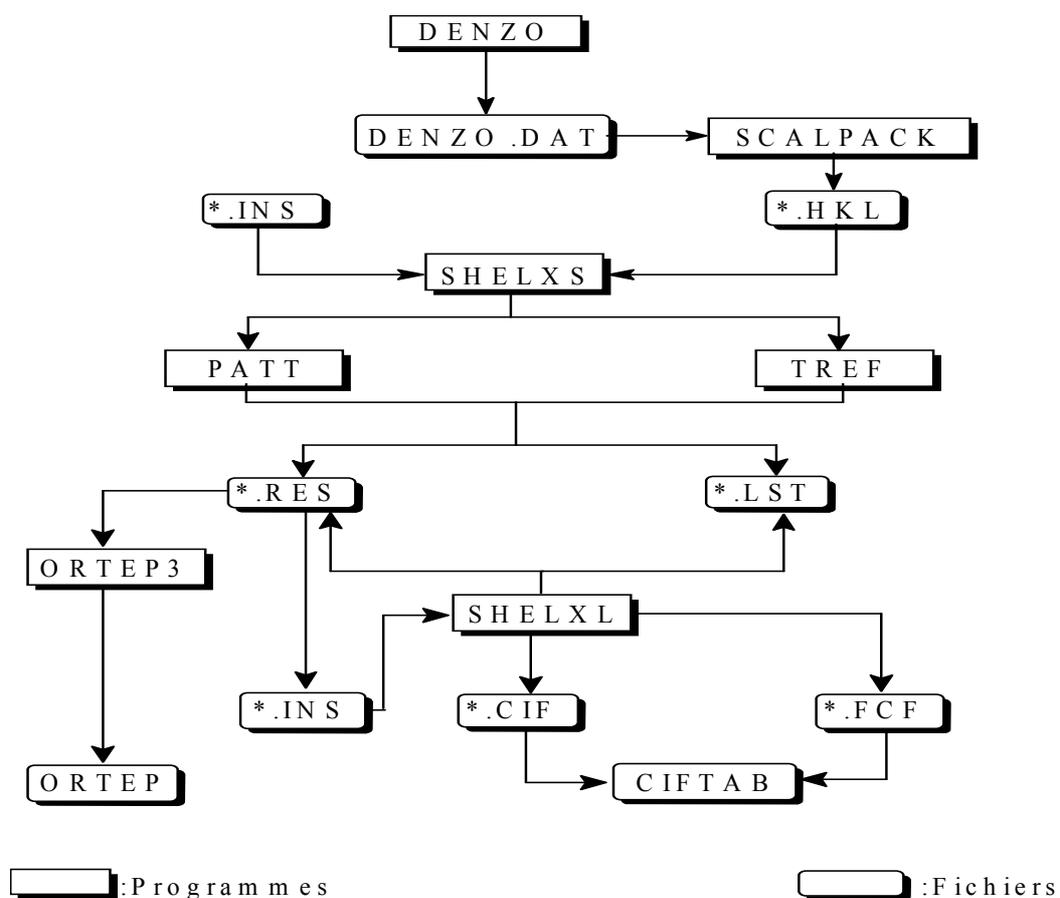


Figure 1.

2. Etude Cristallographique du Composé C₁₈H₁₆N₂O₃.

2.1. Synthèse

Le composé C₁₈H₁₆N₂O₃ [1-(2,5-dimethoxyphénylazo)-2-naphtol] a été préparé sous forme de poudre de couleur **Brun rougeâtre moyen** par la méthode de synthèse classique de colorants azoïques (réaction de diazotation suivie d'une copulation sur le β-naphtol).

Par recristallisation dans le **Pentane**, des cristaux ont été obtenus et isolés sous forme de plaque de couleur rougeâtre, stable à l'air.

2.2. Etude cristallographique

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

Tableau 1. Données cristallographiques (Rassemble les valeurs des paramètres et certaines caractéristiques physiques)

Formule	$C_{18}H_{16}N_2O_3$
Dimension de la maille	$a = 12.09390 (40)$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 15.61670 (119)$ $\beta = 90.00^\circ$ $c = 16.50370 (119)$ $\gamma = 90.00^\circ$
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P b c a
Volume (\AA^3)	3117.001(345)
Z : nombre de motif par maille	8

2.3. Enregistrement et traitement des intensités diffractées

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

Tableau 2. Conditions d'enregistrement.

Température	293(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement λ -Mo	0.71073 (Å)
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω -2 θ
Limite en θ (°)	0.998 à 25.35
Limite de l'enregistrement	$-13 \leq h \leq +13$ $-18 \leq k \leq +18$ $-19 \leq l \leq +19$
Réflexions collectées	5452

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

2.4. Détermination et affinement de la structure.

Les **5452** réflexions collectées et corrigées du facteur Lorentz-polarisation à l'aide du programme **SCALPACK**, sont réduites en **3014** réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé **C₁₈H₁₆N₂O₃**.

La résolution de la structure **C₁₈H₁₆N₂O₃** a été menée par les méthodes directes du programme **SHELXS-97**. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants.

A l'aide d'un programme de moindre carrés **SHELXL-97**, l'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope donne aux facteurs de reliabilité pondéré ωR_2 la valeur de **0.1605** et non pondéré **R₁** la valeur de **0.0523**.

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

$$\omega R_2 = 0.1605 \quad R_1 = 0.0523 \quad \text{G.O.O.F} = 1.0160.$$

Le **tableau 3** présente les coordonnées fractionnaires de tous les atomes de la molécule $C_{18}H_{16}N_2O_3$ ainsi que leur facteurs d'agitation thermique avec les écarts-types entre parenthèses, les angles de liaisons et les distances intra-atomiques sont présentés dans les **tableaux 4 et 5** respectivement.

Tableaux 3. Coordonnées atomiques

Atome	Charge	x	y	z	Atome	Charge	x	y	z
C5	C.2	0.901436	0.062389	0.874567	O3	O.3	0.90786	0.069909	0.956673
C10	C.2	1.31953	0.302329	0.547885	N1	N.3	1.03303	0.126626	0.681924
H6	H	1.36529	0.332165	0.512472	N2	N.2	1.11598	0.173573	0.70761
C14	C.2	1.38604	0.308419	0.796895	O2	O.3	0.867405	0.037372	0.625831
H8	H	1.40088	0.308782	0.852185	O1	O.2	1.08262	0.165179	0.536823
C3	C.2	0.800156	0.004369	0.762765	C6	C.2	0.975917	0.099392	0.821314
H2	H	0.741083	-0.027945	0.743622	H4	H	1.03521	0.131027	0.841093
C2	C.2	0.872815	0.041459	0.708413	C1	C.2	0.962093	0.089298	0.739008
C13	C.2	1.29593	0.264023	0.768391	C12	C.2	1.2725	0.261195	0.685915
H7	H	1.25006	0.235525	0.804698	C7	C.2	1.17989	0.212685	0.653067
C4	C.2	0.814355	0.014771	0.844635	C9	C.2	1.23436	0.257153	0.51665
H3	H	0.764739	-0.01055	0.880402	H5	H	1.22327	0.257126	0.46089
C8	C.2	1.1613	0.209657	0.56695	C16	C.2	1.43288	0.351375	0.663471
C11	C.2	1.34266	0.306494	0.632292	H10	H	1.47901	0.381142	0.628267
C18	C.3	0.998937	0.116747	0.989592	C15	C.2	1.45487	0.352481	0.744778

H14	H	0.993996	0.116984	1.04765		H9	H	1.51544	0.38254	0.764698
H15	H	0.996981	0.174556	0.969864		C17	C.3	0.78608	-0.015527	0.591053
H16	H	1.067	0.090157	0.973372		C9	C.2	1.23436	0.257153	0.51665
H13	H	0.791504	-0.012854	0.533076		H11	H	0.797074	-0.073491	0.608666
H12	H	0.714167	0.003668	0.607685		H1	H	1.01635	0.110431	0.613944

Tableaux 4. Les angles de liaisons (en degré) dans le composé



Atome1	Atome2	Atome3	Angle		Atome1	Atome2	Atome3	Angle
C5	O3	C18	117.78		N2	N1	H1	124.28
N2	N1	C1	118.89		C1	N1	H1	116.75
C1	C6	C5	119.94		N1	N2	C7	118.71
N1	C1	C6	122.75		C2	O2	C17	117.90
N1	C1	C2	116.71		H4	C6	C1	120.03
C6	C1	C2	120.52		H4	C6	C5	120.03
C7	C12	C13	122.49		C13	C12	C11	118.29
C7	C12	C11	119.22		N2	C7	C12	115.61
N2	C7	C8	124.09		H6	C10	C9	118.40
C12	C7	C8	120.30		C11	C10	C9	123.20
O3	C5	C6	123.93		H8	C14	C13	119.46
O3	C5	C4	116.48		H8	C14	C15	119.46
C6	C5	C4	119.59		C13	C14	C15	121.08
H6	C10	C11	118.40		H2	C3	C2	119.67
C2	C3	C4	120.65		H2	C3	C4	119.67
O2	C2	C1	114.82		C1	C2	C3	118.51

O2	C2	C3	126.67		C12	C13	C14	120.82
C5	C4	C3	120.78		C12	C13	H7	119.59
C5	C4	H3	119.61		C14	C13	H7	119.59
C3	C4	H3	119.61		O1	C8	C7	121.19
O1	C8	C9	121.27		C7	C8	C9	117.54
C12	C11	C10	118.14		C12	C11	C16	119.29
C10	C9	H5	119.21		C10	C11	C16	122.54
C8	C9	H5	119.21		O3	C18	H14	109.47
C11	C16	H10	119.33		O3	C18	H15	109.47
C11	C16	C15	121.34		O3	C18	H16	109.47
H10	C16	C15	119.33		H14	C18	H15	109.47
C14	C15	C16	119.18		H14	C18	H16	109.47
C14	C15	H9	120.41		H15	C18	H16	109.47
C16	C15	H9	120.41		C10	C9	C8	121.59
H13	C17	H12	109.47		O2	C17	H13	109.47
H13	C17	H11	109.47		O2	C17	H12	109.47
H12	C17	H11	109.47		O2	C17	H11	109.47

Tableaux 5. Les distances inter atomiques (Å)

Atome A	Atome B	Distance		Atome A	Atome B	Distance
C1	C6	1.378		C2	O2	1.366
C1	N1	1.401		C2	C3	1.383
C1	C2	1.407		C2	C1	1.407

C3	H2	0.930		C4	H3	0.930
C3	C4	1.372		C4	C3	1.372
C3	C2	1.383		C4	C5	1.381
C5	O3	1.362		C6	H4	0.930
C5	C4	1.381		C6	C1	1.378
C5	C6	1.385		C6	C5	1.385
C7	N2	1.335		C8	O1	1.279
C7	C8	1.440		C8	C9	1.421
C7	C12	1.457		C8	C7	1.440
C9	H5	0.930		C10	H6	0.930
C9	C10	1.351		C10	C9	1.351
C9	C8	1.421		C10	C11	1.422
C11	C16	1.395		C12	C13	1.391
C11	C12	1.415		C12	C11	1.415
C11	C10	1.422		C12	C7	1.457
C13	H7	0.930		C14	H8	0.930
C13	C14	1.375		C14	C13	1.375
C13	C12	1.391		C14	C15	1.381
C15	H9	0.930		C16	H10	0.930
C15	C16	1.368		C16	C15	1.368
C15	C14	1.381		C16	C11	1.395
C17	H11	0.960		C18	H14	0.960
C17	H13	0.960		C18	H15	0.960
C17	H12	0.960		C18	H16	0.960
C17	O2	1.407		C18	O3	1.430

H1	N1	1.168		H2	C3	0.930
H3	C4	0.930		H4	C6	0.930
H5	C9	0.930		H6	C10	0.930
H7	C13	0.930		H8	C14	0.930
H9	C15	0.930		H10	C16	0.930
H11	C17	0.960		H12	C17	0.960
H13	C17	0.960		H14	C18	0.960
H15	C18	0.960		H16	C18	0.960
N1	H1	1.168		N2	N1	1.313
N1	N2	1.313		N2	C7	1.335
N1	C1	1.401				

La numérotation des atomes correspond à celle des **figures 2 et 3**, vue en perspective de la molécule dessinée à l'aide des programmes **ORT EP3** et **MERCURY 2.2** SOUS WINDOW ^[63]

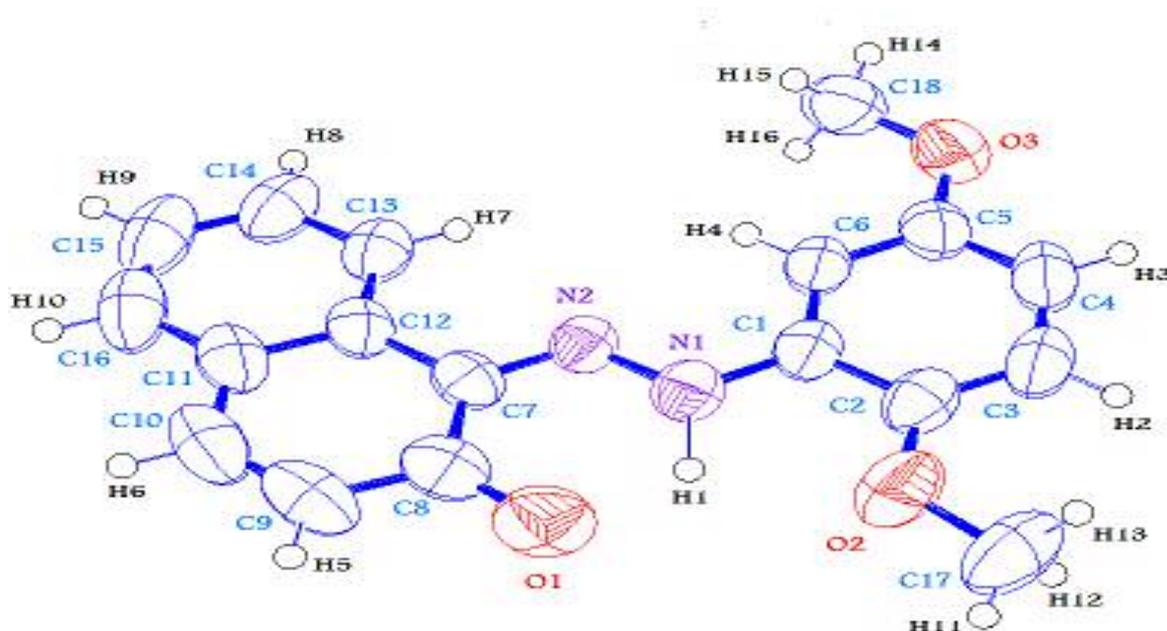


Figure 2. *Vue en Perspective de la Molécule 1 : $C_{18}H_{16}N_2O_3$.*

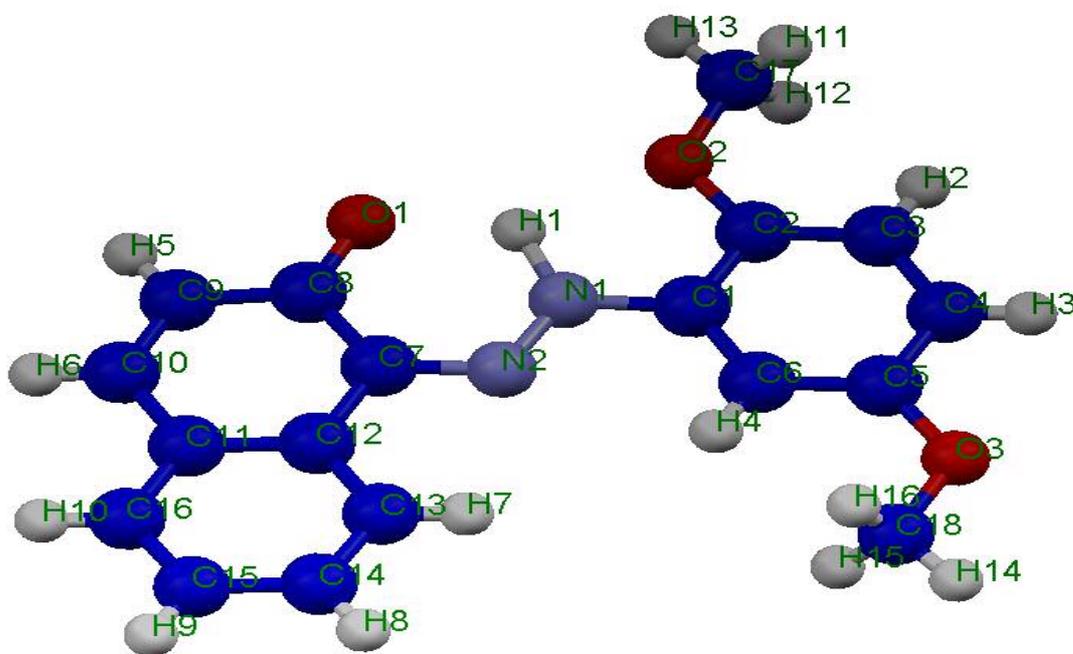


Figure 3. *Vue en Perspective de la Molécule 2 : $C_{18}H_{16}N_2O_3$.*

[63] : L.J. Farrugia, ORTEP3 for Windows, 1997, *J. Appl. Cryst.*, 30, 565.

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

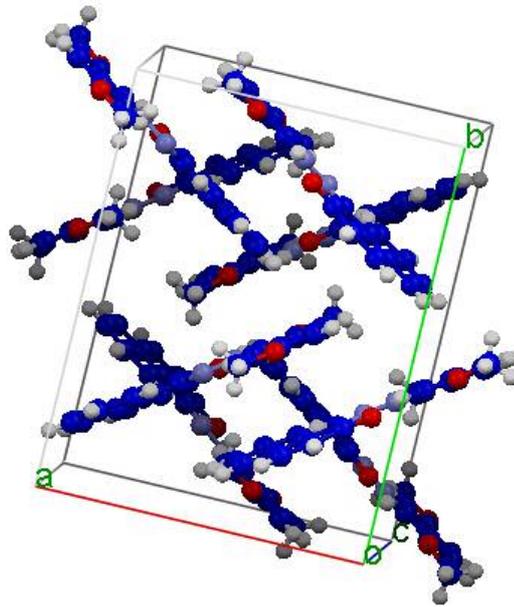


Figure 4. Vue en Perspective de la maille

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

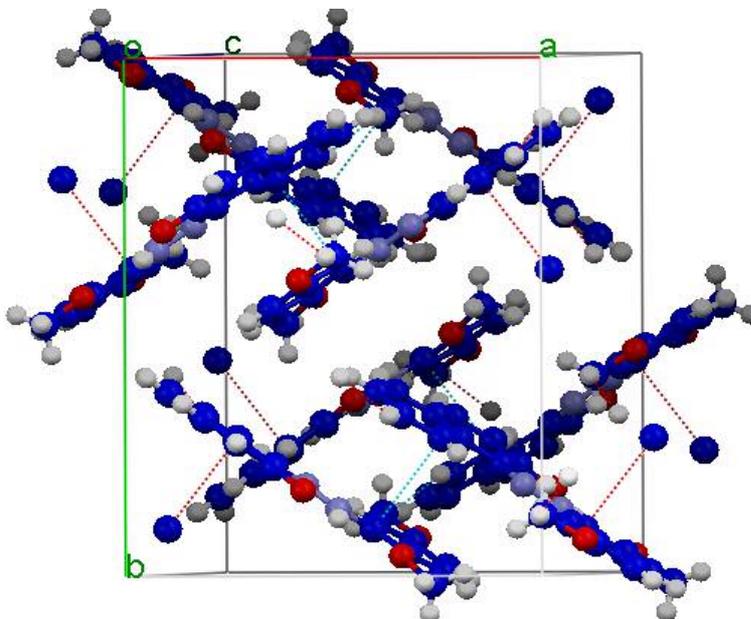


Figure 5. Vue en Perspective de la maille avec les interactions inter atomiques.

Les distances des liaisons de van der Waals dans la molécule $C_{18}H_{16}N_2O_3$, dans L'édifice cristallin sont présentés dans le **tableau 7**.

le tableau 7. Distance des liaisons de van der Waals dans la molécule $C_{18}H_{16}N_2O_3$.

H14	H8	-1+x,y,z	-1.5+x,1/2-y,2-z	2.312
H8	H14	-1+x,y,z	-1/2+x,1/2-y,2-z	2.312
H14	H8	1.5-x,1-y,-1/2+z	2-x,1/2+y,1.5-	2.312
H8	H14	1.5-x,1-y,-1/2+z	1-x,1/2+y,1.5-z	2.312
H14	H8	-1/2+x,1/2-y,1-z	-1+x,y,-1+z	2.312
H8	H14	-1/2+x,1/2-y,1-z	x,y,-1+z	2.312
H14	H8	2-x,1/2+y,1.5-z	2.5-x,1-y,-1/2+z	2.312
H14	H8	2-x,1-y,1-z	2.5-x,1/2+y,-1+z	2.312
H8	H14	2-x,1-y,1-z	1.5-x,1/2+y,-1+z	2.312
H14	H8	-1/2+x,y,1.5-z	-1+x,1/2-y,-1/2+z	2.31
H8	H14	-1/2+x,y,1.5-z	x,1/2-y,-1/2+z	2.312
H14	H8	1.5-x,1/2+y,z	2-x,1-y,2-z	2.312
H8	H14	1.5-x,1/2+y,z	1-x,1-y,2-z	2.312
H14	H8	-1+x,1/2-y,-1/2+z	-1.5+x,y,1.5-z	2.312
C1	C13	-1+x,y,z	-1.5+x,y,1.5-z	3.391
C13	C1	-1+x,y,z	-1/2+x,y,1.5-z	3.391
C1	C13	1.5-x,1-y,-1/2+z	2-x,1-y,1-z	3.391
C13	C1	1.5-x,1-y,-1/2+z	1-x,1-y,1-z	3.391
C1	C13	-1/2+x,1/2-y,1-z	-1+x,1/2-y,-1/2+z	3.391
C13	C1	-1/2+x,1/2-y,1-z	x,1/2-y,-1/2+z	3.391
C1	C13	2-x,1/2+y,1.5-z	2.5-x,1/2+y,z	3.391

C13	C1	$2-x, 1/2+y, 1.5-z$	$1.5-x, 1/2+y, z$	3.391
C1	C13	$2-x, 1-y, 1-z$	$2.5-x, 1-y, -1/2+z$	3.391
C13	C1	$-1/2+x, y, 1.5-z$	x, y, z	3.391
C13	C1	$1.5-x, 1/2+y, z$	$1-x, 1/2+y, 1.5-z$	3.391
C1	C13	$-1+x, 1/2-y, -1/2+z$	$-1.5+x, 1/2-y, 1-z$	3.391
N1	O1	$1.5-x, 1-y, -1/2+z$	$-1/2+x, 1/2-y, 1-z$	2.541
N1	O1	$-1/2+x, 1/2-y, 1-z$	$1.5-x, 1-y, -1/2+z$	2.541
N1	O1	$2-x, 1/2+y, 1.5-z$	$2-x, 1-y, 1-z$	2.541
N1	O1	$2-x, 1-y, 1-z$	$2-x, 1/2+y, 1.5-z$	2.541
N1	O1	$-1/2+x, y, 1.5-z$	$-1/2+x, y, 1.5-z$	2.541
N1	O1	$1.5-x, 1/2+y, z$	$1.5-x, 1/2+y, z$	2.541
N1	O1	$-1+x, 1/2-y, -1/2+z$	$-1+x, 1/2-y, -1/2+z$	2.541

Projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur les plans (bc) , (ac) et (ab)

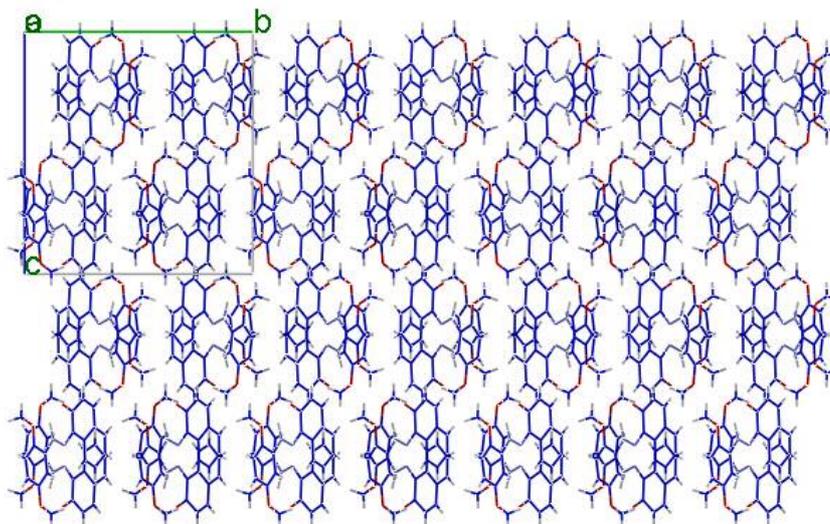


Figure 6. Projection de la structure sur le plan (bc) .

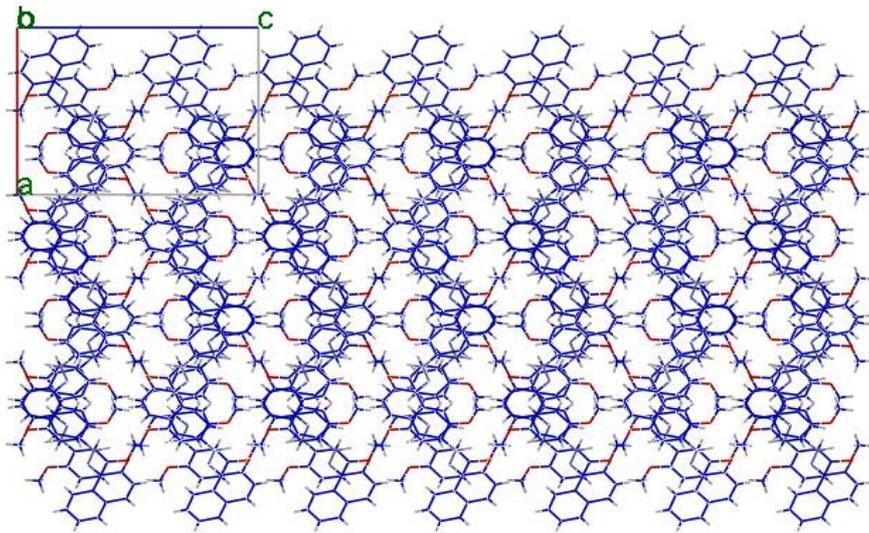


Figure 7. Projection de la structure sur le plan (ac).

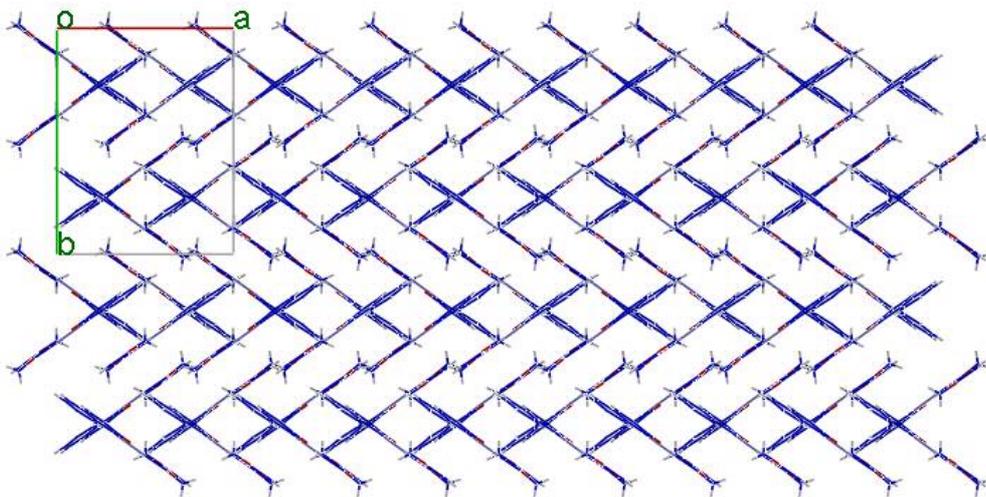


Figure 8. Projection de la structure sur le plan (ab).

1.4. Description de la structure et discussion

La structure moléculaire analysée $C_{18}H_{16}N_2O_3$ correspondant au monomère, se présente sous la forme quinonehydrazone qui constitue en effet le tautomère thermodynamiquement favorisé en raison de son énergie plus basse.

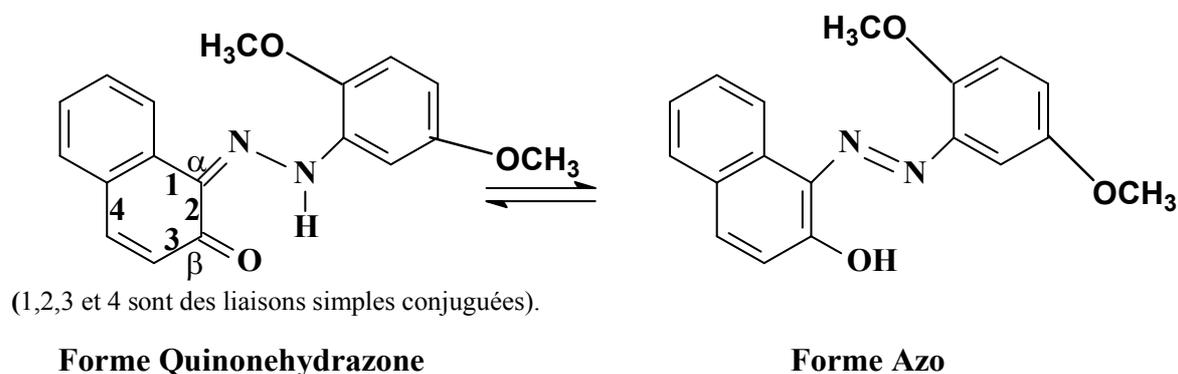
Cette molécule est constituée d'un cycle benzénique et d'un cycle de 2-naphtol liés entre eux par un pont de deux atomes d'azotes N_1 et N_2

Les distances C-C au sein du cycle benzénique varient autour d'une valeur moyenne de 1.380 Å, et les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120°.

Pour le cycle du noyau 2-naphtol lié à l'atome d'azote il y a quatre liaisons

C-C qui sont : [C(7)-C(8), C(7)-C(12), C(8)-C(9), C(10)-C(11)] qui se présentent comme des liaisons « simples » avec une longueur de valeur moyenne de 1.430 Å .

Ces distances caractérisent la forme quinonehydrazone qui laisse en effet apparaître des liaisons « σ » C-C 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 :



Les distances N(2)-C(7) [1.335Å], O(1) -C(8) [1.279Å] correspondant à une double liaison sont un peu plus grandes que la valeur d'une double liaison, mais la distance N(1)-N(2) [1.313Å] 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 légèrement les longueurs de liaison ‘simples’.

Pour la liaison N(1)-C(1)[1.401Å] 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.

Conclusion

La résolution structurale a montré que le [1-(2,5dimethoxyphénylazo)-2-naphtol] cristallise dans le groupe d'espace Orthorhombique P_{bca} , avec les paramètres :

$$a = 12.09390(40) \qquad \alpha = 90.00^\circ$$

$$b = 15.61670(119) \qquad \beta = 90.00^\circ$$

$$c = 16.50370(119) \qquad \gamma = 90.00^\circ$$

Cette étude montre et confirme que l’équilibre potentiel existant entre la forme azo et hydrazo est préférablement déplacé vers la forme hydrazo sous laquelle notre composé est cristallisé.

Annexe :

Donnés cristallographiques

data_import

_audit_creation_method	'WinGX-Routine IMPORT-KappaCCD'
_audit_creation_date	2009-06-25
_diffrn_radiation_type	Mok\a
_diffrn_radiation_monochromator	'horizontally mounted graphite crystal'
_diffrn_radiation_probe	x-ray
_diffrn_radiation_wavelength	0.71073
_diffrn_source	'Enraf Nonius FR590'
_diffrn_detector	'CCD plate'
_diffrn_detector_area_resol_mean	9
_diffrn_measurement_device	'95mm CCD camera on \k-goniostat'
_diffrn_measurement_device_type	KappaCCD
_diffrn_measurement_method	'CCD rotation images, thick slices'
_diffrn_orient_matrix_type	'by Bruker AXS Collect from scalepack cell'
_diffrn_orient_matrix_UB_11	0.749483E-1
_diffrn_orient_matrix_UB_12	-0.258024E-1
_diffrn_orient_matrix_UB_13	0.76743E-2
_diffrn_orient_matrix_UB_21	-0.31484E-2
_diffrn_orient_matrix_UB_22	-0.241143E-1
_diffrn_orient_matrix_UB_23	-0.560843E-1
_diffrn_orient_matrix_UB_31	0.347832E-1
_diffrn_orient_matrix_UB_32	0.534143E-1
_diffrn_orient_matrix_UB_33	-0.216126E-1
_computing_data_collection	'Collect (Bruker AXS BV, 1997-2004)'
_computing_data_reduction	'HKL Denzo and Scalepack (Otwinowski & Minor 1997)'
_computing_cell_refinement	'HKL Scalepack (Otwinowski & Minor 1997)'

_cell_length_a 12.0939(4)
 _cell_length_b 15.6167(12)
 _cell_length_c 16.5037(12)
 _cell_angle_alpha 90
 _cell_angle_beta 90
 _cell_angle_gamma 90
 _cell_measurement_reflns_used 3014
 _cell_measurement_theta_min 0.998
 _cell_measurement_theta_max 25.35

_diffraction_reflns_av_unetI/netI 0.636289E-1

diffraction_radiation_type 'Mo K-alpha'

_symmetry_space_group_name_H-M 'Pbca'

_chemical_formula_sum 'C18 H16 N2 O3'

_chemical_name_common '2.5 dimet penta'

_symmetry_cell_setting 'orthorhombic'

Coordonnées atomiques

Atome	Charge	x	y	z
O3	O.3	0.90786	0.069909	0.956673
N1	N.3	1.03303	0.126626	0.681924
N2	N.2	1.11598	0.173573	0.70761

O2	O.3	0.867405	0.037372	0.625831
O1	O.2	1.08262	0.165179	0.536823
C6	C.2	0.975917	0.099392	0.821314
H4	H	1.03521	0.131027	0.841093
C1	C.2	0.962093	0.089298	0.739008
C12	C.2	1.2725	0.261195	0.685915
C7	C.2	1.17989	0.212685	0.653067
C5	C.2	0.901436	0.062389	0.874567
C10	C.2	1.31953	0.302329	0.547885
H6	H	1.36529	0.332165	0.512472
C14	C.2	1.38604	0.308419	0.796895
H8	H	1.40088	0.308782	0.852185
C3	C.2	0.800156	0.004369	0.762765
H2	H	0.741083	-0.027945	0.743622
C2	C.2	0.872815	0.041459	0.708413
C13	C.2	1.29593	0.264023	0.768391
H7	H	1.25006	0.235525	0.804698
C4	C.2	0.814355	0.014771	0.844635
H3	H	0.764739	-0.01055	0.880402
C8	C.2	1.1613	0.209657	0.56695
C11	C.2	1.34266	0.306494	0.632292
C18	C.3	0.998937	0.116747	0.989592
H14	H	0.993996	0.116984	1.04765
H15	H	0.996981	0.174556	0.969864
H16	H	1.067	0.090157	0.973372

C9	C.2	1.23436	0.257153	0.51665
H5	H	1.22327	0.257126	0.46089
C16	C.2	1.43288	0.351375	0.663471
H10	H	1.47901	0.381142	0.628267
C15	C.2	1.45487	0.352481	0.744778
H9	H	1.51544	0.38254	0.764698
C17	C.3	0.78608	-0.015527	0.591053
H13	H	0.791504	-0.012854	0.533076
H12	H	0.714167	0.003668	0.607685
H11	H	0.797074	-0.073491	0.608666
H1	H	1.01635	0.110431	0.613944

Les angles de liaisons

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle	Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	C5	O3	C18	117.7	2	N2	N1	C1	118.89
2	N1	N1	H1	124.28	4	C1	N1	H1	116.75
5	N2	N2	C7	118.71	6	C2	O2	C17	117.90
7	H4	C6	C1	120.03	8	H4	C6	C5	120.03
9	C1	C6	C5	119.94	10	N1	C1	C6	122.75
11	N1	C1	C2	116.71	12	C6	C1	C2	120.52
13	C7	C12	C13	122.49	14	C7	C12	C11	119.22
15	C13	C12	C11	118.29	16	N2	C7	C12	115.61
17	N2	C7	C8	124.09	18	C12	C7	C8	120.30
19	O3	C5	C6	123.93	20	O3	C5	C4	116.48
21	C6	C5	C4	119.59	22	H6	C10	C11	118.40

23	H6	C10	C9	118.40		24	C11	C10	C9	123.20
25	H8	C14	C13	119.46		26	H8	C14	C15	119.46
27	C13	C14	C15	121.08		28	H2	C3	C2	119.67
29	H2	C3	C4	119.67		30	C2	C3	C4	120.65
31	O2	C2	C1	114.82		32	O2	C2	C3	126.67
33	C1	C2	C3	118.51		34	C12	C13	C14	120.82
35	C12	C13	H7	119.59		36	C14	C13	H7	119.59
37	C5	C4	C3	120.78		38	C5	C4	H3	119.61
39	C3	C4	H3	119.61		40	O1	C8	C7	121.19
41	O1	C8	C9	121.27		42	C7	C8	C9	117.54
43	C12	C11	C10	118.14		44	C12	C11	C16	119.29
45	C10	C11	C16	122.54		46	O3	C18	H14	109.47
47	O3	C18	H15	109.47		48	O3	C18	H16	109.47
49	H14	C18	H15	109.47		50	H14	C18	H16	109.47
51	H15	C18	H16	109.47		52	C10	C9	C8	121.59
53	C10	C9	H5	119.21		54	C8	C9	H5	119.21
55	C11	C16	H10	119.33		56	C11	C16	C15	121.34
57	H10	C16	C15	119.33		58	C14	C15	C16	119.18
59	C14	C15	H9	120.41		60	C16	C15	H9	120.41
61	O2	C17	H13	109.47		62	O2	C17	H12	109.47
63	O2	C17	H11	109.47		64	H13	C17	H12	109.47
65	H13	C17	H11	109.47		66	H12	C17	H11	109.47

Les distances inter atomiques

Atome A	Atome B	Distance		Atome A	Atome B	Distance
C1	C6	1.378		C2	O2	1.366
C1	N1	1.401		C2	C3	1.383
C1	C2	1.407		C2	C1	1.407
C3	H2	0.930		C4	H3	0.930
C3	C4	1.372		C4	C3	1.372
C3	C2	1.383		C4	C5	1.381
C5	O3	1.362		C6	H4	0.930
C5	C4	1.381		C6	C1	1.378
C5	C6	1.385		C6	C5	1.385
C7	N2	1.335		C8	O1	1.279
C7	C8	1.440		C8	C9	1.421
C7	C12	1.457		C8	C7	1.440
C9	H5	0.930		C10	H6	0.930
C9	C10	1.351		C10	C9	1.351
C9	C8	1.421		C10	C11	1.422
C11	C16	1.395		C12	C13	1.391
C11	C12	1.415		C12	C11	1.415
C11	C10	1.422		C12	C7	1.457
C13	H7	0.930		C14	H8	0.930
C13	C14	1.375		C14	C13	1.375
C13	C12	1.391		C14	C15	1.381
C15	H9	0.930		C16	H10	0.930

C15	C16	1.368		C16	C15	1.368
C15	C14	1.381		C16	C11	1.395
C17	H11	0.960		C18	H14	0.960
C17	H13	0.960		C18	H15	0.960
C17	H12	0.960		C18	H16	0.960
C17	O2	1.407		C18	O3	1.430
H1	N1	1.168		H2	C3	0.930
H3	C4	0.930		H4	C6	0.930
H5	C9	0.930		H6	C10	0.930
H7	C13	0.930		H8	C14	0.930
H9	C15	0.930		H10	C16	0.930
H11	C17	0.960		H12	C17	0.960
H13	C17	0.960		H14	C18	0.960
H15	C18	0.960		H16	C18	0.960
N1	H1	1.168		N2	N1	1.313
N1	N2	1.313		N2	C7	1.335
N1	C1	1.401				

Résumé

Ce mémoire de magister intitulé «**Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes**» est consacré à l'étude de dérivés de colorants azoïques. Une investigation par une recherche bibliographique présente les caractéristiques, l'usage alimentaire, pharmaceutique de ces colorants, avec quelques voies de synthèse citées dans la littérature.

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

Une méthode chromatographique à été adoptée pour la séparation de composés copulés avec le 1-Naphtol. Ce qui nous a permis de les distinguer.

L'analyse spectroscopique par les méthodes usuelles Infra Rouge et RMN (^1H , ^{13}C) a été complétée par une étude cristallographique, en utilisant le SHELX, pour déterminer la structure du '1-(2,5-Diméthoxyphénolazo)-2-Naphtol'. Cette résolution a montré que :

Ce composé s'est cristallisé dans le groupe d'espace P_{bca} du système Orthorhombique avec les paramètres de maille :

$$a = 12.09390 \text{ \AA}, \quad b = 15.61670 \text{ \AA}, \quad c = 16.50370 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad Z = 8$$

On a démontré, aussi que la forme la plus stable est la quinonehydrazone, sous laquelle, notre colorant est cristallisé, nous avons également confirmé que la molécule n'est pas complètement plane

Mot-clés: Synthèse, Colorants azoïques, Azo-structures, Diazotation, Copulation, chromophores, chromatographie, DRX.

ملخص

أطروحة الماجستير هذه و المعنونة ب:

«Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes»

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

أولا قمنا باصطناع بعض مشتقات من أصباغ الأزويك، بعدها تحديد خصائص نسبة المركبات المحصل عليها بطرق التحليل الطيفي المستعملة. ^{13}C , ^1H , Infra Rouge

بعدها إستعملنا طريقة الكر وما تو غرافية لفصل بعض أصباغ الأزويك

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 المصنعة , هذه الدراسة قادتنا إلى النتائج التالية :

المركب 1-(5.2) ديميتوكسي فينيل أزو)-2-نافتول الذي يتبلور في المجموعة الفضائية P_{hca} للنظام البلوري الأرتورمبيك بأبعاد الخلية التالية :

$$a = 12.09390 \text{ \AA}, \quad b = 15.61670 \text{ \AA}, \quad c = 16.50370 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad Z = 8$$

الكلمات المفتاحية: اصطناع- الأزوملونات- الرنين النووي المغناطيسي للهيدروجين و للكربون - الأشعة الحمراء -كروما توغرافية - الأشعة السينية.

Summary

This work untitled: «**Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes**»

Consecrate a study of the derivatives of azo dyes. We start with a research in this domain was very developed and attract the attention of chemists and a library search which gives the characteristics, the food and pharmaceutical use of these dyes with some ways of synthesis quoted in the literature.

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

Then, a characterization of structures by usual spectrometric methods: IR, ^{13}C , NMR ^1H , RX...

A chromatographic method was adopted for the separation of compounds copulas with 1-naphthol. This allowed us to distinguish between them.

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

The compound: ‘‘1-(2,5-Dimethoxyphénolazo)-2-Naphthol’’ crystallized in the orthorhombic space group \mathbf{P}_{bca} , with the parameters of asymmetric unit:

$$\mathbf{a} = 12.09390 \text{ \AA}, \quad \mathbf{b} = 15.61670 \text{ \AA}, \quad \mathbf{c} = 16.50370 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad \mathbf{Z} = 8$$

Key words: Synthesis, Azo dyes, Azonaphthol, Diazotation, Coupling, Chromophore, Chromatography, RX diffraction.