

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

Université Constantine 1  
Faculté des Sciences exactes  
Département de Chimie

N° d'ordre :

N° de série :

**THÈSE**

**de Doctorat en sciences**

*Option : Chimie inorganique.*

Intitulé:

**Synthèse et structure de complexes de  
métaux de transition à ligands azoïques  
tinctoriaux.**

*Présentée par* M<sup>elle</sup>. BOUGUERIA HASSIBA

Devant la commission d'examen :

BOUAOUD. Salah- Eddine Professeur à l'Université d'Oum el Bouaghi	Président
BOUCHOUL. Abd-el- kader Professeur à l'Université de Constantine	Encadreur
ROUAG. Djamil. Azzedine Professeur à l'université de Constantine	Co-Encadreur
OUAHAB. Lahcène Professeur à l'Université de Rennes	Examineur
MERAZIG. Hocine Professeur à l'Université de Constantine	Examineur
BOUACIDA. Sofiane Maitre de conférences à l'Université d'Oum el Bouaghi	Examineur
MEZAOUI. Djillali Professeur à l'Université d'Alger USTHB	Examineur

Soutenue le : 25/06/2014

## DEDICACES

*Je dédie ce travail à :*

*A mes parents pour leur patience et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragement, eux qui ont supporté mon stress et mes coups de colère tout au long de ce périple.*

*Mes frères et mes sœurs.*

*Mes nièces, et neveux*

*Ma meilleurs amis Nesrine.*

*Toute ma famille.*

*Et tous ceux qui me sont chers.*

*Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours le réussir.*

*Antoine De Saint-Exupéry*

# Remerciements

Le présent travail a été effectué au sein de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (**URCHEMS**). À la Faculté des Sciences exactes de l'Université Mentouri Constantine1, avec la précieuse collaboration d'Universités de Rennes. Je tiens à remercier tous les membres de cette équipe pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement, Monsieur **A. BOUCHOUL** Directeur de thèse, et Professeur à l'Université de Mentouri Constantine1, sans qui, je ne serais pas là aujourd'hui. Il a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche. Il a été présent dans mes débuts incertains, dans les moments de découragements où le doute s'installe. Il a su gérer mon stress sans jamais me faire part du sien.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **S.E. BOUAOUD** le directeur de l'URCHEMS et professeur à l'université d'Oum el Bouaghi. Je peux maintenant lui dire quelle a été ma joie de préparer cette thèse au sein de son labo. Sa disponibilité tout au long de ces années de recherche, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, son soutien moral et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude. Et d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur **L. OUAHAB**, Directeur de Recherche au laboratoire LCSIM UMR 6511, CNRS, Rennes (France), et Professeur à l'Université de Rennes (France) pour l'intérêt qu'ils a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Monsieur **H. MERAZIG**, Professeur à l'université de Constantine1 d'avoir accepté d'être membre de jury de ma thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **D. MEZAOUI**, Professeur à l'université USTHB à Alger (Algérie) pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté en acceptant de participer au jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur **S.BOUACIDA**, Maître de conférences à l'université d'Oum el bouaghi, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Je tiens plus particulièrement à remercier Monsieur **D.A.ROUAG**, Professeur à l'université de Constantine1 pour sa disponibilité, ses précieux conseils, son aide et surtout pour ses corrections du manuscrit.

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

Je tiens à remercier **M.A.Bensegueni** pour sa disponibilité et ses explications concernant le coté cristallographique.

Mes vifs remerciements a monsieur **T.Roisnel** responsable du centre de diffractométrie X de Rennes 1 (CDIFX) de faire l'enregistrement.

Je remercie chaleureusement monsieur **B.Lefeuve** technicien, pour son aide au laboratoire - le CRMPO (Spectres RMN et analyse élémentaire)

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **A.Boudraa** pour les différents coups de main qu'il ma apporté pour mener à bien ce travail.

Je remercie chaleureusement, **S.Chetioui**, **A.Benosmane**, **M.A.Benaouida**, **A.Mili** pour son compréhension et son aide.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Je voudrais également remercier tous les permanents et doctorants de l'UR CHEMS surtout les membres du labo de monsieur Bouaoud avec qui j'ai passé des moments agréables.

# Sommaire

	<b>Page</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Synthèse Bibliographique</b>	<b>4</b>
<b>Partie A : Généralités sur les structures moléculaires tinctoriales.</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Introduction.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Généralités sur les colorants .....</b>	<b>4</b>
<b>I.3 Origine de la couleur .....</b>	<b>6</b>
<b>I.4 Classification des colorants .....</b>	<b>6</b>
I.4.1    Classification chimique .....	<b>7</b>
I.4.1.1    Les colorants azoïques.....	<b>7</b>
I.4.1.2    Les colorants triphénylméthanes.....	<b>7</b>
I.4.1.3    Les colorants indigoïdes.....	<b>8</b>
I.4.1.4    Les colorants xanthènes.....	<b>8</b>
I.4.1.5    Les colorants anthraquinoniques.....	<b>9</b>
I.4.1.6    Les phtalocyanines.....	<b>9</b>
I.4.1.7    Les colorants nitrés et nitrosés.....	<b>10</b>
I.4.1.8    Les colorants soufre .....	<b>10</b>
I.4.2    Classification tinctoriale .....	<b>10</b>
I.4.2.1    Les colorants acides ou anioniques.....	<b>10</b>
I.4.2.2    Les colorants basiques ou cationiques.....	<b>11</b>
I.4.2.3    Les colorants de cuve.....	<b>11</b>
I.4.2.4    Les colorants à complexe métallique.....	<b>11</b>
I.4.2.5    Les colorants réactifs.....	<b>11</b>
I.4.2.6    Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	<b>12</b>
I.4.2.7    Les colorants dispersés.....	<b>12</b>

<b>I.5 Utilité .....</b>	<b>12</b>
<b>I.6 Nomenclature .....</b>	<b>13</b>
<b>I.7 Toxicité des colorants synthétiques.....</b>	<b>14</b>
I.7.1 Toxicité des colorants azoïques .....	14
I.7.2 Toxicité des triphénylméthanés.....	15
I.7.3 Toxicité des colorants Indigoïdes.....	15
I.7.4 Toxicité des colorants xanthènes.....	16
<b>I.8 Colorants azoïques .....</b>	<b>16</b>
I.8.1 Définition des colorants azoïques.....	16
I.8.2 Synthèse des colorants azoïques.....	16
I.8.3 Réactivité des colorants azoïques.....	29
<b>I.9 Structure et propriétés des composés azoïques.....</b>	<b>29</b>
I.9.1 Structure des composés azoïques.....	29
I.9.2 Propriétés optiques des composés azoïques.....	30
<b>I.10 Classification des composés azoïques.....</b>	<b>32</b>
<b>I.11 Conclusion .....</b>	<b>35</b>
<b>Partie B : Techniques expérimentales et rappels sur la collecte des données de diffraction des RX sur monocristal.</b>	<b>36</b>
<b>I.1 Techniques de cristallisation.....</b>	<b>36</b>
<b>I.2 Appareillage.....</b>	<b>36</b>
<b>I.3 Intérêt des colorants.....</b>	<b>37</b>
<b>I.4 Sélection des cristaux. ....</b>	<b>38</b>
<b>I.5 Collage des cristaux. ....</b>	<b>39</b>
<b>I.6 Collecte de la première image. ....</b>	<b>39</b>
<b>I.7 Collecte et réduction des données .....</b>	<b>40</b>
I.7.1 Collecte des données .....	40
I.7.2 Réduction des données .....	42

<b>I.8</b>	<b>Résolution de la structure .....</b>	<b>42</b>
I.8.1	Méthode de la fonction de Patterson.....	43
I.8.2	Les méthodes directes .....	44
<b>I.9</b>	<b>Affinement de la structure .....</b>	<b>45</b>
I.9.1	Méthode des moindres carrés .....	47
<b>I.10</b>	<b>Les facteurs d'accord ou de fiabilité. ....</b>	<b>48</b>
<b>I.11</b>	<b>Analyse, interprétation et présentation des résultats.....</b>	<b>48</b>

## Chapitre II

	<b>Synthèse, analyse spectroscopique et étude structurale de 1-phenylazo-2-naphtol</b>	<b>50</b>
<b>II</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>50</b>
<b>II.1</b>	<b>Partie expérimentale.....</b>	<b>50</b>
<b>II.2</b>	<b>Caractérisation préliminaire.....</b>	<b>51</b>
II.2.1	Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) .....	51
II.2.2	Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- <sup>1</sup> H) .....	52
II.2.3	Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- <sup>13</sup> C) .....	53
<b>II.3</b>	<b>Etudes cristallographiques.....</b>	<b>54</b>
II.3.1	Enregistrement des intensités.....	55
II.3.2	Résolution et affinement de la structure.....	56
<b>II.4</b>	<b>Description de la structure.....</b>	<b>56</b>
<b>II.5</b>	<b>Enchaînement tridimensionnel de la structure et réseau de liaison hydrogène.....</b>	<b>58</b>
<b>II.6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>61</b>

### Bibliographie

## Chapitre III

	<b>Synthèse, analyse spectroscopique et étude structurale de 1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol</b>	<b>63</b>
<b>III</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>63</b>
<b>III.1</b>	<b>Partie expérimentale.....</b>	<b>63</b>

<b>III.2</b>	<b>Caractérisation préliminaire.....</b>	<b>64</b>
III.2.1	Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) .....	64
III.2.2	Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- <sup>1</sup> H) .....	65
III.2.3	Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- <sup>13</sup> C) .....	66
<b>III.3</b>	<b>Etudes cristallographiques.....</b>	<b>67</b>
III.3.1	Enregistrement des intensités.....	67
III.3.2	Résolution et affinement de la structure.....	69
<b>III.4</b>	<b>Description de la structure et discussion.....</b>	<b>69</b>
<b>III.5</b>	<b>Enchaînement tridimensionnel de la structure et réseau de liaison hydrogène.....</b>	<b>72</b>
<b>III.6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>76</b>

## Bibliographie

### Chapitre IV

	<b>Synthèse, analyse spectroscopique et étude structurale de 1-(3-acetylphenylazo)- 2-naphtol</b>	<b>77</b>
<b>IV</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>77</b>
<b>IV.1</b>	<b>Partie expérimentale.....</b>	<b>77</b>
<b>IV.2</b>	<b>Caractérisation préliminaire.....</b>	<b>78</b>
IV.2.1	Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) .....	78
IV.2.2	Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- <sup>1</sup> H) .....	79
IV.2.3	Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- <sup>13</sup> C) .....	80
<b>IV.3</b>	<b>Etudes cristallographiques.....</b>	<b>81</b>
IV.3.1	Enregistrement des intensités.....	81
IV.3.2	Résolution et affinement de la structure.....	82
<b>IV.4</b>	<b>Description de la structure.....</b>	<b>83</b>
<b>IV.5</b>	<b>Enchaînement tridimensionnel de la structure et réseau de liaison hydrogène.....</b>	<b>86</b>
<b>IV.6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>89</b>

## Bibliographie

### Chapitre V

<b>Synthèse, analyse spectroscopique et étude structurale de 1-(4-tertbutyl-2-hydroxyphénylazo)-2-naphtol</b>		<b>91</b>
<b>V</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>91</b>
<b>V.1</b>	<b>Partie expérimentale.....</b>	<b>91</b>
<b>V.2</b>	<b>Caractérisation préliminaire.....</b>	<b>92</b>
V.2.1	Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) .....	92
V.2.2	Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- <sup>1</sup> H) .....	93
V.2.3	Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- <sup>13</sup> C) .....	94
<b>V.3</b>	<b>Etudes cristallographiques.....</b>	<b>95</b>
V.3.1	Enregistrement des intensités.....	96
V.3.2	Résolution et affinement de la structure.....	97
<b>V.4</b>	<b>Description de la structure.....</b>	<b>98</b>
<b>V.5</b>	<b>Enchaînement tridimensionnel de la structure et réseau de liaison hydrogène. ....</b>	<b>100</b>
<b>V.6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>103</b>
<b>Bibliographie</b>		
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>104</b>
<b>Publications</b>		
<b>Annexes</b>		
<b>Résumés</b>		

# **Introduction générale**

# Introduction générale

---

## Introduction générale

Dès les débuts de son aventure, l'homme a mis des couleurs dans sa vie, peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives. Les premiers colorants employés par l'homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées); quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale [comme les argiles] qui sont colorées par des oxydes métalliques (ocres). En effet, les colorants d'origine minérale, par leur facilité de préparation – uniquement le broyage –, sont très tôt employés, souvent dans la parure du corps. Les Chinois utilisaient déjà le cinabre (sulfure de mercure), 3000 ans av. J.-C., pour la préparation du rouge vermillon [1].

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions.

Les principaux modes de classification des colorants reposent, soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats qui sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Parmi les principales familles distinguées par le classement chimique, nous a effectué notre recherche sur les colorants azoïques, ces derniers représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes et ont un domaine d'application très large [1], tant sur le plan de l'application que celui de la multiplicité des structures étudiées.

Les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques, reposent sur le squelette de l'azobenzène, et sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liées par un groupe azo ( $-N=N-$ ). Ce groupe a été découvert vers 1860 par le chimiste anglais, né allemand, Johan Griess [2]. La majorité des colorants azoïques commercialement importants contient un groupe azo unique, ils sont donc appelés colorants azoïques ou des pigments, mais il y a beaucoup qui contiennent deux (diazoïques), trois (triazoloïques) ou plusieurs de ces groupes [3].

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui

## Introduction générale

---

facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, se sont des composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués.

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

Ces composés sont obtenus en traitant des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation. Suivie d'une copulation diazoïque, c'est-à-dire la réaction entre le composé diazoïque et les composés aromatiques du naphthol. La molécule diazoïque et l'autre molécule se condensent et forment une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un groupe diazoïque. Le composé ainsi formé est appelé composé azoïque ou colorant azoïque. Il est stable et coloré [4].

Dans ce travail, présenté en cinq chapitres, nous évoquerons, en un premier chapitre, une recherche bibliographique où sont successivement abordés : généralités sur les colorants, leur classification et application suivie d'une présentation des colorants azoïques.

Dans le deuxième chapitre, on décrira la voie de synthèse qui nous a conduit à l'obtention du **1-phénylazo-2-naphthol**, avec l'identification des groupements majeurs de ce composé par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), infra rouge et l'analyse élémentaire ainsi qu'une étude structurale sur le colorant obtenu.

Le troisième chapitre, est relatif à la présentation de l'étude structurale et l'analyse spectroscopique de **1-(2-cyanophénylazo)-2-naphthol**. Ce dernier a été préparé par la diazotation de 2-cyanoaniline suivi d'une copulation avec le B-naphthol, puis caractérisées par RMN (résonance magnétique nucléaire), IR, l'analyse élémentaire et diffraction des rayons X.

## Introduction générale

---

Le quatrième chapitre présente la synthèse, caractérisation et détermination structurale par rayons X du composé **1-(3-acétophénylazo)-2-naphtol**.

Le cinquième et le dernier chapitre sera consacré à la synthèse, caractérisation et l'étude cristallographique du composé **1-(5-tertbutyl-2-hydroxyphénylazo)-2-naphtol**.

Les quatre nouveaux composés azoïques étudiés au cours de ce travail sont :

*1-phénylazo-2-naphtol*

*1-(2-cyanophénylazo)-2-naphtol*

*1-(3-acétophénylazo)-2-naphtol*

*1-(4-tertbutyl-2-hydroxyphénylazo)-2-naphtol*.

Ce travail a fait l'objet de quatre publications internationales en (2013-2014) et de plusieurs communications nationales et internationales.

**Bibliographies:**

- [1]. Othmer K., «*Encyclopedia of Chemical Technology*», Vol.5, John Wiley and Sons, 1975.
- [2]. Encyclopédie " Universalis V.12 " CD ROM.
- [3]. Abrahart E.N., «*Dyes and Their Intermediates*», Edward Arnolds Ed., **1987**.
- [4]. Venkataraman K., «*The Chemistry of Synthetic Dyes*», Vol.III. John Xiley and Sons,New York, **1987**.

# CHAPITRE I

## Synthèse bibliographique

# Synthèse bibliographique

---

## Synthèse bibliographique

La revue bibliographique présentée dans ce chapitre est divisée en deux parties. La partie A représente des généralités sur les structures moléculaires tinctoriales. Dans la partie B nous avons présenté les techniques expérimentales et rappels sur la collecte des données de diffraction des RX sur monocristal.

### **Partie A : Généralités sur les structures moléculaires tinctoriales.**

#### **I.1 Introduction**

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [1].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes par an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [2,3]. Dans le domaine alimentaire, ils permettent de renforcer la couleur d'un produit, mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse [4].

#### **I.2 Généralités sur les colorants**

Dans cette partie, nous définissons les colorants, puis nous présentons aussi leur historique, leurs applications et leurs classifications. Depuis la découverte de la "mauvéine" par Perkin en 1856 et la fuchsine par Verguin en 1858, l'industrie des colorants synthétiques était née et de très nombreux colorants ont été élaborés; on en dénombre aujourd'hui plus de 10.000 en production industrielle, il était alors nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais *colour index*, noté C.I.). Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom de l'index de couleur (C.I.). Ses caractéristiques essentielles telles que formule chimique, couleur et nuance, résistance

## Synthèse bibliographique

---

à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques y sont décrites ainsi que ses principaux domaines d'utilisation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [5]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [6]; la molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le tableau I.A.1).

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons  $\pi$  et / ou des doublets libres d'électrons dits non liants (électrons n) situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome qui, en participant au système conjugué, entraînent un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.

De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaisons multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers le visible.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système  $\pi$ . La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [7]. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante dans le tableau I.A.1 suivant:

## Synthèse bibliographique

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
-N = N : groupe azoïque	-NH <sub>2</sub> : Amino
-N = O : groupe nitroso	-NHCH <sub>3</sub> : Methylamino
-C = O : groupe cétonique ou carbonyle	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : Dimethylamino
-C=C : groupe vinyl	-OH: Hydroxyle
-NO <sub>2</sub> : groupe nitro	-OR: Alkoxy
-C=S : thiocarbonyle	Groupes donneurs d'électrons

**Tableau I-A-1** : Les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante

### I.1 Origine de la couleur

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée.

Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le tableau I.A.1 répertorie quelques chromophores identifiés par Witt, 1876. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule, de plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH<sub>2</sub>) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome (tableau I.1). Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule.

### I.2 Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de différentes familles chimiques.

# Synthèse bibliographique

---

## I.4.1 Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

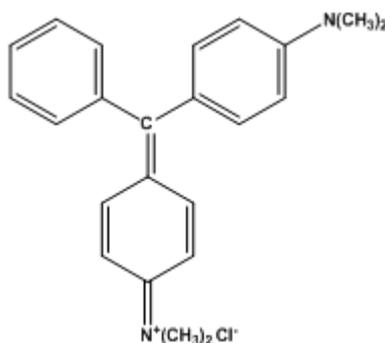
### I.4.1.1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux aromatiques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [8,9]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau par exemple le soudan II (C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O).

Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [9]. Ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [10].

### I.4.1.2 Les colorants triphénylméthanés

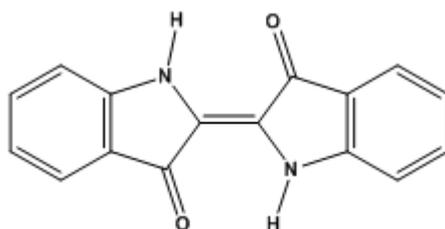
Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille. Un exemple d'un tel colorant est C.I. Basic Green 4:



**Figure I.A.1:** C.I. Basic Green 4.

### I.4.1.3 Les colorants indigoïdes

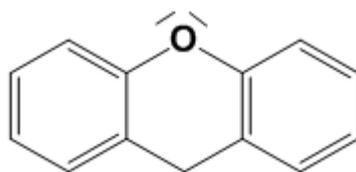
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux [11-13].



**Figure I.A.2 :** Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.

### I.4.1.4 Les colorants xanthènes

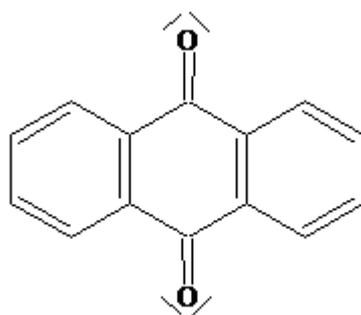
Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [14,15].



**Figure I.A.3** Structure moléculaire d'un colorant xanthénique.

## I.4.1.5 Les colorants anthraquinoniques

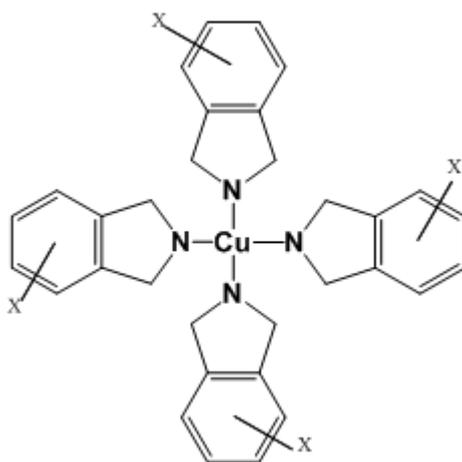
Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce type de colorant est l'antraquinone qui présente le chromophore carbonyle  $>C=O$  sur un noyau quinonique qui est le chromogène.



**Figure I.A.4** Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.

## I.4.1.6 Les phtalocyanines

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé, parce que le plus stable, est la phtalocyanine de cuivre. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments.



**Figure I.A.5:** Structure de phtalocyanine (exemple : phtalocyanine de cuivre)

### I.4.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés

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 (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

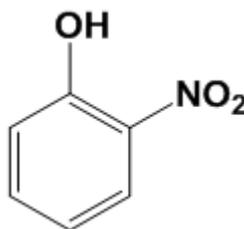


Figure I.A.6: Structure moléculaire d'un colorant nitré.

### I.4.1.8 Les colorants au soufre

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires de structure incertaine. Le plus important est le noir 1 qui est obtenu par chauffage du 2,4-dinitrophénol avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. Une forme réduite soluble du sulfure de sodium peut alors imprégner la fibre. La forme insoluble est ensuite régénérée in situ par un courant d'air.

## I.4.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [16].

### I.4.2.1 Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes 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 acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide

## Synthèse bibliographique

---

sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants: azoïques et anthraquinoniques [16].

### **I.4.2.2 Les colorants basiques ou cationiques**

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 [16].

### **I.4.2.3 Les colorants de cuve**

Sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés 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.

### **I.4.2.4 Les colorants à complexe métallique**

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des colorants azoïques et anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain, d'aluminium ou de fer. Ces sels sont appelés mordant. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide avec lequel est traitée, avant la teinture, la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre.

### **I.4.2.5 Les colorants réactifs**

Ces composés contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfonique 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 [17].

## Synthèse bibliographique

---

### **I.4.2.6 Les colorants développés ou azoïques insolubles**

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

### **I.4.2.7 Les colorants dispersés**

Ces colorants 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.

### **I.3 Utilité**

Notre environnement ne peut plus se passer de matières colorantes, l'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car des nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement dans [18 - 23]

- l'industrie textile, fourrure, cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textile à usage médical...);
- l'industrie des matières plastiques (pigments);
- l'industrie du bâtiment : peintures (pigment), matériaux de construction, céramiques...;
- l'imprimerie (encres, papier);
- l'industrie pharmaceutique (colorants);
- l'industrie des cosmétiques (colorations capillaires);
- diverses industries, utilisées pour les carburants et l'huiles;
- l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires ...).

En effet les denrées alimentaires sont attirantes car très colorées. Une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments. On

## Synthèse bibliographique

---

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

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

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

### I.4 Nomenclature

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

## Synthèse bibliographique

---

tinctoriale sont répertoriés tous les noms commerciaux sous lesquels un colorant peut être vendu.

### **I.5 Toxicité des colorants synthétiques**

#### **I.7.1 Toxicité des colorants azoïques**

Une étude effectuée sur le recoupement des  $DL_{50}$  avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [24]. 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 aérobiques [8].

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 [25]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes chez l'homme et l'animal [8,26-29].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [30], ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays [30].

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [26]. La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450 [24]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [26,30].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [30], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

## Synthèse bibliographique

---

### **I.7.2 Toxicité des triphénylméthanés**

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [27,31]. Fernandes et al. [32], Rao [33] et Culp et al. [34] ont établi que la verte malachite, colorant couramment utilisé en industrie, et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthyle sont obtenus par voie bactérienne [35] ou levure [36,37]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [31].

Dans le cas de la verte malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [38]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et du p-diméthylaminophenol [38]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [39]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

### **I.7.3 Toxicité des colorants Indigoïdes**

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de la peau et de l'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. L'utilisation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [40].

On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [41]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [42–44]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec nausée, vomissement et diarrhée [45,46].

Des essais sur ce type de colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez la souris [47] et à court terme chez le porc [48].

### **I.7.4 Toxicité des colorants xanthéniques**

Les colorants xanthéniques sont toxiques pour un large spectre d'insectes [49-54]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux, chez les bovins, par Hawkins [55] et Hawkins et al. [56,57] qui ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves (L<sub>3</sub>) de ces parasites. Plus récemment, les colorants xanthènes ont été utilisés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [58].

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation [59], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [60,61]. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère du colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

### **I.6 Colorants azoïques**

#### **I.8.1 Définition des colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyles ou aryles, identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques.

#### **I.8.2 Synthèse des colorants azoïques**

Les colorants azoïques constituent la famille la plus utilisée dans l'industrie (60-70%). Ils sont produits en général par deux réactions, une réaction de diazotation suivi d'une copulation.

##### **A. Diazotation :**

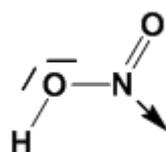
La diazotation correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines pour former le sel de diazonium. Les sels d'aryldiazonium sont généralement préparés par réaction de l'aniline avec de l'acide nitreux, qui est généré (in situ) à partir d'un nitrite minéral [62].

## Synthèse bibliographique

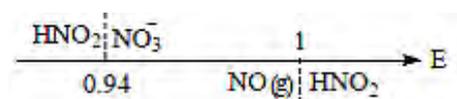
Contrairement aux ions alkyldiazonium, qui se décomposent rapidement en azote moléculaire et carbocation, les ions aryldiazonium sont assez stables pour exister en solution à base température et même a température ambiante. Ils peuvent être isolés sous forme de sels avec des anions non-nucléophiles comme le tétrafluoroborate. La formation du diazonium implique l'addition de  $\text{NO}^+$  sur le groupe amino, suivie de l'élimination d'eau.

### **-L'ion nitrosonium:**

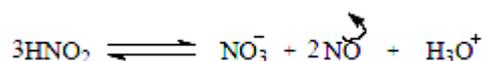
L'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  dont la structure de Lewis est se présente sous une forme coudée avec un angle heproc de  $120^\circ$  [63].



Du point de vue redox, l'acide nitreux n'est pas stable thermodynamiquement en solution aqueuse :

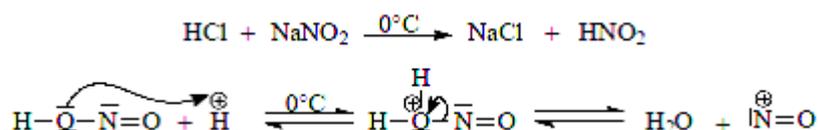


Il se dismute selon :



Ainsi pour l'anion préparer (in situ), on utilise un acide fort ( $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et du nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) en solution aqueuse à une température de  $0^\circ\text{C}$ .

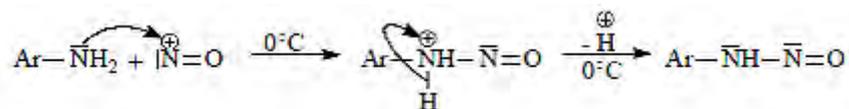
Le milieu acide favorise la protonation et l'apparition de l'électrophile  $\text{NO}^+$ .



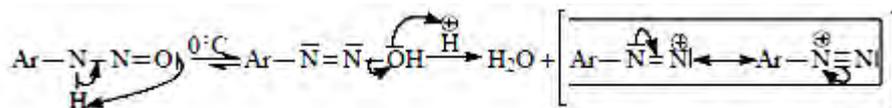
- Dans les amines aromatiques l'ion nitrosonium réagit sur le site nucléophile aminé du substrat et non sur le noyau aromatique, car ce dernier exige la présence d'un électrophile puissant, ce qui n'est pas le cas de  $\text{NO}^+$ , électrophile faible qui ne réagit pratiquement pas sur  $\text{Ar-H}$ .

L'attaque électrophile de  $\text{NO}^+$  conduit à la N-nitrosoaniline :

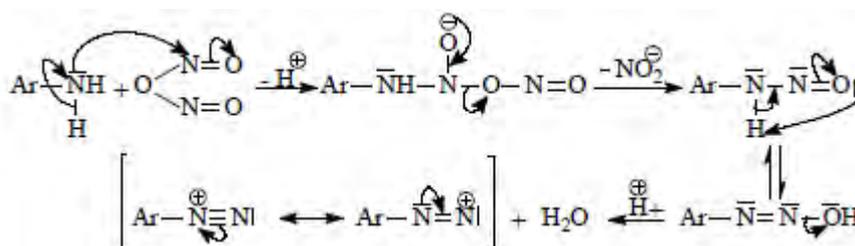
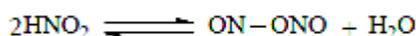
## Synthèse bibliographique



Une tautomérie se produit alors par réarrangement interne acido-basique :



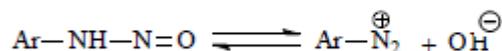
- En milieu faiblement acide, on obtient le véritable agent nitroso  $\text{N}_2\text{O}_3$  (sous forme anhydride) selon la réaction :



- En solution alcaline les ions diazonium sont transformés en anions diazoates, qui sont en équilibre avec des diazooxydes [64].



- En plus des techniques classiques de diazotation en solution aqueuse, l'ion diazonium peut être formé dans un solvant organique par réaction avec les nitrites d'alkyle.

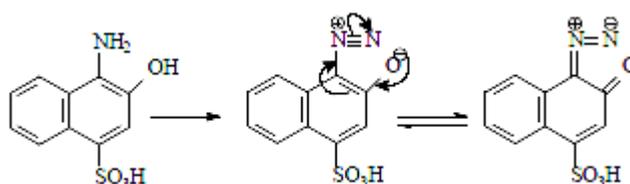


- La facilité de diazotation des amines aromatiques est fonction de leur basicité qui dépend, elle même, de la nature et de la position des substituants présents sur le noyau. Les amines très basiques, porteuses de substituants électrodonneurs sont facilement attaquées par les agents de diazotation, alors que les amines peu basiques renfermant des substituants électroattracteurs sont plus résistantes à la diazotation.

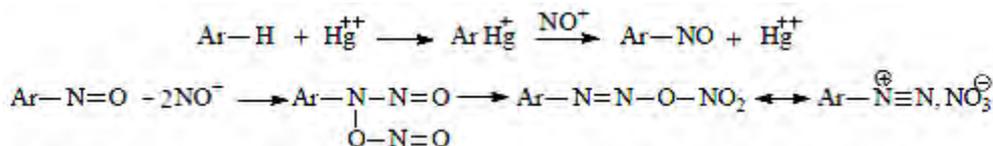
## Synthèse bibliographique

- Il existe d'autres bonnes méthodes de diazotation que l'on applique aussi aux composés amino sulfoniques et aux aminophénols.

Dans le cas de certains aminophénols très sensibles à l'action oxydante de l'acide nitreux, on doit recourir quelquefois à des techniques spéciales. Ainsi, le 1-amino-2-hydroxy-4-sulfonaphtalène, intermédiaire important, est diazoté en absence d'acide minérale, en solution aqueuse vers 20°C, par le nitrite de sodium sous forte agitation [65].



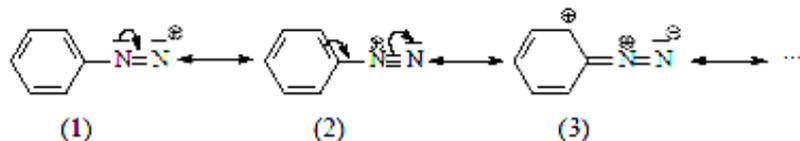
- On peut diazoter aussi certains composés aromatiques autres que les amines primaires par action de l'acide nitreux en milieu sulfurique, en présence de sels mercuriques comme catalyseur, le mécanisme proposé correspond au schéma suivant [66].



### A.1 -Stabilité des sels de diazonium.

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

On prend comme exemple le cation phényle diazonium, on a les mésomères suivants [63]:



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

## Synthèse bibliographique

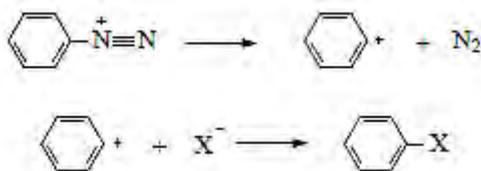
L'ion diazonium aromatique  $\text{Ar-N}_2^+$  (sels d'aryldiazonium) constituent des électrophiles faibles car la charge (+) est délocalisée, ils n'entrent donc en réaction  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$  qu'avec les aromatiques plus fortement activés (couplage azo). Dans d'autres réactions, le cation diazonium perd plutôt de l'azote.

### A.2 -Réactivité d'aryldiazonium.

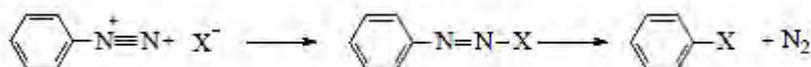
#### ✓ Réaction avec départ d'azote :

La grande efficacité des ions aryldiazonium en tant qu'intermédiaires de synthèse provient de la qualité de  $\text{N}_2$  comme un excellent groupe sortant. Il y a au moins trois mécanismes pour cette substitution.

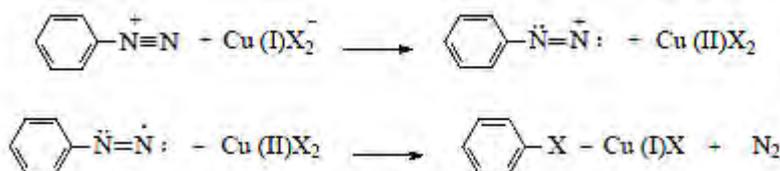
- L'un implique une décomposition unimoléculaire de l'ion, suivie de la capture du cation aryle formé par un nucléophile. Le cation phényle est très instable et en conséquence très peu sélectif [67]. Soit le solvant, soit un anion agit comme nucléophile.



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



- Le troisième mécanisme est un processus de transfert d'électron. Ce mécanisme est particulièrement vraisemblable dans les réactions où les sels de cuivre sont employés comme catalyseurs [68].



Les exemples types de ces trois mécanismes sont respectivement:

- a- L'hydrolyse des sels de diazonium en phénols [69].
- b- La réaction avec les ions azotures pour former des azotures d'aryle [70].

## Synthèse bibliographique

c- La réaction avec les halogénures cuivreux pour donner des chlorures ou des bromures d'aryle [71].

### ✓ Réaction maintenant l'azote:

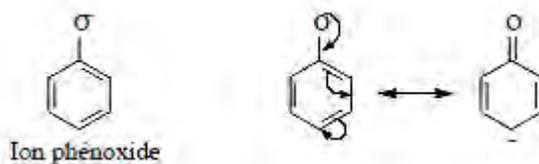
Les plus importantes parmi les réactions qui conservent les deux atomes d'azote dans la molécule sont les copulations. Elles consistent à éliminer l'anion avec un hydrogène du réactif et souder le reste sur le groupement  $N_2$ . Les principaux de ces réactifs sont les amines benzéniques primaires et secondaires, ainsi que les phénols [72].

### B. Copulation diazoïque.

La copulation diazoïque peut être considérée comme une substitution électrophile par un cation diazonium. Il s'ensuit que les positions où le couplage se produirait sont celles où il y a une densité accrue d'électrons, généralement sur les atomes de carbone dans les systèmes aromatiques ou les systèmes hétérocycliques aromatiques, et dans certains cas, sur des atomes de carbone actifs d'une chaîne aliphatique comme dans l'acétoacétanilide, en chlorure de benzenediazonium, le cation de diazonium peut être représenté comme hybride de résonance selon [73]:

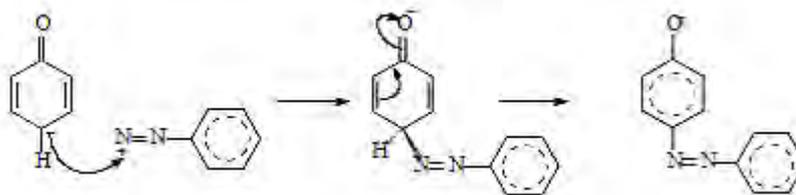


Par rapport à  $\text{NO}_2^+$  ou  $\text{SO}_3^+$  le cation de diazonium est un électrophile faible. Les groupes électrodonneurs puissants tels que  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ , doivent être présents dans le système aromatique du copulant, pour que la réaction de copulation ait lieu. Ainsi quand l'aniline diazotée est ajoutée à une solution de phénol dans la soude caustique, l'anion de phénoxide est l'espèce réactive dont résulte le composé azoïque :

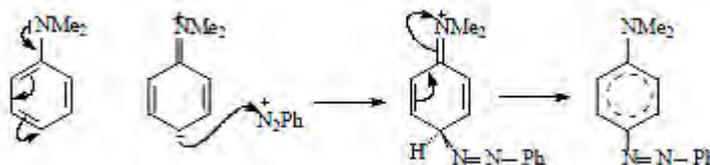


L'attaque est favorisée sur l'atome de carbone en position para et le mécanisme peut être représenté comme suit :

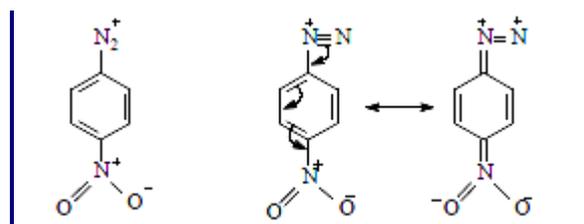
## Synthèse bibliographique



Avec des amines aromatiques tertiaires une situation semblable surgit :



Les copulations avec les amines sont habituellement effectuées dans une solution légèrement acide, l'espèce réactive étant la molécule d'amine libre. Là où les groupes électroattracteurs, en particulier  $-\text{NO}_2$ , sont en position ortho ou para par rapport au groupe amine diazoté, " l'énergie d' accouplement " du cation diazonium augmente, c'est-à-dire que son caractère électrophile s'accroît en raison de la charge positive accrue sur le groupe diazoïque :



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

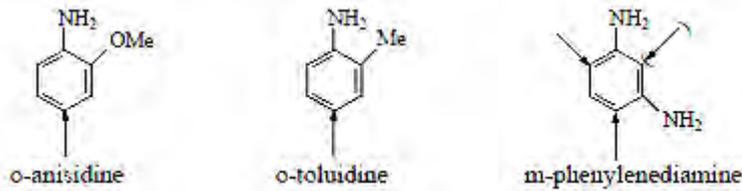
### B.1-Composants de copulation [73].

#### B.1.a Dérivés de benzène.

##### a)-Amines.

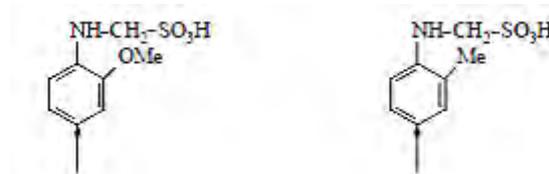
Les amines aromatiques primaires sont utiles et souvent utilisées comme copulants. Quelques exemples importants sont:

## Synthèse bibliographique



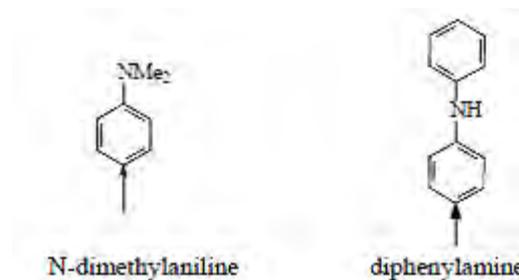
Les flèches indiquent la position habituelle de couplage. La copulation est habituellement effectuée en milieu acide.

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



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

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

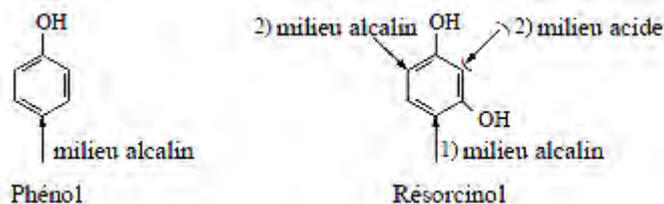


### b)-Dérivés hydroxy.

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

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

## Synthèse bibliographique



### c)-Acide salicylique.

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



### B.1.b Dérivés de naphthalène.

#### a)-Naphthols.

Parmi les copulant cité précédemment le 2-naphthol est le plus important, son acide du dérivé 2-hydroxy-3-naphthoïque est un composant utilisé dans des couleurs de développement photographique et provoque le 2-hydroxy-3-naphtharylamides largement répandu.

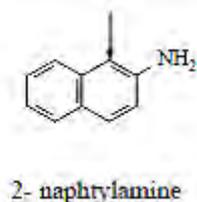
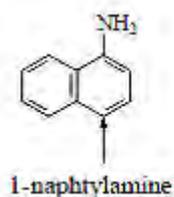
Le 1-naphthol couplera, dans des conditions fortement alcalines, en position-2, particulièrement avec des diazo-oxydes.



#### b)-Naphthylamines.

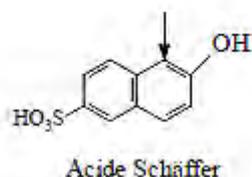
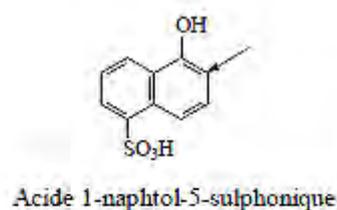
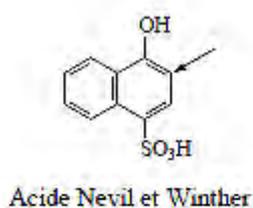
La copulation est généralement effectuée en milieu acide dans les deux cas:

## Synthèse bibliographique

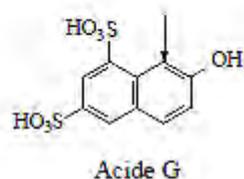
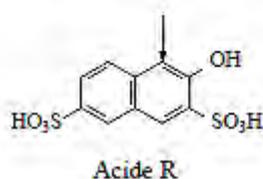
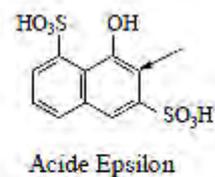
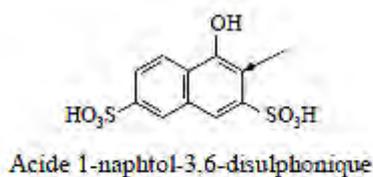


Le 2-naphthylamine, un carcinogène puissant connu, n'est plus fabriqué de nos jours alors que le 1-naphthylamine est employé comme diazoïque ou copulant, ou par fois en même temps les deux. Les dérivés acides sulfoniques des naphthylamines, particulièrement ceux qui contiennent plus d'un groupe -SO<sub>3</sub>H ne sont pas cancérogènes et sont généralement appliqués dans la fabrication de colorants azoïques. Les exemples de ces dérivés du naphthalène les plus intensivement utilisés comme composants de copulations sont énumérés ci-dessous :

### *-Acides de naphtholmonosulphonique.*

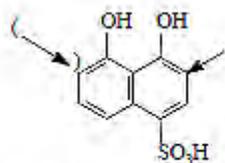


### *- Acides de naphtoldisulphonique.*

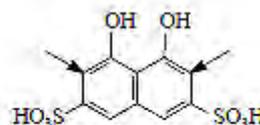


## Synthèse bibliographique

### - Acides de dihydroxynaphtalenesulphonique .



Acides 4,5-dihydroxynaphtalene-  
1-sulphonique



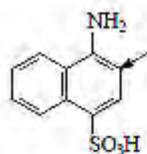
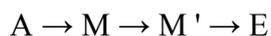
Acide chromotropique

### -Acides de naphthylaminesulphonique.

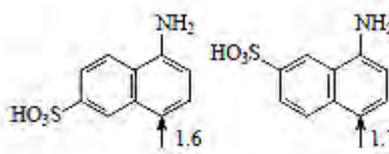
La présence de fonctions amines primaires dans les copulants permet la création d'un chromophore azo supplémentaire sur la structure de base (extension) ; ceci est généralement utilisé en stratégie de synthèse de colorants disazo et trisazo du type :



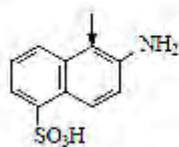
et



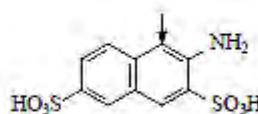
Acide naphtionique



Acide de Cleve



Acide 2-aminonaphtalene-  
5-sulphonique

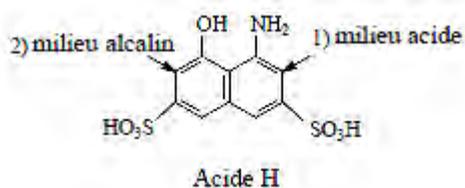


Acide 2-aminonaphtalene-  
3,6-disulphonique

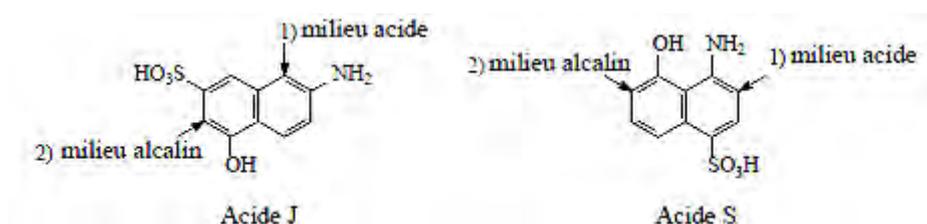
### - Acides d'aminonaphtolsulphonique.

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

## Synthèse bibliographique

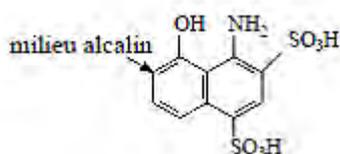


L'acide J qui est induit substantiellement dans les cotons, est un composant qui se couple deux fois, de même que l'acide S qui est également employé en quantité assez significative en industrie des textiles.

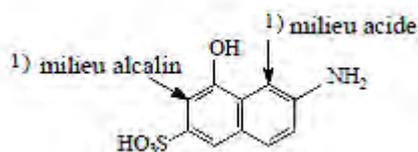


Deux autres composants, bien connus, de copulation sont :

- ✓ L'acide de Chicago:

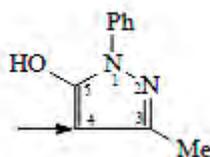


- ✓ L'acide Gamma qui peut coupler, selon les conditions, dans les positions sous-indiquées:



### B.1.c *Méthylphénylpyrazolone.*

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

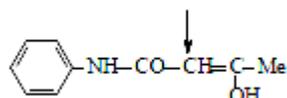


## Synthèse bibliographique

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

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

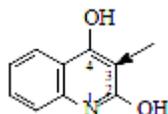
### B.1.d *Dérivé acetoacetanilide.*



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

### B.1.e *Quinoline-2,4-diol / (2,4-dihydroxyquinoline).*

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



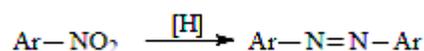
Deux dérivés de dihydroxypyridines sont aussi pareillement utilisés:



## C. Autre méthodes de formation des composés azoïques.

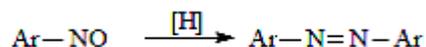
Les principales et importantes méthodes de préparation de colorants azoïques s'articulent autour des méthodes suivantes [74-75] :

a) Réduction des dérivés nitroaromatiques en milieu alcalin :



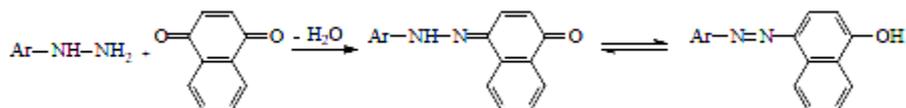
b) Réduction des composés nitrosés par AlLiH<sub>4</sub> :

## Synthèse bibliographique

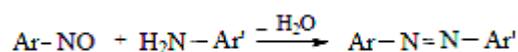


c) Oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétra-acétate de plomb, etc....

d) Condensation d'hydrazines et de quinones :



e) Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés :



Notre travail sera consacré à l'étude des colorants azoïques. La suite de cette bibliographie sera alors focalisée sur cette famille de colorants.

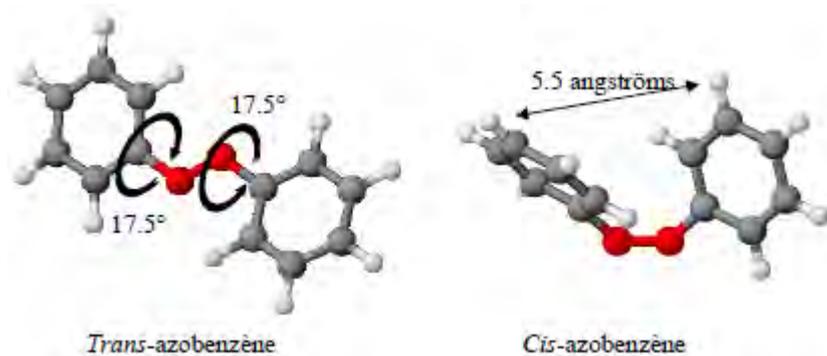
### I.8.3 Réactivité des colorants azoïques

L'introduction de groupes azo ou de groupes amine ou phénol entre deux noyaux aromatiques, conduit au déplacement du spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi la présence de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, augmente le phénomène de résonance et a une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles [76].

## I.9 Structure et propriétés des composés azoïques

### I.9.1 Structure des composés azoïques

Comme on peut le voir sur la figure I-7, l'isomérisation *trans*→*cis* entraîne une variation importante de la structure de la molécule. La connaissance de la structure des deux isomères est donc nécessaire à la compréhension du mécanisme d'isomérisation des composés azoïques.



**Figure I.A.7 :** Structure géométrique des isomères *trans* et *cis* de l'azobenzène.

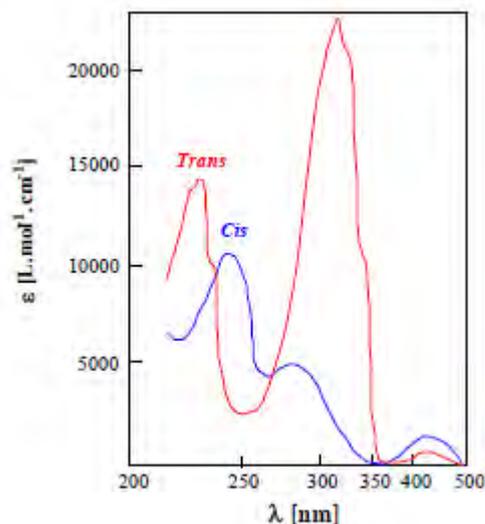
Pendant une vingtaine d'année la structure de la molécule *trans*-azobenzène a été sujette à controverse. En effet, les analyses par diffraction X ont suggéré que la molécule de *trans*azobenzène était quasiment plane [77] alors que des études de diffraction des électrons en phase gazeuse montraient que les groupements phényle étaient tournés d'un angle de  $\pm 15^\circ$  par rapport au plan N=N-C [78]. Des études plus récentes ont montré, grâce aux calculs *ab initio*, que la molécule de *trans*-azobenzène possède deux conformations stables avec des angles d'inclinaison de  $17,5^\circ$  pour les cycles. Ces résultats confirment donc les mesures de diffraction des électrons en phase gazeuse (figure I.A.7). [79]

Lors de l'isomérisation *trans*→*cis* de la molécule azobenzène, la géométrie est fondamentalement modifiée puisque l'isomérisation entraîne une diminution de la distance entre les carbones situés en position para des cycles phényle de 9,0 à 5,5 Å. De plus, l'angle entre les cycles et le plan N=N-C, déterminé par diffraction des rayons X, atteint  $53,3^\circ$  (figure I.A.7) [80] l'existence de ces deux géométries distinctes explique notamment la variation importante de la polarité de la molécule azobenzène observée lors de l'isomérisation.

Outre la variation de la géométrie des composés azoïques lors de l'isomérisation, on observe également un changement important des propriétés optiques et plus particulièrement du spectre d'absorption.

### I.9.2 Propriétés optiques des composés azoïques

Le spectre d'absorption UV-visible de la molécule de *trans*-azobenzène en solution dans l'éthanol est illustré par la figure I.A.8. [81]



**Figure I.A.8:** Spectre d'absorption du *trans*- et du *cis*-azobenzène en solution dans l'éthanol [81]

Des études antérieures permettent d'attribuer l'ensemble des bandes aux diverses transitions électroniques [81]. Cette attribution des bandes d'absorption du spectre UV-visible est acceptée par l'ensemble de la communauté scientifique pour la molécule azobenzène et ses dérivés substitués par des groupements alkyles, alkoxy ou tout autre groupement électro-attracteur [82]. En effet, on remarque que le spectre est constitué de trois bandes principales : la bande centrée à 228 nm correspond à des transitions d'électrons  $\pi$  localisées dans les cycles benzéniques. La bande intense centrée à 318 nm ( $\epsilon = 20\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) correspond à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  localisée sur l'ensemble de la molécule (incluant la double liaison N=N). Enfin, la bande peu intense située à 440 nm ( $\epsilon = 400\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) est une transition interdite  $n \rightarrow \pi^*$  due à la présence des doublets libres sur les azotes de la liaison azoïque. L'intensité relativement importante pour une transition interdite de la bande  $n \rightarrow \pi^*$  est attribuée à un couplage vibrationnel entre les états  $n\pi^*$  et  $\pi\pi^*$  [83].

Le spectre d'absorption UV-visible du *cis*-azobenzène diffère de celui de l'isomère *trans* (figure I.A.8). En effet, la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  située à 320 nm sur le spectre d'absorption du *trans*azobenzène est déplacée à 260 nm ( $\epsilon = 7000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). La transition  $n \rightarrow \pi^*$  quant à elle se produit à la même énergie ( $\lambda = 440\text{ nm}$ ) pour les deux isomères. En revanche, l'intensité de cette bande est plus importante pour l'isomère *cis* ( $\epsilon = 1500\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) car à l'inverse du *trans*azobenzène, la transition  $n \rightarrow \pi^*$  est une transition permise. [84]

## Synthèse bibliographique

Ainsi, les spectres d'absorption UV-visible des deux isomères sont assez différents pour théoriquement permettre l'identification de chaque isomère.

Le spectre d'absorption UV-visible des composés azoïques substitués par un groupement amine est modifié de manière significative, surtout si ce groupement est en position 4 c'est à dire en position *para* de la liaison azoïque. L'effet mésomère donneur du substituant amine va impliquer un déplacement de la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  (située à 320 nm pour le *trans*azobenzène) vers les grandes longueurs d'ondes et le domaine visible (effet bathochromique ou décalage vers le rouge). Si le décalage est suffisant, il peut aller jusqu'à masquer la bande peu intense  $n \rightarrow \pi^*$  par la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Ce phénomène est accentué par la présence d'un groupement électro-attracteur en position 4' (molécule *push-pull*) et dans ce cas on peut observer une inversion de la position des bandes  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ . [83]

L'allure du spectre d'absorption UV-visible des composés azoïques est donc fortement liée à la nature des substituant des cycles benzéniques. Rau [83] a d'ailleurs proposé une classification des composés azoïques en fonction de la position relative des bandes  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans le spectre d'absorption UV-visible.

### I.10 Classification des composés azoïques

La classification de Rau sépare les composés azoïques en trois grandes familles :

- Les molécules *type azobenzène*

Cette famille comprend toutes les molécules azoïques qui ne sont pas substituées par un groupement amine (figure I.A.9). Les spectres d'absorption sont très proches de celui de la molécule d'azobenzène, c'est à dire une bande d'absorption  $n \rightarrow \pi^*$  peu intense dans le domaine visible et une bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  intense dans le domaine UV. La différence d'énergie entre les deux bandes est assez grande pour permettre une bonne séparation des deux bandes.

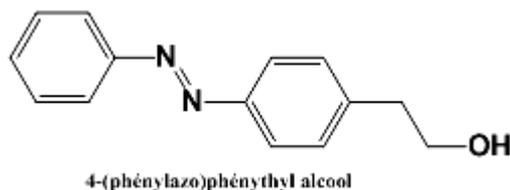


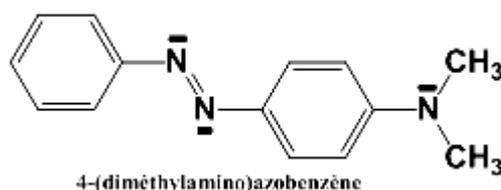
Figure I.A.9 : Exemple de molécules de *type azobenzène*.

## Synthèse bibliographique

La substitution par un groupe halogène, alkyle, acyle ou nitro ne modifie que très légèrement le spectre. L'influence de la polarité du solvant est faible : un changement de solvant de l'hexane à l'éthanol conduit à un décalage d'environ  $450\text{ cm}^{-1}$  [83]. Les molécules de cette famille ne présentent pas ou très peu de fluorescence. Struve et al. ont cependant observé une très faible émission  $n\leftarrow\pi^*$  d'une durée de 25 ps et une émission  $\pi\leftarrow\pi^*$  d'une durée inférieure à 2 ps [85].

- Les molécules *type aminoazobenzène*

Ces molécules sont substituées en position ortho ou para par un groupement amine (figure I.A.10). Le spectre d'absorption diffère de celui des molécules *type azobenzène* car il présente deux bandes  $n\rightarrow\pi^*$  et  $\pi\rightarrow\pi^*$  très proches en énergie, ce qui rend difficile la détection de la bande  $n\rightarrow\pi^*$  car elle est le plus souvent masquée par la bande intense  $\pi\rightarrow\pi^*$ . L'influence de la polarité des solvants sur la position des bandes d'absorption est plus marquée que pour les molécules *type azobenzène*. Ainsi, dans un solvant apolaire les molécules ont un comportement spectroscopique proche de celui des molécules *type azobenzène* alors que dans un solvant très polaire il se rapproche de celui des molécules *push-pull*. [72,86]. Enfin, des phénomènes de fluorescence attribués à une émission  $n\leftarrow\pi^*$  dans les solvants hydrocarbonés et à une émission  $\pi\leftarrow\pi^*$  dans l'éthanol peuvent être observés à basses températures pour cette classe de molécule [83].

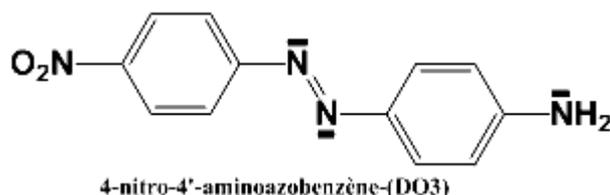


**Figure I.A.10** : Exemple de molécules de *type aminoazobenzène*.

- Les molécules *type pseudo-stilbène* ou *push-pull*

Lorsqu'on a une substitution en position 4 et 4' par un couple donneur/accepteur d'électrons, on obtient des molécules *type pseudo-stilbène* ou *push-pull* (figure I.A.11). Le caractère donneur/accepteur a pour effet d'augmenter le phénomène de transfert de charge de la transition  $\pi\rightarrow\pi^*$  et de déplacer fortement la bande ( $\pi\pi^*$ ) vers le rouge.

## Synthèse bibliographique



**Figure I.A.11** : Exemple de molécules de *type push-pull*.

Ainsi si on substitue l'azobenzène par un groupement acide carboxylique et un groupement amine la bande ( $\pi \pi^*$ ) initialement située à 320 nm pour l'azobenzène est déplacée dans le domaine visible et se situe à 420 nm. La bande ( $n, \pi^*$ ) n'étant pas influencée par la substitution est située à 440 nm et est donc en partie masquée par la bande intense ( $\pi \pi^*$ ). La bande ( $\pi \pi^*$ ) de l'isomère *cis* est quant à elle située à 360 nm [87]. Le transfert de charge accentue l'influence de la polarité du solvant sur la position de la bande ( $\pi, \pi^*$ ). Pour cette classe de composés on observe quasiment toujours un phénomène de fluorescence.

Les caractéristiques principales des spectres d'absorption UV-visible pour chacun des types de composés azoïques sont illustrées par le tableau I-A.2. [88].

Composés azoïques	Positions et intensités des bandes					
	$\Phi \longrightarrow \Phi^*$		$\pi \longrightarrow \pi^*$		$n \longrightarrow \pi^*$	
	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ]
 Type azobenzène	228	14000	319	22000	443	510
 Type aminoazobenzène	260	10500	410	30400	(-)	(-)
 Type push-pull	280	12600	480	33000	(-)	(-)

**Tableau I-A.2** : Comparaison des spectres d'absorption UV-visible de différents types de composés azoïques. (-) : bande masquée par la bande  $\pi\pi^*$ . [88]

## Synthèse bibliographique

---

Cette classification est aujourd'hui utilisée par une grande partie des équipes de recherche qui travaillent sur les composés azoïques. Nous allons donc adopter cette classification pour la suite de cette étude.

### **I.11 CONCLUSION.**

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores.

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

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

Les colorants azoïques sont intéressants et constituent avec leur caractère multi-appliqué l'une des classes les plus importantes de la chimie de colorants organiques synthétiques, ce qui nous a encouragés à savoir plus sur la structure de ces colorants en utilisant la diffraction des RX et de faire des études sur leurs propriétés spectroscopiques.

### **Partie B : Techniques expérimentales et rappels sur la collecte des données de diffraction des RX sur monocristal.**

Cette partie sera consacrée à la description de la formation suivie dans le cadre de ce travail de thèse, pour l'utilisation d'un diffractomètre à monocristal. Pour montrer les différentes techniques acquises durant cette formation, nous décrirons en premier lieu les étapes nécessaires pour arriver à la collecte de données de diffraction. Ensuite, la résolution de la structure cristalline avec le logiciel SHELXL-97 et pour terminer cette partie nous décrirons brièvement les différents logiciels de représentation structurale pour l'analyse et la discussion des résultats de la résolution structurale.

#### **I.1 Techniques de cristallisation**

Les techniques de cristallisation utilisées pour les différents composés moléculaires obtenus durant ce travail de thèse sont :

- L'évaporation lente d'une solution du colorant azoïque dans un solvant organique.
- La technique de 'solvant/non-solvant' par l'ajout d'un non-solvant à une solution du produit dissout dans 'son' solvant puis diffusion lente du non-solvant dans le milieu solvato.

Le principe de la cristallisation est toujours le même : générer une précipitation très lente dans le milieu afin de favoriser la germination et la croissance cristalline. Pour la technique de diffraction sur monocristal, l'objectif du processus de cristallisation est d'avoir des cristaux de 50  $\mu\text{m}$  minimum.

#### **I.2 Appareillage**

Les études par DRX sur monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre quatre cercles automatique Kappa CCD de Bruker-Nonius équipé d'une camera CCD (*Charge Coupled Device*) (figure I.B.1). Le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite.

L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de diminuer le temps de collecte des informations. Il est composé de cellules (cristaux de  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ) qui transforment l'onde électromagnétique diffractée en rayonnement visible. Chaque cellule est reliée par l'intermédiaire d'une fibre optique à un circuit intégré, représentant un pixel. Il transforme la lumière reçue en signaux numériques. Chaque

## Synthèse bibliographique

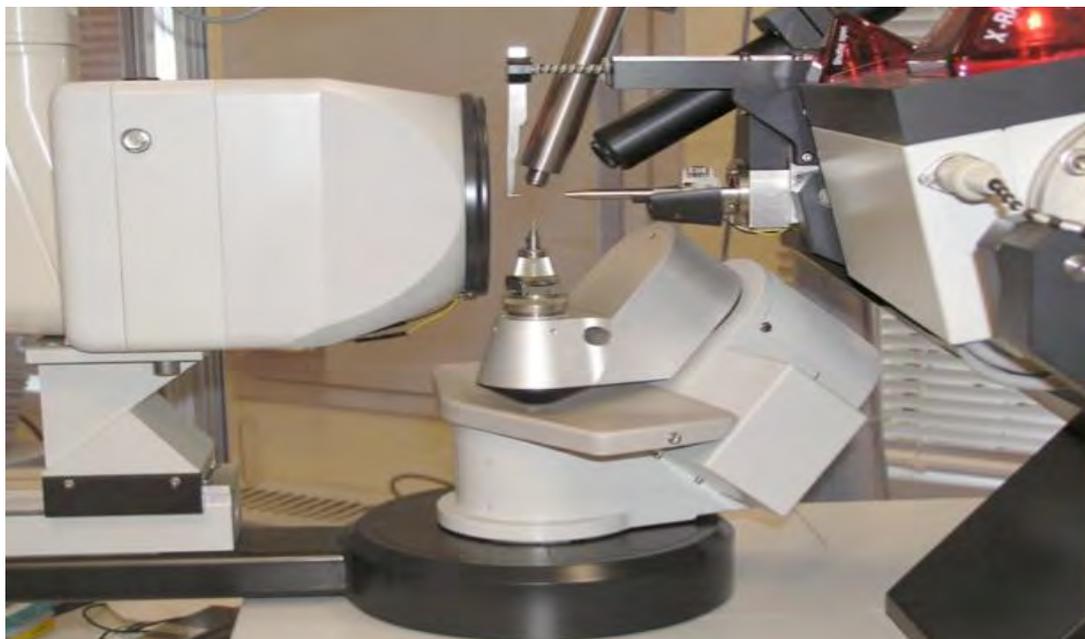
---

réflexion enregistrée est donc décomposée en pixels, auxquels est associée une intensité. Une image est composée de  $620 \times 576$  pixels de  $0,11 \times 0,11$  mm, soit une surface de  $6,8 \times 6,3$  cm pour le détecteur.

L'utilisation du molybdène comme anticathode, élément de masse atomique plus élevée que le cuivre, produit un rayonnement plus dur :  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ . Le rayon de la sphère d'Ewald associe  $r_{SE} = 1/\lambda$  est donc plus grand, ce qui signifie que le nombre de réflexions accessibles est plus élevé et permet donc de réduire d'autant le domaine angulaire à explorer ( $\theta$ ), avec la même résolution. L'objectif est d'aller le plus loin possible en  $\theta$  pour avoir accès aux informations structurales les plus fines possibles. En effet, plus le nombre de réflexions collectées (les réflexions faibles en l'occurrence) est important, meilleure est la statistique donc l'erreur sur la mesure et plus on pourra affiner de paramètres indépendants lors de la résolution structurale.

### I.3 Intérêt

Une étude par diffraction des rayons X sur monocristal est envisageable si les cristaux sont d'une taille suffisante, en général au minimum environ  $25 \mu\text{m}$  de côté, parfois jusqu'à  $10 \mu\text{m}$  s'il s'agit de l'épaisseur d'une aiguille ou d'un feuillet. Si les paramètres cristallins sont inconnus après comparaison avec les structures existantes, (ces paramètres permettent de comparer la maille réduite du cristal aux mailles déjà répertoriées dans la base de données ou déterminées à partir d'une étude bibliographique. Bien entendu, elles sont comparées également aux autres mailles issues des études préliminaires antérieures de cristaux de structures encore inconnues ou déjà résolues. On peut ainsi savoir de la manière la plus fiable possible si la structure de notre cristal est déjà connue, s'il s'agit d'une structure isotype ou bien d'une structure inconnue. Cette technique est la voie royale pour accéder à la structure du cristal. A ce stade, les informations recueillies aux étapes précédentes sont précieuses pour déterminer le plus exactement possible la composition qualitative et quantitative de nos échantillons.



**Figure I.B.1.** Position du détecteur CCD lors de la mesure

### **I.4 Sélection des cristaux.**

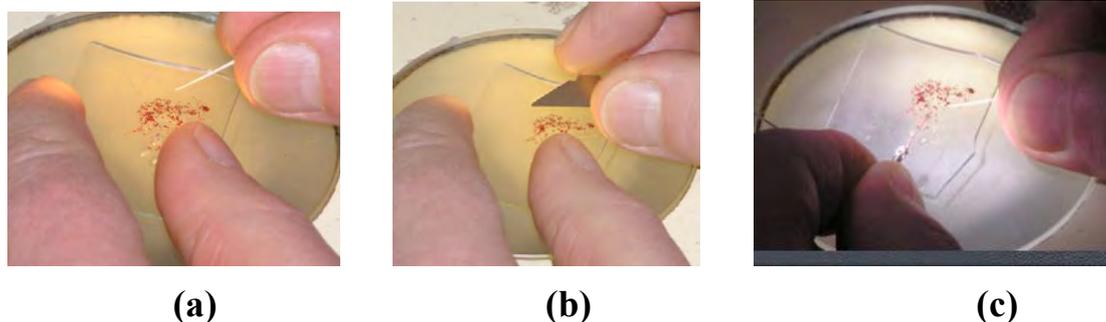
Il faut commencer par choisir un monocristal, sans macles ni inclusions apparentes, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène à l'aide d'un microscope binoculaire grossissant jusqu'à 40 fois. Si on pense avoir deux cristaux accolés, on peut tenter de les séparer à l'aide d'un scalpel. Cette étude permet de déceler la présence éventuelle de cristaux dans la préparation et de déterminer leur aspect : couleur, opacité, morphologie et taille approximative. La manipulation des cristaux diffère selon leur stabilité :

- ✓ Les cristaux stables à l'air, une fois sortis de la solution mère sont triés sur une lame de verre, éventuellement coupés avec une lame de rasoir pour adapter leurs dimensions à la technique de diffraction. A cette étape, nous vérifions, grâce à la lumière polarisée, que le cristal ne contient pas de macle, voir figure. I.B.2.a.
- ✓ Les cristaux instables à l'air, soit chimiquement (rarement rencontrés) soit par désolvatation, sont manipulés différemment. Dès la sortie du tube de cristallisation, les cristaux sont recouverts avec une huile perfluorée (FOMBLIN Y HVAC 140/13 de chez Aldrich, perfluoropolyether de masse molaire moyenne  $6500 \text{ g. mol}^{-1}$ ), très stable chimiquement. Le choix et la

## Synthèse bibliographique

---

découpe du cristal doit être fait en quelques secondes, le tout sous la loupe binoculaire.



**Figure I.B.2** Sélection et collage du cristal

### **I.5 Collage des cristaux.**

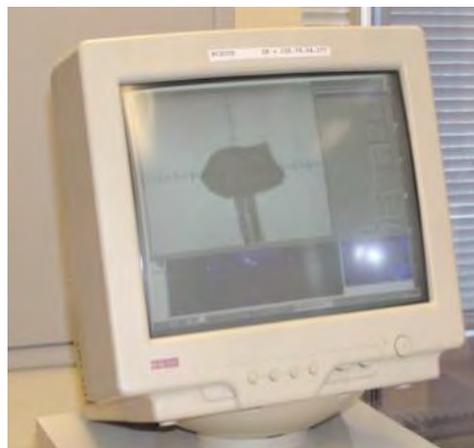
Après avoir choisi le 'bon' cristal, celui-ci est collé sur l'embout de verre qui surplombe la tige en cuivre (figure. I.B.2. c). Dans le cas des cristaux stables, nous collons le cristal avec de la cyanolite (type 'super glue 3') directement sur la tige en verre. Dans le cas des cristaux instables, ces derniers sont placés sur la tige avec une pointe de graisse à vide, graisse qui durcit rapidement et fait donc office de colle lorsqu'on place la tête goniométrique dans le flux froid d'azote ( $-100^{\circ}\text{C}$  typiquement sur notre montage).

### **I.6 Collecte de la première image.**

Le cristal, collé sur la tige et placé sur la tête goniométrique du diffractomètre (figure. I.B.3), est centré dans le faisceau des rayons X incidents (figure. I.B.4). Avant de tenter une détermination de la maille élémentaire du cristal, une première image de quelques secondes (une coupe du réseau réciproque) est collectée pour avoir une première idée sur la qualité du cristal sélectionné (nombre et forme des tâches de diffraction, voir figure. I.B.5).



**Figure. I.B.3.** La tête goniométrique du cristal.



**Figure. I.B.4.** Réglage de la position



**Figure. I.B.5.** Une première image (une coupe du réseau réciproque)

### **I.7 Collecte et réduction des données**

#### **I.7.1 Collecte des données**

Une fois déterminés les paramètres de maille et la matrice d'orientation, il faut définir les conditions d'enregistrements pour enregistrer les données. Le but est de mesurer avec la plus grande précision et dans le minimum de temps en évitant au maximum les causes d'erreur. Il est clair que le choix sera guidé par la qualité du cristal (sa forme, ses dimensions, son pouvoir diffractant, le profil des réflexions, la décroissance d'intensité en fonction de  $\theta$ , sa stabilité). La qualité des mesures dépendra aussi de l'appareillage (stabilité de tube RX, précision du positionnement, stabilité et reproductibilité du détecteur et de l'électronique). Enfin l'approche sera différente suivant le type de détecteur utilisé, détecteur ponctuel ou détecteur plan.

## Synthèse bibliographique

---

### **a) Détecteur ponctuel :**

- ✓ *Type et largeur du balayage* : Le balayage d'une réflexion se fait grâce aux mouvements  $2\theta$  (positionnement du compteur) et  $\omega$  (positionnement du cristal). La méthode la plus utilisée est le balayage  $\omega/2\theta$ . Mais on peut utiliser un balayage uniquement en  $\omega$  qui peut être utile pour éviter des recouvrements dans le cas de grands paramètres de maille ou lorsque les réflexions ont un profil large. La largeur du balayage doit être judicieusement choisie pour bien enregistrer toute la réflexion. Il vaut mieux un balayage trop large qu'un balayage trop étroit qui peut tronquer les réflexions.
- ✓ *Choix du collimateur* : il s'agit de trouver un compromis d'une part pour réduire le bruit de fond et d'autre part éviter de tronquer la réflexion. Il faut que le cristal baigne bien dans faisceau RX. En général, on adapte plutôt la taille du cristal à la dimension du collimateur.

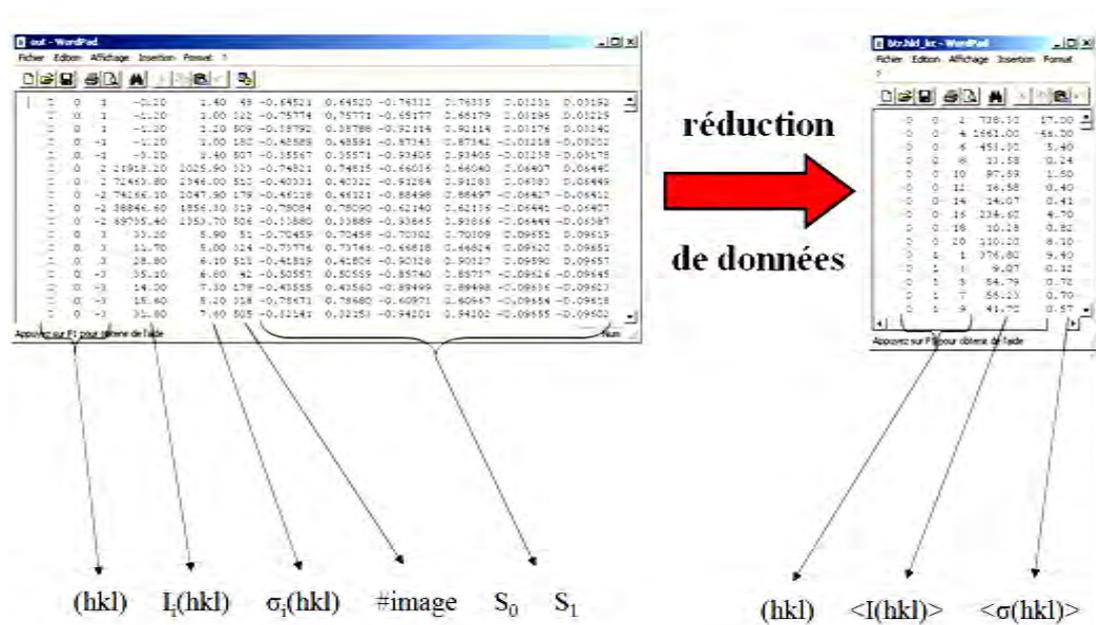
### **b) Détecteur Plan :**

L'apparition de diffractomètre équipés de détecteurs plans remonte au début des années 1990 avec les plaques sensibles (Imaging plate) et à partir de 1994 les caméras CCD (Charge-coupled device). Ces nouveaux appareils ont de nombreux avantages :

- ✓ Enregistrement simultané de plusieurs réflexions
- ✓ Possibilité d'enregistrer plus rapidement.
- ✓ Le temps de mesure n'est plus dépendant de la symétrie.
- ✓ Examen rapide des échantillons.
- ✓ Possibilité d'enregistrer sans études préliminaires (peu recommandé).
- ✓ Enregistrement complet des figures de diffraction (et pas seulement les réflexions de Bragg).
- ✓ Réduction des possibilités d'erreurs dans la recherche de maille.
- ✓ Plus grande tolérance vis-à-vis de cristaux de mauvaise qualité.
- ✓ Visualisation possible du réseau réciproque et détection des défauts (macle, cristaux multiples...).

## I.7.2 Réduction des données

A partir des enregistrements, on obtient un ensemble le plus complet possible d'intensités de Bragg  $I(hkl)$  desquels sont extraits les valeurs des modules des facteurs de structure  $|F(hkl)|$  correspondants. Pour obtenir  $|F(hkl)|$ , il est nécessaire de corriger les intensités mesurées des erreurs symétriques, ainsi que de moyennner cet ensemble de données. C'est cette procédure que l'on appelle « réduction des données » (figure I.B.6). Après intégration des pics de diffraction, les intensités collectées sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation dépendant tous de la géométrie de la mesure. Ces corrections sont réalisées automatiquement et ne demande pas d'intervention de l'opérateur. On obtient un jeu de données contenant les indices, le facteur de structure et l'écart type ( $\sigma$ ) pour chaque réflexion.



$S_0$  et  $S_1$  : Directions des vecteurs incidents et diffractés par rapport au réseau réciproque

**Figure I.B.6 : Réduction de données**

## I.8 Résolution de la structure

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

### *a- Structure :*

- ✓ Le contenu de la maille est supposé connu.
- ✓ Les positions des atomes sont inconnus.

### *b- Image de diffraction :*

- ✓ Les modules des facteurs de structure sont connus.
- ✓ Les phases sont inconnues.

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

#### **I.8.1 Méthode de la fonction de Patterson**

Le principe de cette méthode est très simple, on ignore simplement le problème de la phase. La densité électronique ( $\rho$ ) pour un point quelconque de la maille peut être calculée grâce à une série de Fourier.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} \{ |F(\mathbf{hkl})| \cos [2\pi(\mathbf{hx} + \mathbf{ky} + \mathbf{lz}) - \varphi(\mathbf{hkl})] \}$$

Où  $V$  est le volume de la maille et la sommation est réalisée sur l'ensemble des données. Le problème c'est que les phases ne sont pas connues. Toutefois, il existe une sommation que l'on peut réaliser à partir des données connues :

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} \{ |F(\mathbf{hkl})|^2 \cos [2\pi(\mathbf{hu} + \mathbf{k v} + \mathbf{l w})] \}$$

Cette fonction est connue sous le nom de « Fonction de Patterson » [89,90] du nom de son inventeur, A.L.Patterson. Sa signification peut être visualisée en se rappelant que l'amplitude de chaque facteur de structure contient l'information sur la nature et la position des atomes dans une famille de plan diffractant.

$$F(h) = \sum_m f_m \exp(2\pi i h x_m) \quad F(-h) = \sum_n f_n \exp(-2\pi i h x_n)$$

$$|F(h)|^2 = F(h) \times F(-h) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(2\pi i h (x_m - x_n))$$

Il ressort de ces équations que l'ensemble des valeurs de  $|F(h)|^2$  contient les facteurs de structures d'une structure contenant des objets dont les intensités sont les produits des différentes paires d'atomes dans la structure  $f_m$  et  $f_n$  et dont les positions sont les vecteurs entre les positions atomiques  $(x_m - x_n)$ . La même démonstration s'applique pour un espace à 3 dimensions. L'utilisation des uvw à la place de xyz est là pour bien souligner que l'espace dans lequel la sommation de Patterson est effectuée n'est pas l'espace ordinaire.

### **I.8.2 Les méthodes directes**

Les deux programmes utilisés sont SHELXS-86 et Sir qui existent sous différentes versions.

#### ***a- Les programmes SHELXS:***

La plus ancienne version est SHELXS-86 qui permet d'obtenir la structure soit par méthodes directes, soit par Patterson. SHELXS-97 [91] est une version plus récente qui fournit les mêmes informations que SHELXS-86 à savoir un jeu de pics qu'il faut interpréter en fonction de la nature chimique du composé.

#### ***b- Les programmes Sir :***

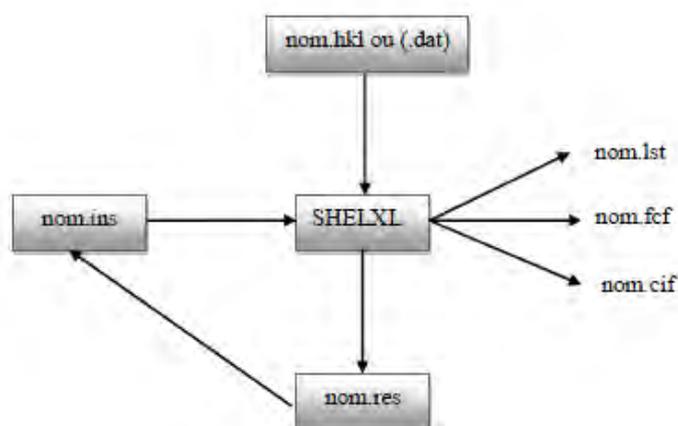
Les deux versions pour les petites molécules sont Sir92 [92] et Sir97 [93], la différence avec les programmes SHELXS est que les programmes tentent une interprétation du motif et vont donc affecter des atomes aux pics. Les programmes Sir92 et Sir97 sont sensibles au contenu de la maille et peuvent ne pas trouver la structure si le contenu est loin de la vérité (présence d'un atome lourd non prévu, solvant tels que  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,...). Le programme Sir2004 est une version plus récente, orienté vers les grosses molécules et les petites protéines. L'ensemble de ces programmes possède une sortie au **.res** au format SHELXL-97[94] qui peut être éditée et transformée en un fichier d'instruction **.ins**. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [95].

# Synthèse bibliographique

## I.9 Affinement de la structure

A la fin, on obtient les coordonnées atomiques soit de la totalité du motif hors hydrogène, soit seulement d'une partie de la structure. Fréquemment, en particulier lorsque le modèle est trouvé grâce aux méthodes directes, l'assignation des atomes peut être correcte et certains atomes n'ont même pas d'assignation (pics). De plus, les coordonnées sont très souvent approximatives et de nombreux détails de la structure restent à déterminer : atomes légers, hydrogènes, solvants, désordres, etc. Le chemin qui mène du modèle initial à la structure finale et publiable est appelé '*Affinement de la structure*'. Dans la plupart des cas, ce chemin est une autoroute qui conduit très rapidement à la structure, mais ce chemin peut être parfois très difficile et demande beaucoup de temps et d'effort.

Le programme le plus utilisé dans l'affinement est le SHELXL. Le principe de ce programme est résumé dans l'organigramme ci-dessous :



Seulement deux fichiers sont nécessaires, le fichier **hkl** qui contient les réflexions sous la forme  $h, k, l, F^2, \sigma(F^2)$  et le fichier **ins** qui contient à la fois les différentes instructions pour l'affinement et les coordonnées atomiques. Durant l'affinement, un résumé des opérations apparaît sur l'écran et une sortie plus complète est donnée dans le fichier **lst**. Après plusieurs cycles d'affinement, un fichier **res** est généré. Les fichiers **cif** et **fcf** sont utilisés à la fin de l'affinement lorsque la structure est totalement résolue pour préparer la publication des résultats.

Voici un exemple de fichier **.ins** :

```
TITL La in space group P 21/a
```

```
CELL 0.71073 13.6940 6.8880 16.9290 90.000 112.417 90.000
```

## Synthèse bibliographique

---

```
ZERR 4.00 0.0130 0.0060 0.0160 0.016 0.012 0.012
LATT 1
SYMM 1/2- X, 1/2 + Y, - Z
SFAC C H N
UNIT 68 72 16
MERG 2
FMAP 2
PLAN 20
L.S. 4
FVAR 0.99688
N1 3 0.675327 0.552871 0.585887 11.00000 0.02599
N2 3 0.758975 0.790509 0.505354 11.00000 0.06036
N3 3 1.025041 0.384352 0.631808 11.00000 0.03861
N4 3 0.484109 0.623010 0.476009 11.00000 0.03500
C1 1 0.606974 0.565968 0.785146 11.00000 0.03503
C2 1 0.699771 0.431402 0.640958 11.00000 0.03936
HKLF 4
END
```

Toutes les instructions sont basées sur un maximum de 4 caractères comme TITL, CELL, ZERR (Z nombre de motifs dans la maille, ERR écart types sur les paramètres de la maille), LATT, SFAC, UNIT, MERG, etc.... Les atomes doivent être placés entre l'instruction UNIT et la dernière instruction HKLF.

Le programme SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Le classement et le conditionnement des réflexions équivalentes (*merging*) sont contrôlé par l'instruction MERG : les réflexions équivalentes sont alors moyennées, toutefois, par défaut, les paires de Friedel ne sont pas moyennées dans le cas des groupes non-centrosymétriques. Les facteurs  $R_{int}$  et  $R_{sigma}$  sont calculés grâce aux formules suivantes :

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0^2 \rangle|}{\sum F_0^2} \quad R_{sigma} = \frac{\sum \sigma(F_0^2)}{\sum F_0^2}$$

## Synthèse bibliographique

---

Dans la première équation, les deux sommations impliquent toutes les réflexions pour lesquelles une moyenne a été calculée.  $\langle F_0^2 \rangle$  est la valeur moyenne de toutes les réflexions équivalentes mesurées. Dans la deuxième équation, la sommation est faite sur l'ensemble des réflexions qui sont dans la liste après avoir été moyennées et le  $\sigma F_0^2$  est la déviation standard estimée pour une réflexion moyennée.

### I.9.1 Méthode des moindres carrés

Le modèle initial n'est pas le résultat direct d'une expérience de diffraction mais une interprétation de la densité électronique calculée à partir des intensités mesurées et de phases obtenues d'une certaine façon. De nouvelles phases plus précises peuvent être calculées à partir des positions atomiques ce qui permet de recalculer plus précisément la densité électronique. A partir de cette nouvelle carte de densités, il est possible de mieux préciser la position des atomes déjà en place mais aussi de localiser d'autres atomes. Une fois que le modèle apparaît correct, il est alors possible de mieux décrire les atomes en leur affectant des facteurs d'agitations thermiques anisotropiques (ellipsoïdes) plutôt qu'isotropes (sphères). A ce stade de l'affinement, il est alors possible de localiser les atomes d'hydrogène ou de calculer leurs positions. L'ensemble de la procédure pour obtenir le modèle le plus proche de la réalité est ce que l'on appelle l'affinement.

Tout au long de cette procédure, il est impératif d'évaluer le modèle que l'on construit. Il existe de nombreuses approches mathématiques pour définir une fonction qui est supposé avoir un minimum pour le meilleur modèle possible. Dans le cas des petites molécules, la méthode de choix est l'affinement par moindres carrés : à partir d'une transformée de Fourier, un jeu complet de facteur de structure est calculé pour le modèle. Les valeurs calculées sont alors comparées aux valeurs mesurées. Le meilleur modèle est celui qui minimise la fonction M :

$$M = \sum (F_o^2 - F_c^2)^2 \quad \text{ou} \quad M = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$$

Dans ces deux fonctions,  $F$  est le facteur de structure et les indices  $o$  et  $c$  se réfèrent aux valeurs observées et calculées. Chaque opération dans ces sommations est multipliée par un poids individuel  $w$  qui reflète la confiance que l'on a dans l'observation et qui est calculée à partir de la déviation standard  $\sigma$  de la mesure.

### I.10 Les facteurs d'accord ou de reliabilité.

La validité du modèle est estimée à l'aide de différents facteurs d'accord **R**. Ces facteurs doivent converger vers un minimum et doivent être fournis lorsque la structure est publiée. Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

- ✓ Le facteur pondéré basé sur les **F2** : **wR** (ou **wR2** dans SHELXL), qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les **F2** :

$$wR = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2}$$

- ✓ Le deuxième facteur non pondéré, est basé sur les **F** : **R** (ou **R1** dans SHELXL).

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

- ✓ Le dernier facteur est connu sous le nom de « goodness of fit » : **GooF**, **Gof**, ou simplement **S**.

$$S = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_P)} \right]^{1/2}$$

Dans cette équation,  $N_R$  est le nombre de réflexions indépendantes et  $N_P$  le nombre de paramètres affinés (nombre de variable). Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de **S** doit être voisine de 1.

### I.11 Analyse, interprétation et présentation des résultats

À la fin de l'affinement réussi d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la molécule ce qui permet de générer des vues de cette molécule mais aussi de calculer différentes valeurs qui caractérisent le composé étudié. Mais avant de présenter et d'interpréter les résultats, il faut être sûr que le modèle est correct et que l'affinement est réussi. Il existe de nombreux critères pour juger de la validité d'une structure :

- ✓ Valeurs des facteurs d'accords **R** et **wR2**.
- ✓ Examen des facteurs de température anisotropes.
- ✓ Vérifier de la bonne convergence de l'affinement, la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type doit être le plus petit possible (mean shift/esd).

## Synthèse bibliographique

---

- ✓ Le GOF (goodness of fit) doit être voisin de 1.
- ✓ La structure doit être chimiquement correcte.

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques par différents programmes de dessin tels que : Ortep3 [96], Mercury, Platon [97] et POV-Ray sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective des molécules.

## **Bibliographie**

- [1] Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.
- [2] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
- [3] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- [4]: Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., 1948, p. 1441.
- [5] E.ZAWLOTZKI GUIVARCH « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée ‘‘Electro-Fenton’’ .Application à la minéralisation des colorants synthétiques» .Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée septembre 2004.
- [6]R.DEFOSSE, « colorants et pigments » Techniques d'ingénieur A3233 P : 2-3
- [7]Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- [8]DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes (2000).
- [9]Bauer C., Jacques P., Kalt A., PhotochemJ. Photobiol. A: chem. 140, 87-92 (2001).
- [10] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [11] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001) 125–130.
- [12] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [13] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109–142.
- [14] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39 (1979) 4412-4417.
- [15] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen. 7 (1985) 101-120.
- [16] INRS "Dermatoses professionnelles aux colorants", Document pour le médecin de travail, N°100, 4ème trimestre, 2004.
- [17]INRS "Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologie allergique liées à leur utilisation", Document pour le médecin de travail, N°85, 1er trimestre, 2001.
- [18]BELGAUD J –Les colorants industriels. Encyclopédie medico-chirurgicale Pathologie du travail Intoxication Maladies par agents physiques 16082 A 10 Paris: Edition techniques; 1987: p. 5

- [19] DEVOS SA, VAN DER VALK PG-The risk of active sensitization to PPD  
*Contact Dermatis.*, 2001;44 (5): 273-75.
- [20] SEIDENARI S, MANTOVANI L, MANZINI BM, PINNATI- Cross sensitizations between azo dyes and para amino compound A Study of 236 azo-dyes-sensitive subjects. *Contact dermatis* 1997.36(2): 91, 96.
- [21] Pons-Guraud A- Aspect cliniques de l'allergie aux colorants des textiles In: groupe d'études et recherches en dermato-allergologie (GERDA)- Progrès en dermato-allergologie Lyon, 1999, Tome 5, Montrouge: Jhon libbey Eurotext: 1999: 151-61, p 308.
- [22] FAUSSEREAU J- Guide de dermato-allrgologie professionnelle paris : Masson ; 1991, p 464.
- [23] GEER J-leather and shoes. In Kanerva L (ed), Elsener P (ed). Wahlberg JE (ed), Mmaibach HI (ed). Hdbook of Occupational Dermatology heidelberg: Springer-Verlag; 2000: 637-43, p 1300.
- [24] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987
- [25] L. Rehn, *Arch. Klin Chir.* 50 (1895) 588-600.
- [26] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
- [27] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2) (1982) 101-243.
- [28] M.A. Brown, S.C. Devito, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3) (1993) 405- 414.
- [29] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, *Mutation Research* 465 (2000) 11-26.
- [30] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may 1998.
- [31] B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, *Chem. Res. Toxicol.* 16 (2003) 285-294.
- [32] C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao, *Carcinogenesis* 12 (1991) 839-845.
- [33] K.V.K. Rao, *Toxicol. Lett.* 81 (1995) 107-113.
- [34] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, *Mutation research* (506/507) (2002) 55-63.
- [35] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour* 97 (1981) 166 168.
- [36] K. Kwasniewska, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34 (1985) 323-330.
- [37] J.A. Bumpus, B.J. Brock, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (1988) 1143-1150.

- [38]W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enz. Microbioal Techn.* 22 (1998) 185-191.
- [39]W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, *Mutation Research* 58 (1978) 269-276.
- [40]C.L. Jenkins, *Arch. Environ. Health* 40 (5) (1978) 7–12.
- [41]O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, *Igaku No. Ayumi* 79 (1971) 421-422.
- [42]D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, *Urology* 9 (2) (1977) 180–181.
- [43]J.C. Erickson, B.A. Widmer, *Anesthesiology* 29 (1968) 188–189.
- [44]W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, *J. Urol.* 100 (1968) 775–778.
- [45]T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, *J. Urol.* 116 (1976) 132–133.
- [46]K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, *Endoscopy* 14 (4) (1982) 119–123.
- [47]J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, *Food Cosmet. Toxicol.* 13 (2) (1975) 167–176.
- [48]I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli, *Food Cosmet. Toxicol.* 7 (1969) 17–24.
- [49]J.R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4 (1975) 883-886.
- [50]M.F. Callaham, J.R. Broome, O.H. Lindig, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4 (1975) 837-841.
- [51]T.E. Fairbrother, H.W. Essig, R.L. Combs, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 10 (1981) 506-510.
- [52]T.L. Carpenter, N.C. Respicio, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 13 (1984) 1366-1370.
- [53]J.B. Ballard, A.D. Vance, R.E. Gold, *J. Econ. Entomol.* 81 (1988) 1641-1644.
- [54]J.G. Burg, J.D. Webb, F.W. Knapp, A.H. Cantor, *J. Econ. Entomol.* 82 (1989) 171-174.
- [55]J.A. Hawkins, (1987) In: J.R. Heitz and K.R. Downum (Editors), *Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS, 7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, pp. 1-339.*
- [56]J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, *Vet. Parasitol.* 16 (1984) 35-41.
- [57]J.A. Hawkins, R.R. Evans, T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, *Vet. Parasitol.* 17 (1985) 229-238.
- [58]J.M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C. Tsai, *Cell. Biol. Int. Rep.* 14 (1990) 1075-1084.

- [59] J.R. Broome, M.F. Callahan, L.A. Lewis, C.M. Lander, J.R. Heitz, *Comp. Biochem. Physiol. C*: 51 (1975) 117-121.
- [60] J.D. Spikes, R. Straight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 (1967) 409-436.
- [61] T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler, *Environ. Entomol.* 2 (1973) 1092-1096.
- [62] H. Zollinger, *« Azo and Diazo Chemistry »*, 1961, Wiley Interscience, New York ; S. Patai, *« The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups »*, 1978, Ed., Wiley, New York, chapitres 8, 11 et 14; H. Saunders and R.L.M. Allen, *« Aromatic diazo Compounds »*, 1985, 3rd Ed., Edward Arnold, London.
- [63] P. Grecias, *« Chimie Organique : cours et exercices d'application »*, Technique et documentaire, Lavoisier, p.358, pp.456-457.
- [64] E.S. Lewis and M.P. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 6268.
- [65] M. Hedayatullah, *« Les Colorants Synthétiques »*, 1976, P.U.F, p. 56.
- [66] R.N. Butler, *Chem. Rev.*, 1975, 75, pp.241-244.
- [67] C.G. Swain, J.E. Sheats and K.G. Herbison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 783.
- [68] T. Cohen, R.J. Lewarchik and J.Z. Tarino, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 783.
- [69] E.S. Lewis, L.D. Hartung and B.M. McKay, *J. Am., Chem. Soc.*, 1969, 91, 419.
- [70] C.D. Ritchie and D.J. WRIGHT, *J. Am., Chem. Soc.*, 1971, 93, 2429 ; C.D. Ritchie 127 and P.O.I. Virtanen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 2966.
- [71] J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 2942 ; S.C. Dickerman, K. Weiss and A.K. Ingberman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1904.
- [72] A. Kirrman, J. Cantacuzene et P. Duhamel, *« Chimie Organique : t.2 fonction simples »*, 1975, p.149, pp.165-168.
- [73] E.N. Abraham, *« Dyes and their Intermediates »*, 1976, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87 et, pp. 99-107.
- [74] M. Hedayatullah, *« Les Colorants Synthétiques »*, 1976, P.U.F, pp.64-66.
- [75] Ullmann's, *« Encyclopedia of Industrial Chemistry »*, Vol.A3, completely rev Ed., 1996, pp. 256-261.
- [76] (Bizani *et al.*, 2006 ; Mahmoodi *et al.*, 2005).
- [77] Bouwstra, J. A.; Schouten, A.; Kroon, J. *Acta Crystallogr.* 1983, C39, 1121.
- [78] Traetteberg, M.; Hilmo, I.; Hagen, K. *J. Mol. Struct.* 1977, 39, 231.
- [79] Kurita, N.; Ikegami, T.; Ishikawa, Y. *Chem. Phys. Lett.* 2002, 360, 349.
- [80] Mostad, A.; Romming, C. *Acta Chem. Scand.* 1971, 25, 3561.
- [81] Jaffé, H. H.; Yeh, S.-J.; Gardner, R. W. *J. Mol. Spectroscopy* 1958, 2, 120.
- [82] Mustroph, H. *Dyes and Pigments* 1991, 15, 129.

- [83]Rau, H. In *Photochemistry and Photophysics*; CRC Press, I., Ed.: Boca Raton, FL, 1990; Vol. 2, pp 119-143.
- [84]Hamm, P.; Ohline, S. M.; Zinth, W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 519.
- [85] Struve, W. S. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *46*, 15.
- [86]Mustroph, H. *Dyes and Pigments* **1991**, *16*, 223.
- [87]Wachtveitl, J.; Nägele, T.; Puell, B.; Zinth, W.; Krüger, M.; Rudolph-Böhner, S.; Oesterhelt, D.; Moroder, L. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *105*, 283-288.
- [88] Zollinger, H. *Azo and diazo chemistry - aliphatic and aromatic compounds*; Interscience publishers, Inc.: New York, 1961.
- [89]A. L. Patterson, A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distance in crystals. *Phys. Rev.*, **1934**, *46*, 372
- [90] A. L. Patterson, A direct method for the determination of the components of intratomic distances in crystals. *Z. Cryst. A*, **1935**, *90*, 517
- [91]G. M. Sheldrick *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, England. 1976.
- [92] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, *32*, 115
- [93] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Programs for Crystal Solution. University of Göttingen, Germany (1997)*.
- [94] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* , *32 (1999)* 837.
- [95]Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* *30*, 565.
- [96]Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst. D65*, 148–155.

## Chapitre II

Synthèse, caractérisation et  
détermination structurale par  
rayons x du colorant azoïque :

(E) 1-phenylazo-2-naphtol

## Etude de la structure (E) 1-phenylazo-2-naphtol.

### II-Introduction

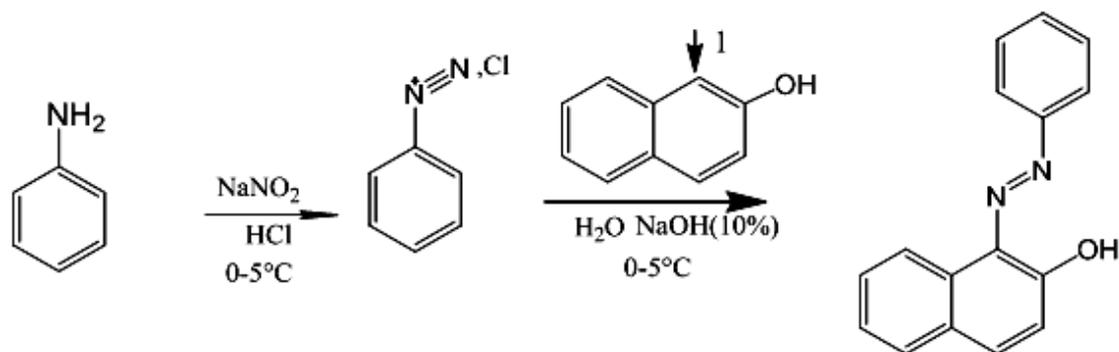
Le premier nouveau azo-composé a été synthétisé selon la méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques qui comporte la diazotation d'une amine aromatique primaire et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine [1], il s'agit du colorant azoïque : (E)1-phenylazo-2-naphtol. Ce composé de formule  $C_{16}H_{12}N_2O$  a été préparé à partir de la diazotation de l'amine aromatique primaire l'aniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol.

### II-1-Partie expérimentale

Dans un milieu acide (de l'acide hydrochlorique HCl) et à une température comprise entre 0 et 5°C, dans un bain de glace on dissout 1.82 ml (0.02 mole) d'une amine aromatique primaire (aniline), on ajoute 1.476g (0.0214 mole) de nitrate de sodium  $NaNO_2$  préalablement dissout dans 8ml d'eau glacée. Une agitation modérée permet la formation du sel de diazonium. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de  $\beta$ -naphtol dissout dans 16 ml d'hydroxyde de sodium (10%) NaOH et 100 ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure.

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

Le (E) 1-phenylazo-2-naphtol a été synthétisé par une réaction classique de diazotation d'aniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol, on obtient alors 5 g de solide rouge (rendement 96%) selon le schéma réactionnel suivant :



Après une évaporation lente d'une semaine à température ambiante, de très beaux cristaux de couleur rouge en forme prisme ont été obtenus ; ces derniers ont pu être isolés sous un microscope optique en vue d'une ultérieure analyse aux rayons X.

## II-2- Caractérisation préliminaire.

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques [2], de même, la RMN  $^1\text{H}$  [3], RMN  $^{13}\text{C}$  et analyse élémentaire.

### II.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

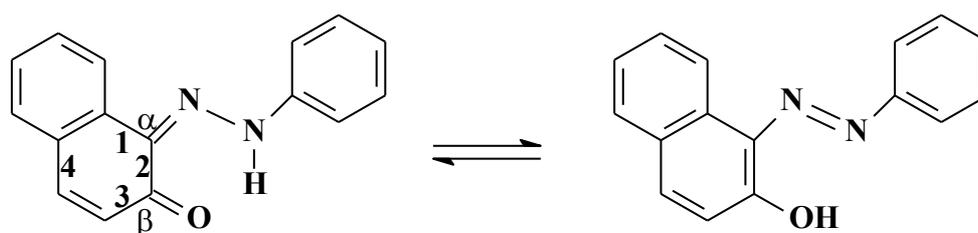
Tous les spectres infrarouges des colorants obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 SERIES sous la forme d'une pastille de KBr. Ils ont été enregistrés en transmittance dans la zone de fréquence 4000 à  $400\text{ cm}^{-1}$ .

La figure II-1 montre le spectre IR du composé (E) **1-phenylazo-2-naphtol**. Sur le spectre, nous pouvons relever l'existence de plusieurs groupements fonctionnels du colorant en se basant sur les absorptions spécifiques des liaisons moléculaires en tant qu'énergie de vibration type élongation ou déformation. A partir des fréquences de vibration de bandes détectées sur le spectre **IR**, nous pouvons signaler l'attribution des fonctions suivantes à la structure du colorant obtenus :

N-H caractériser a la vibration de groupement amine ;  $3741\text{ cm}^{-1}$ .

OH, attribué à un hydroxyle ;  $3278\text{ cm}^{-1}$ .

L'existence de ces deux bandes permet d'affirmer que ce composé est globalement formé de deux formes tautomères en équilibre :



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

#### Forme Quinonehydrazone

#### Forme Azo

C=C et C-H (aromatique) attribué au cycle aromatique ;  $1508\text{ cm}^{-1}$  et  $2815\text{ cm}^{-1}$

C-O (aromatique) attribué à la fonction alcool aromatique ;  $1215\text{ cm}^{-1}$

C-N attribué au groupement amine constituant le lien entre deux aromatiques ;  $1126\text{ cm}^{-1}$

N=N ;  $1388\text{ cm}^{-1}$

N-H attribué au groupement amine constituant le lien entre deux aromatiques (déformation) ;  $1596\text{ cm}^{-1}$ . Rencontré dans le spectre IR de nombreux composés

azoïques [4]. Cette bande d'étirement soutient la présence d'azo-hydrazone tautomérie à l'état solide.

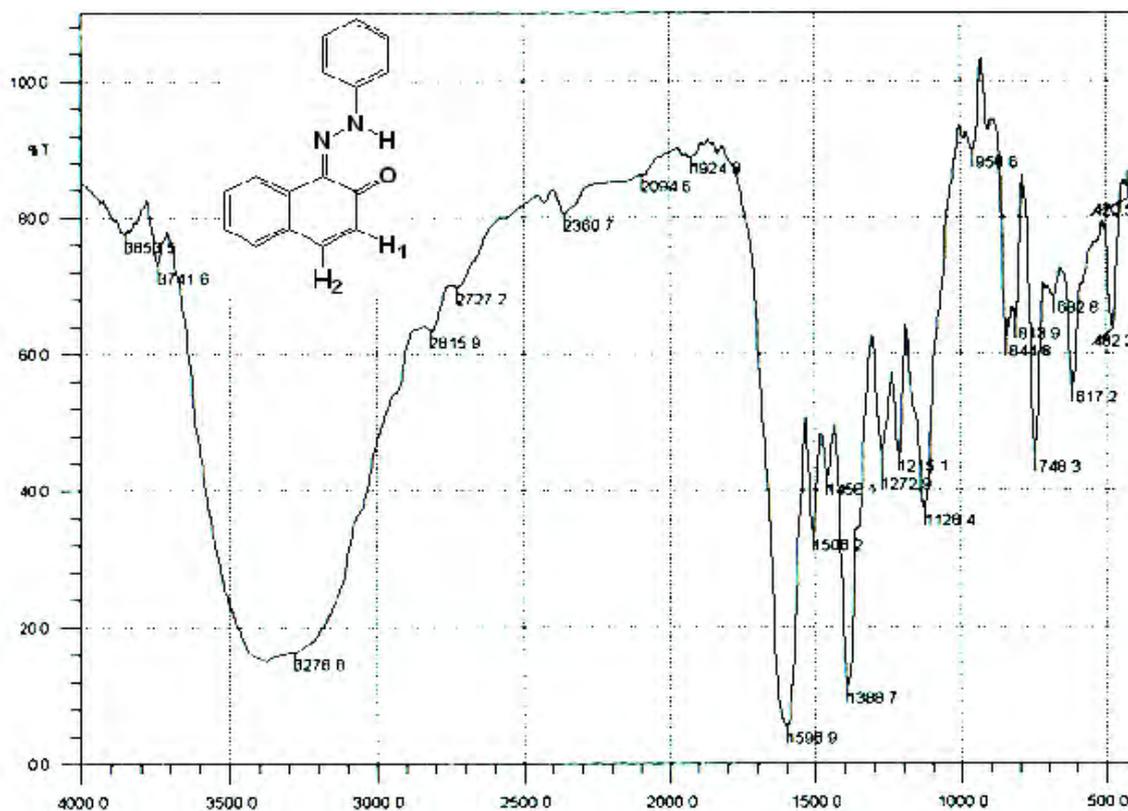


Figure II.1 : Le spectre IR du composé (E) 1-phenylazo-2-naphtol

Nous concluons que les données obtenues de cette analyse contribue à élucider la structure chimique du colorant étudié. En effet, les fonctions relevées sur le spectre IR constituent les principales fonctions de la molécule du colorant.

## II.2.2 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-<sup>1</sup>H)

Afin de mieux élucider la structure chimique du présent échantillon nous avons effectué la RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et analyse élémentaire, ces derniers sont enregistrés au centre régional de mesures physiques de l'ouest (CRMPO) à Rennes (France), l'échantillon étant bien soluble dans le CDCl<sub>3</sub> deutérié, à haut champs 400 MHz sur un spectrophotomètre de RMN type Brücker Avance 400.

Dans la figure II.2, le spectre RMN du proton du colorant synthétisé donne un singulet autour de 16.23 ppm correspondant au groupement (N-H...O) [5,6,7,8], deux doublet l'un vers 6.83 ppm correspond au H<sub>1</sub> l'autre vers 8.53 ppm correspond au H<sub>2</sub> ainsi qu'un multiplet entre 7.25 et 7.75 ppm correspondant aux protons aromatiques.

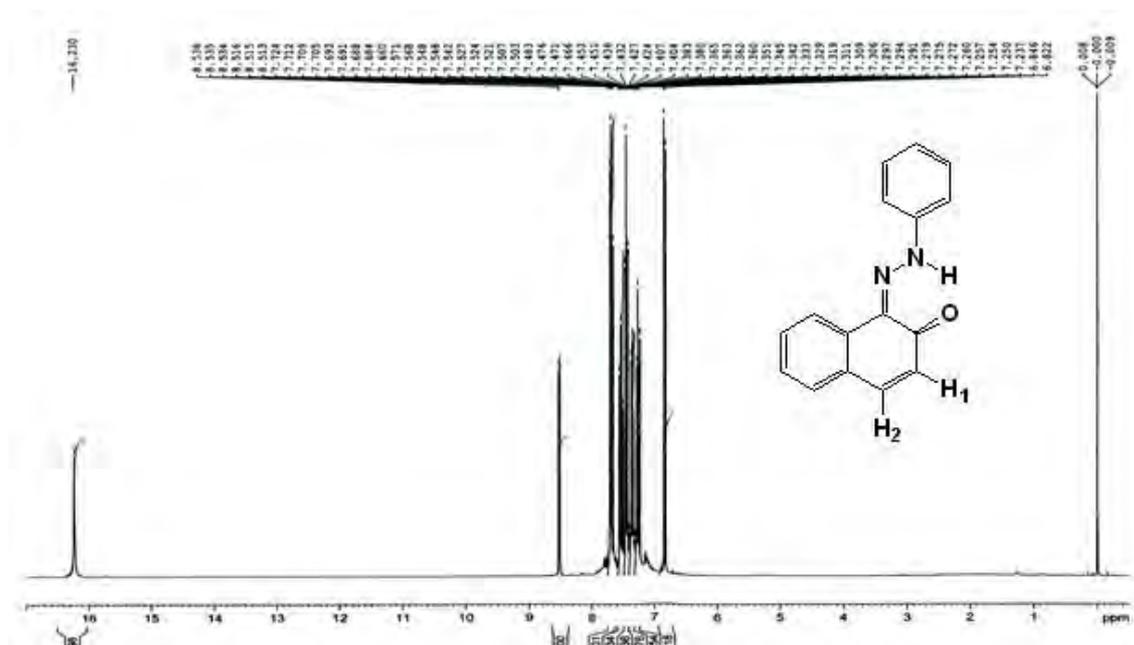


Figure II.2. Spectre RMN du proton de (E) 1-phenylazo-2-naphtol

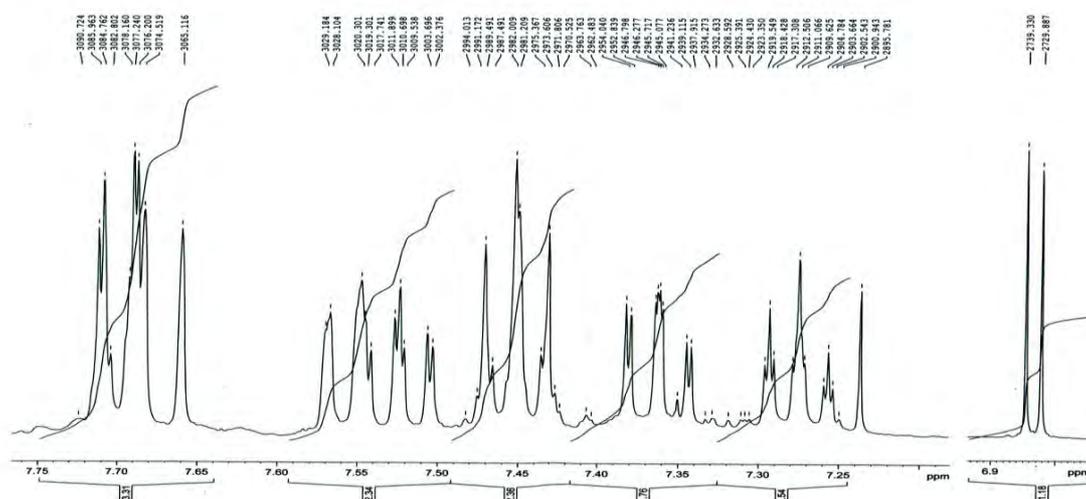


Figure II.3. Spectre RMN du proton de (E) 1-phenylazo-2-naphtol étalonné .

### II.2.3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- $^{13}\text{C}$ )

En RMN  $^{13}\text{C}$ , le spectre du composé synthétisé donne des pics correspondants aux carbones des groupements fonctionnels suivants :

C=O autour de 172,16 ppm. C=N autour de 118,52 ppm. C-N autour de 144,61 ppm.

Ar entre 121 ppm et 140,17 ppm (figure II.4).

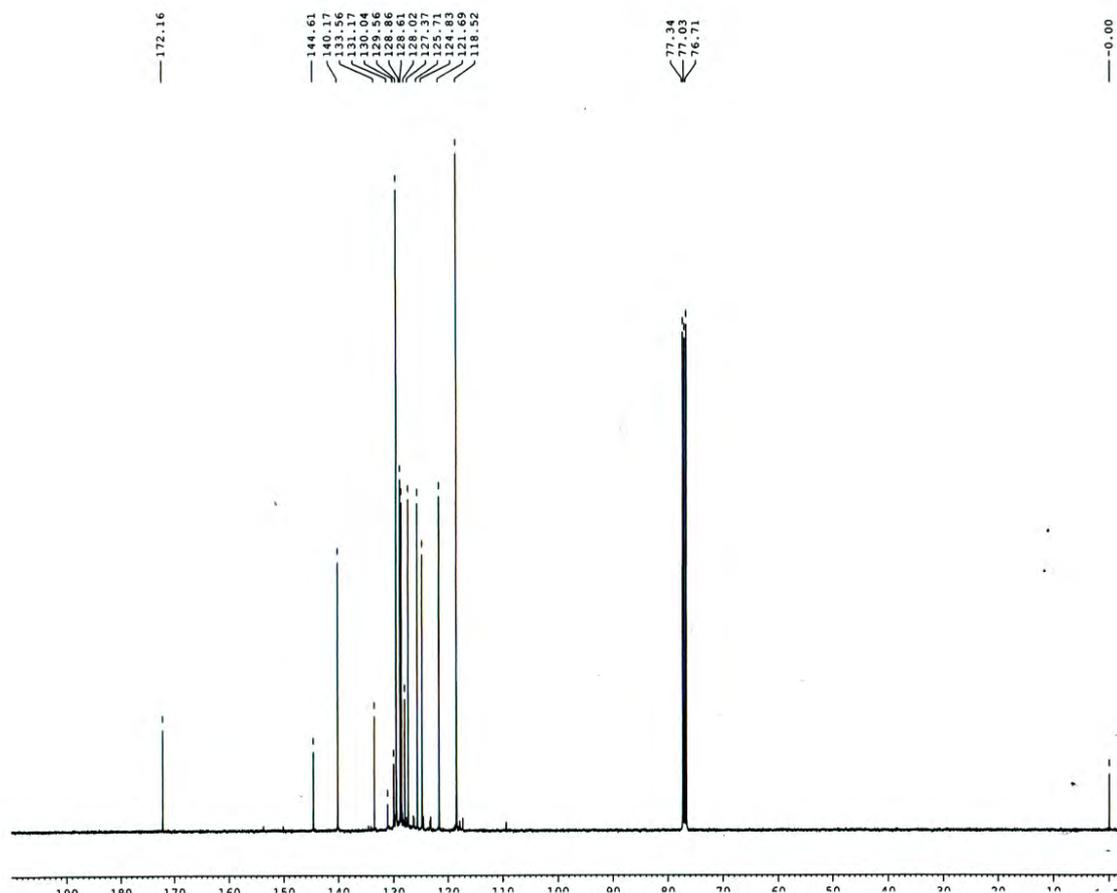


Figure II.4. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de (E) 1-phenylazo-2-naphtol

L'analyse élémentaire du composé (E) 1-phenylazo-2-naphtol effectuée est comparable au pourcentage théorique des éléments (tableau II-1), ce qui confirme que notre produit est le  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  :

Calculé %:	C= 77.40	H= 4.87	N =11.28
Trouvé %:	C= 71.21	H=4.39	N= 7.45

Tableau II-1 : Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ .

### II.3. Etudes cristallographiques

Dans cette partie, nous présentons la structure par diffraction des rayons X du colorant azoïques le 1-phenylazo-2-naphtol, obtenu par voie de synthèse à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) de l'université Constantine 1 selon la méthode de synthèse classique de colorants azoïque, par réaction de diazotation de l'aniline suivi d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol sous forme de poudre de couleur rouge. Les cristaux ont été obtenu par recristallisation de ce dernier dans le système THF/eau (1v/1v), ils sont de couleur

rouge et se présentent sous forme de prisme, stable à l'air déjà évoquée dans la partie expérimentale [9]. Ils ont été montés sur une fibre en verre et placés sur la tête goniométrique d'un diffractomètre de type Nonius Kappa-CCD du Centre de Diffraction des Rayons X (CDIFIX) de l'Université de Rennes 1, pour l'étude par la diffraction des rayons X.

### II-3-1-Enregistrement des intensités

On sélectionne un bon cristal sous un microscope optique (plus le cristal est de bonne qualité plus le résultat de l'affinement est meilleur) et on le colle sur une tige en verre. L'ensemble est en suite monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD. On utilise la radiation monochromatique  $K\alpha$  de molybdène ( $MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $1.0$  à  $25.4^\circ$ . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et d'affinement sont consignées dans le tableau II-2.

**Tableau II-2:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$C_{16} H_{12} N_2 O$
Masse molaire (g/mole)	248.28
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace, $N^\circ$	$P2_1/c$ , 14
a ( $\text{\AA}$ )	13.0800 (12)
b ( $\text{\AA}$ )	13.5170 (13)
c ( $\text{\AA}$ )	7.0080 (4)
$\beta$ ( $^\circ$ )	94.140 (6)
$V(\text{\AA}^3)$	1235.80 (18)
Z	4
d cal ( $\text{g/cm}^3$ )	1.334
Radiation	$MoK\alpha$
Longueur d'onde ( $\text{\AA}$ )	0.71073
F(000)	520
Température (K)	150
Dimensions du monocristal ( $\text{mm}^3$ )	0.26 x 0.22 x 0.17
Forme	prisme
Couleur	rouge
<b>Conditions d'enregistrement :</b>	

Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Limites en $\theta$ ( $^\circ$ )	1.0-25.4
Limites h, k, l	-15 $\rightarrow$ 15, -16 $\rightarrow$ 16, -7 $\rightarrow$ 7
réflexions mesurées	4092
réflexions indépendantes	2139
réflexions $I > 2\sigma(I)$	1546
<b>Affinement:</b> Affinement en $F^2$	
R (%)	5.4
Rw (%)	14.4
GOF	1.06
Nombre de paramètre	172

### II-3-2- Résolution et affinement de la structure

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX [10], les premières solutions ont été proposées par le programme Sir92 [11]. Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone des cycles aromatique ont été placés par calcul géométrique C-H=0.93Å tel que  $U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(C)$ , puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme ShelXL97[7] en fixant leurs facteurs d'agitation thermique isotrope, mise à part l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote (N1) du pont N=N, est localisés par Fourier et affinés en utilisant des contraintes sur les distances et la distance N-H fixée à 0.94Å et  $U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(N)$ . L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97[12], a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R= 5.4% et pondéré  $R_w=14.4\%$  avec une estimée de la variance de 1.06. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [13], POV-Ray inclus dans le Platon [14], Diamand [15] et Mercury [16]. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotrope, les distances inter atomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe I).

### II-4-Description de la structure

La structure du composé (E) 1-phenylazo-2-naphtol a une formule générale  $C_{16}H_{12}N_2O$ , dont l'unité asymétrique est constituée d'un cycle benzénique lié au premier atome d'azote N1 est d'un cycle de la  $\beta$ -naphtol lié à l'autre atome d'azote N2 en position  $\alpha$  (figure II.5). Elle a une forme quinonehydrazone (l'hydrogène est fixé

sur l'atome d'azote). Les cristaux de ce composé appartiennent au groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique avec un volume de  $1235.80(18) \text{ \AA}^3$ . Les paramètres de maille sont :  $a = 13.0800(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.5170(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.0080(4) \text{ \AA}$ .  $\beta = 94.140(6)^\circ$ .

Les longueurs de liaisons C-C dans le cycle phénylique varient entre  $1.37(2) \text{ \AA}$  et  $1.383(2) \text{ \AA}$ , elles sont autour d'une valeur moyenne de  $1.378(2) \text{ \AA}$  correspondant bien à une délocalisation des électrons  $\pi$  de la liaison C-C. Les angles internes de ce cycle ont une valeur moyenne de  $120^\circ$  ils sont en bon accord avec un cycle benzénique. La longueur moyenne de la même liaison dans les deux cycles du  $\beta$ -naphtol est de  $1.419(3) \text{ \AA}$ , dans le premier cycle, et de  $1.387(2) \text{ \AA}$  dans le deuxième cycle ; Alors que les angles internes des ces deux cycles sont de valeur moyenne  $120^\circ$ . Ils sont comparable à ceux données par la littérature [17,18,19,20,21,22,23], concernant le groupement carbonyle, la distance de la liaison est de l'ordre de  $1.28(2) \text{ \AA}$ , celle du groupement azo ( $N_1-N_2$ ) est de  $1.299(19) \text{ \AA}$ , et celle de la liaison  $C_7-N_2$  a une valeur de  $1.35(2) \text{ \AA}$ , ainsi que la distance  $C_1-N_1$  qui est de  $1.405(2) \text{ \AA}$ . La longueur des ces liaisons C-N et N-N varient entre la longueur d'une double et celle d'une simple liaison, ce qui confirme la délocalisation des électrons  $\pi$ , il est a noté aussi que l' angle de torsion  $179.15^\circ$  contribue à la stabilité du composé en lui offrant une conformation « E » (figure II-5-a) plus stable thermodynamiquement [24] .

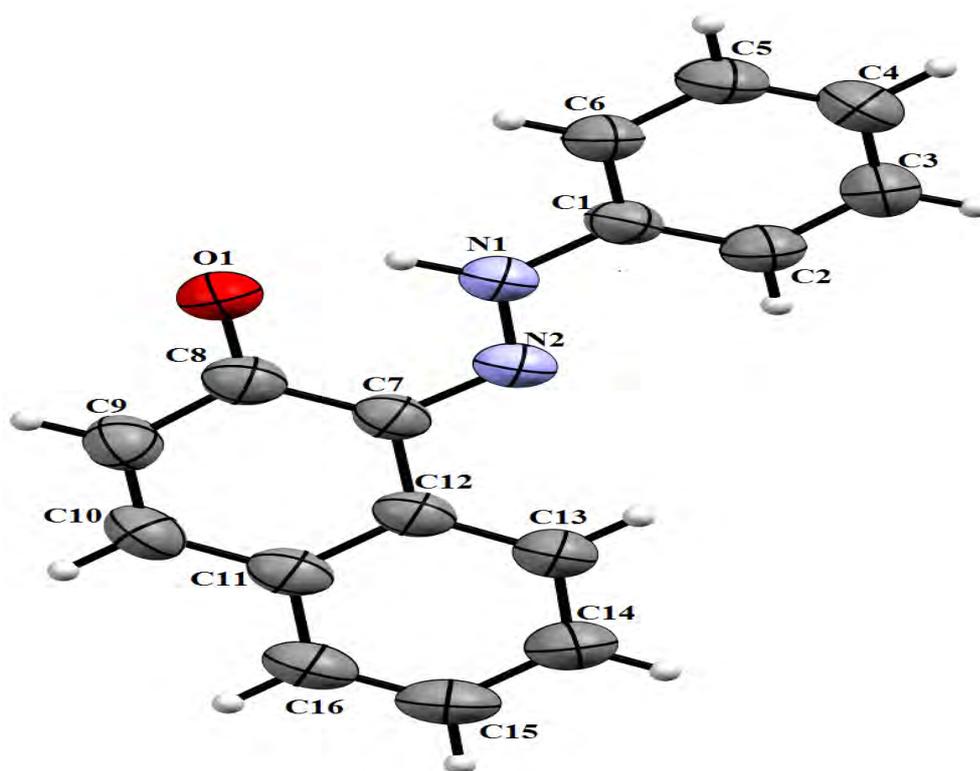
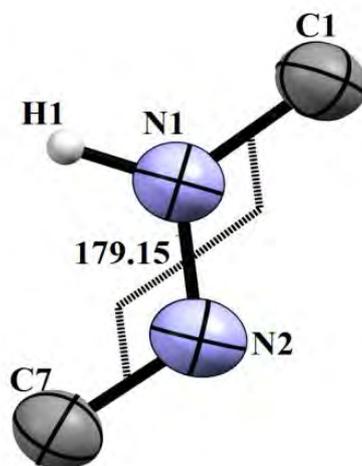
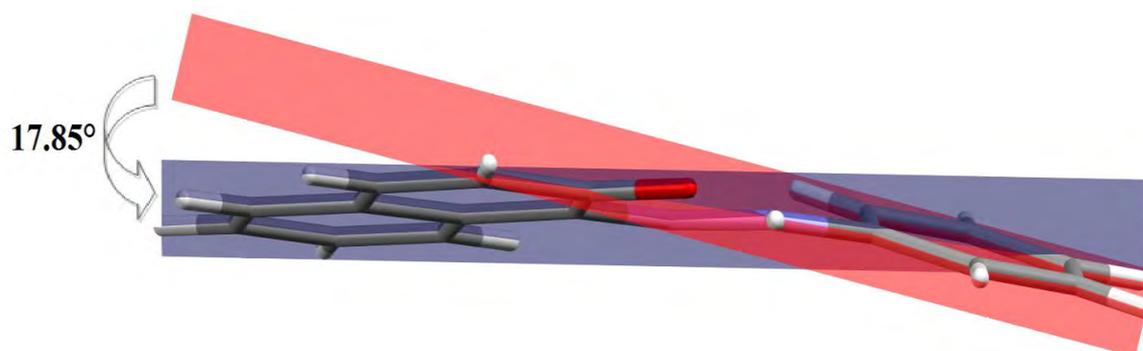


Figure II-5 : Unité asymétrique du (E) phenylazo-2-naphtol.



**Figure II-5-a** : La conformation E du composé  $C_{16}H_{12}N_2O$

Il est observé aussi que l'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène dans ce composé a une valeur de  $17.85^\circ$ . Cette déviation implique la non planéité de la molécule [25,26] (figure II-6).



**Figure II-6** : La non planéité de la molécule.

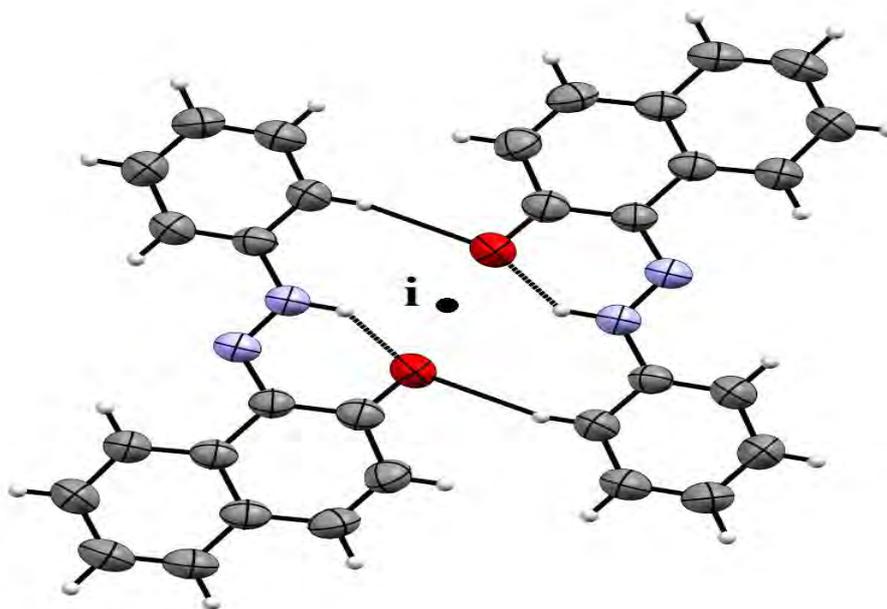
### II-5-Enchaînement tridimensionnel de la structure et réseau de liaisons hydrogène

La structure tridimensionnel du cristal est formée essentiellement par des paires de molécules (E) 1-phenylazo-2-naphtol liées par le biais de liaisons hydrogène de type inter et intramoléculaires. Ces liaisons hydrogène sont modérées et de type C-H...O et N-H...O [27], où la distance D...A est de  $0.93 \text{ \AA}$  dans la première liaison, et elle est de  $0.94 \text{ \AA}$  dans la deuxième, l'angle D-H...A est de  $157.5^\circ$  et  $141^\circ$  dans les deux liaisons respectivement (tableau II-3)

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
$N1-H1 \cdots O1$	0.94	1.73	2.5346 (19)	141
$C6-H6 \cdots O1$	0.93	2.61	3.487	157.5

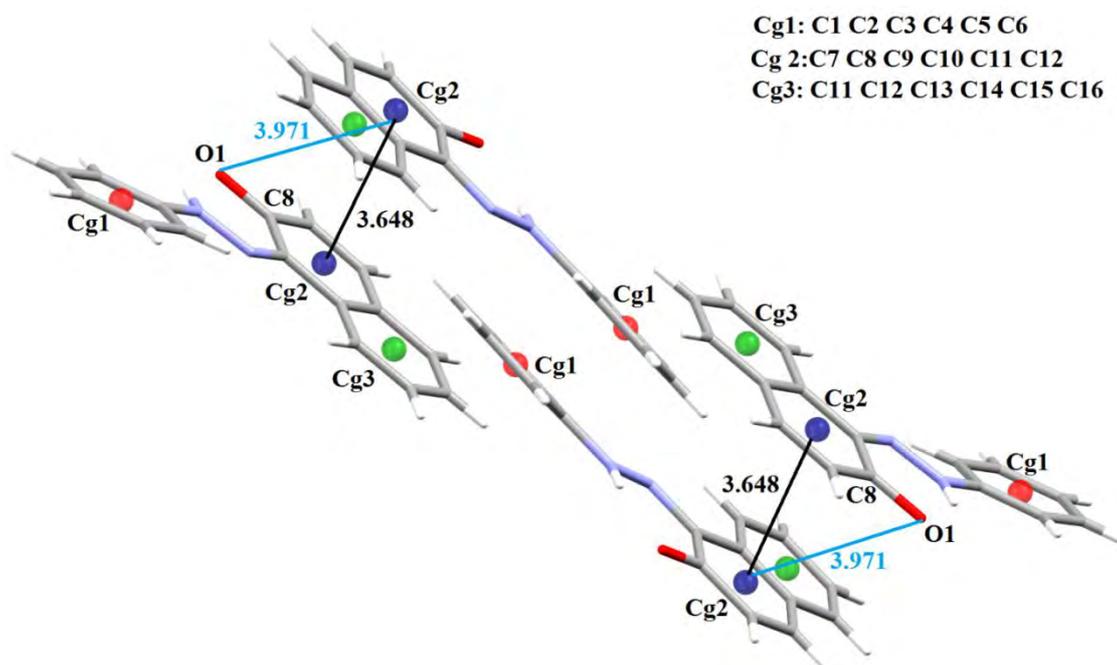
**Tableau II-3** Liaison hydrogène dans le composé (E) 1-phenylazo-2-naphtol

On observe la présence d'un centre d'inversion entre deux molécules de (E) 1-phenylazo-2-naphtol générant ainsi quatre liaisons hydrogène dans la même paire, ce qui contribue fortement à la stabilité de cette dernière (figure II-7.)



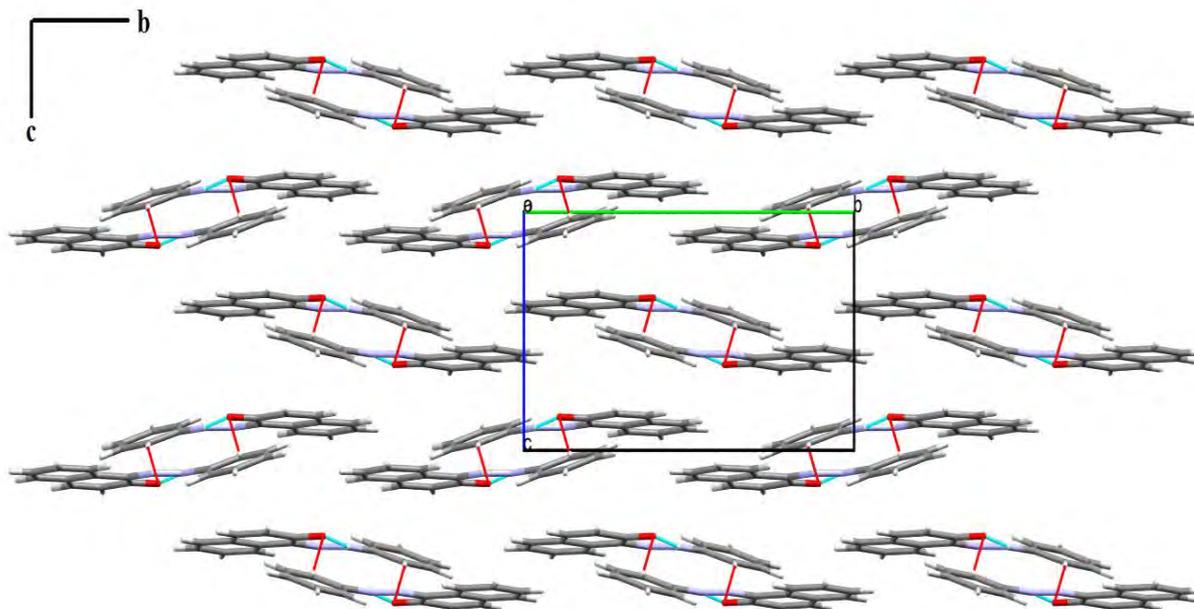
**Figure II-7** : Vue en perspective d'une paire de  $C_{16}H_{12}N_2O$  selon l'axe c

L'interaction la plus courte entre deux centres de gravité est observée avec  $Cg2$  avec une distance de 3.648 Å, une autre interaction est aussi observée avec le groupement C=O et le  $Cg2$  avec une distance de 3.971 Å. Ces interactions sont représentées dans la figure II-8.



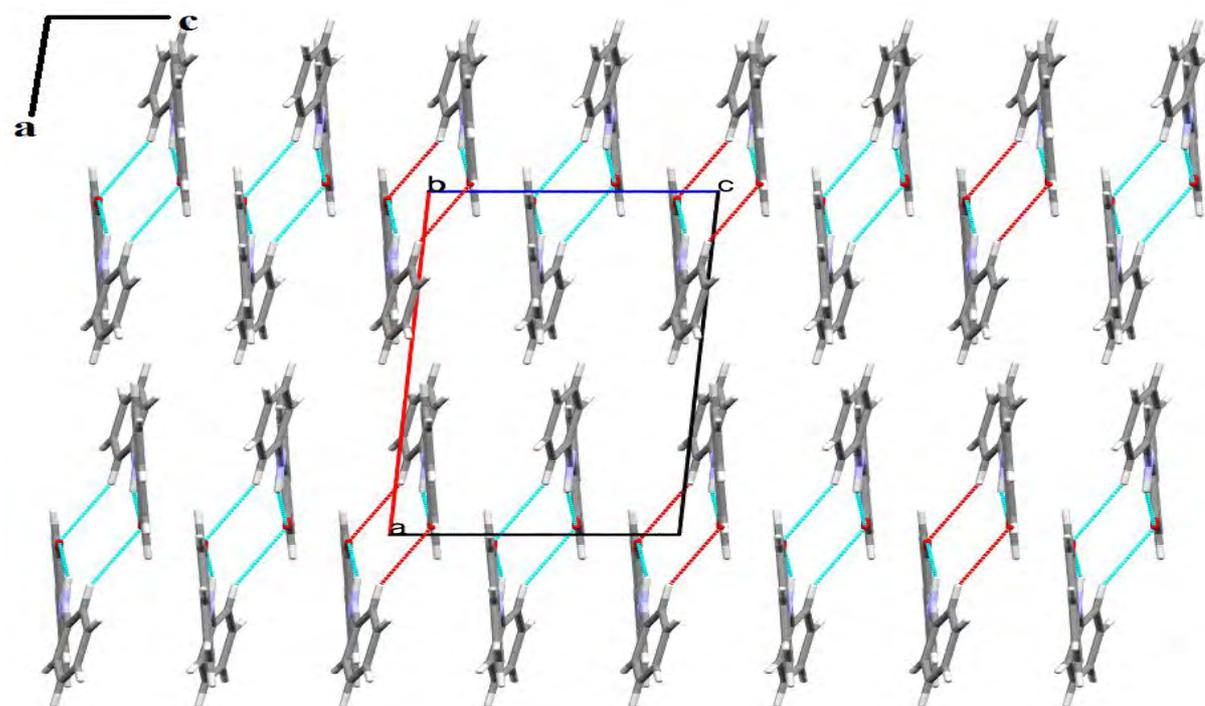
**Figure II-8.** : Les interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le (E)-1-(2-phenylazo)-2-naphtol ; (Cg--Cg : [Å])

En regardant la structure tridimensionnelle de ce composé selon le plan (bc), on observe la présence de paires de (E) 1-phenylazo-2-naphtol s'enchainant suivant l'axe b (figure II-9),



**Figure II-9:** Enchainement de la structure selon le plan (bc).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (ac), est représentée dans la figure ci dessous



**Figure III-10:** Enchainement de la structure selon le plan (a c).

elle montre que les molécules s'enchainent parallèlement au plan (bc) formant des plans de paires de (E) 1-phenylazo-2-naphtol qui se développent périodiquement le long de l'axe c.

## II-6- Conclusion

Dans cette partie de travail, nous avons présenté la synthèse du colorant **(E)-1-(2-phenylazo)-2-naphtol** par la méthode la plus courante qui comporte la diazotation de l'amine aromatique primaire, l'aniline, suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol. Ensuite nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques, après le traitement du spectre nous concluons que les données obtenues de cette analyse contribue à élucider la structure chimique du colorant étudié. En effet, les fonctions relevées sur le spectre IR constituent les principales fonctions de la molécule du colorant. Afin de mieux élucider la structure chimique du présent échantillon nous avons effectué la RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et l'analyse élémentaire.

Enfin une étude cristallographique, nous a permis de déterminer une structure par diffraction des rayons X du colorant azoïques obtenus par voie de synthèse. Les

cristaux ont été obtenu par recristallisation de ce dernier dans le système THF/eau (1v/1v), ils sont de couleur rouge et se présentent sous forme de prisme, stable à l'air, cette étude a révélé que la formule générale est  $C_{16}H_{12}N_2O$ , l'unité asymétrique du composé est formé d'un cycle benzénique et d'un cycle  $\beta$ -naphtol liés entre-eux par un pont formé par deux atomes d'azote et la structure a une conformation E. Ce produit cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique avec un volume de  $1235.80 (18) \text{ \AA}^3$ . Les paramètres de maille sont :

$$a = 13.0800 (12) \text{ \AA}, b = 13.5170 (13) \text{ \AA}, c = 7.0080 (4) \text{ \AA}. \beta = 94.140 (6)^\circ$$

L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97, a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 5.4\%$  et pondéré  $R_w = 14.4\%$  avec une estimée de la variance de 1.06.

## Bibliographie

- [1] M. Hedayatullah, «Les Colorants Synthétiques », 1976, P.U.F, p. 97.
- [2]. G. Socrates, « *Infrared Characteristic Group Frequency*». 1980. Ed., Wiley Interscience, Pub, 17, 73.
- [3]. C. Ouahes, « *Chimie Organique* », 1988, O.P.U, p. 296.
- [4] Odabaşoğlu M, Turgut G, Kocaokutgen H. Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem 1999; 152:27.
- [5]. Mark J. Alder, Wendy I. Cross, Kevin R. Flower and Robin G. Pritchard J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 2563–2573
- [6]. Bülent KIRKAN and Ramazan GUP Turk J Chem 32 (2008) , 9 – 17.
- [7]. Martin U. Schmidt, Jürgen Brüning, Daniela Wirth and Michael Bolte Acta Cryst . (2008). C64, o474–o477
- [8]. Jens Abildgaard, Poul Erik Hansen, Jens Josephsen, and Antonin Lyčka, *Inorg. Chem.* 1994, vol 33, No. 23, 5271-5277
- [9]. Zollinger H., « *Color Chemistry* », 2<sup>nd</sup> Ed., VCH Publishers Inc., New York, 1991.
- [10] Farrugia L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [11] Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 115–119.
- [12] Sheldrick G.M., *Acta Cryst. A*64 (2008), 112-122
- [13] Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [14] Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst. D*65, 148–155.
- [15] Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND. Version 2.1C*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [16] CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [17] *Acta Cryst.* (1969). B25, 1962 C.T.GRAINGER AND J.F.MCCONNELL,
- [18] Allen, F. H. & Kennard, O. (1993). *Chem. Des. Autom. News*, 8, 31.
- [19] Alpaslan, G., Özdamar, Ö., Odabaşoğlu, M., Ersanl, C. C., Erdönmez, A. & Ocak İskeleli, N. (2005). *Acta Cryst. E*61, o3442–o3444.
- [20] Lima, G. M. de, Tiekink, E. R. T., Wardell, J. L. & Wardell, S. M. S. V. (2009). *Acta Cryst. E*65, o3241.
- [21] Souza, M. V. N. de, Howie, R. A., Tiekink, E. R. T., Wardell, J. L., Wardell, S.

- M. S. V. & Kaiser, C. R. (2010). *Acta Cryst.* E66, o698–o699.
- [22] Özbey, S., Temel, A., Özgün, B. H. & Ertan, N. (1997). *Acta Cryst.* C53, 113–116.
- [23] Naki Çolak, Didem Aksakal, Ömer Andaç and Orhan Büyükgüngör, *Acta Cryst.* (2010).E66, o1165–o1166
- [24] Hartley, G. S. *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [25] *Acta Cryst.* (1969).B25,1962 C.T.Grainger And J.F.Mcconnel
- [26] Greig Chisholm, Alan R.Kennedy, Sharon Wilson and Simon J. Teat, *Acta Cryst.* (2000).B56, 1046±1053
- [27] A.George,Jeffrey,(1997).An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press,Inc

# CHAPITRE III

Synthèse, caractérisation et  
détermination structurale par rayons x  
du colorant azoïque :

(E) 1-(2-cyanophénylazo)-2-naphtol

## Etude de la structure 1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol.

### III-Introduction :

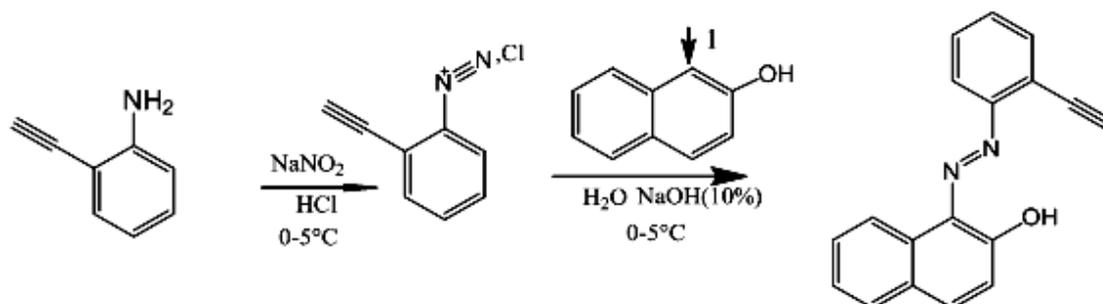
Un deuxième nouveau azo-composé a été synthétisé selon la méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques qui comporte la diazotation d'une amine aromatique primaire et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine [1], il s'agit du colorant azoïque : **(E)-1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol**. Ce composé de formule  $C_{17}H_{11}N_3O$  a été préparé à partir de la diazotation de l'amine aromatique primaire 2-cyanoaniline suivie d'une copulation avec le  $\beta$ -naphtol.

### III-1-Partie expérimentale

Dans un milieu acide (de l'acide hydrochlorique HCl) et à une température comprise entre 0 et 5°C, on dissout 2.3628g (0,02 mole) d'une amine aromatique primaire (**2-cyanoaniline**), on ajoute 1.476 g (0,0214 mole) de nitrate de sodium  $NaNO_2$  préalablement dissout dans 8ml d'eau glacée. Une agitation modérée permet la formation du sel de diazonium. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de  $\beta$ -naphtol dissout dans 16 ml d'hydroxyde de sodium (10%) NaOH et 100 ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure.

Le changement de couleur est une première indication qui montre 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.

Le **1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol** a été synthétisé par une réaction classique de diazotation du **2-cyanoaniline** suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol, on obtient alors 5.450 g de solide rouge (rendement 95.06 %) selon le schéma réactionnel suivant :



Par recristallisation, des cristaux sous forme d'aiguilles de couleur orange, stables à l'air, ont été obtenus et isolés sous un microscope optique en vue d'une ultérieure analyse aux rayons X.

### III-2-Caractérisation préliminaire

Pour apporter plus de contribution à la structure chimique du présent échantillon nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge, la RMN  $^1\text{H}$  [2], RMN  $^{13}\text{C}$  et analyse élémentaire.

#### III-2-1- Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La figure III-1 montre le spectre IR du composé **1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol**. A partir des fréquences de vibration de bandes détectées sur le spectre IR, nous pouvons signaler l'attribution des fonctions suivantes à la structure du colorant obtenu :

C=C et C-H (aromatique) attribué au cycle aromatique ;  $1508\text{ cm}^{-1}$  et  $2815\text{ cm}^{-1}$

C-O (aromatique) attribué à la fonction alcool aromatique ;  $1203\text{ cm}^{-1}$

C-N attribué au groupement amine constituant le lien entre deux aromatiques ;

$1137\text{ cm}^{-1}$ , N=N ;  $1388\text{ cm}^{-1}$ , N-H attribué au groupement amine constituant le lien

entre deux aromatiques ;  $1596\text{ cm}^{-1}$ , C≡N attribué au groupement nitrile ;  $2218\text{ cm}^{-1}$

OH, attribué à un hydroxyle ;  $3406\text{ cm}^{-1}$

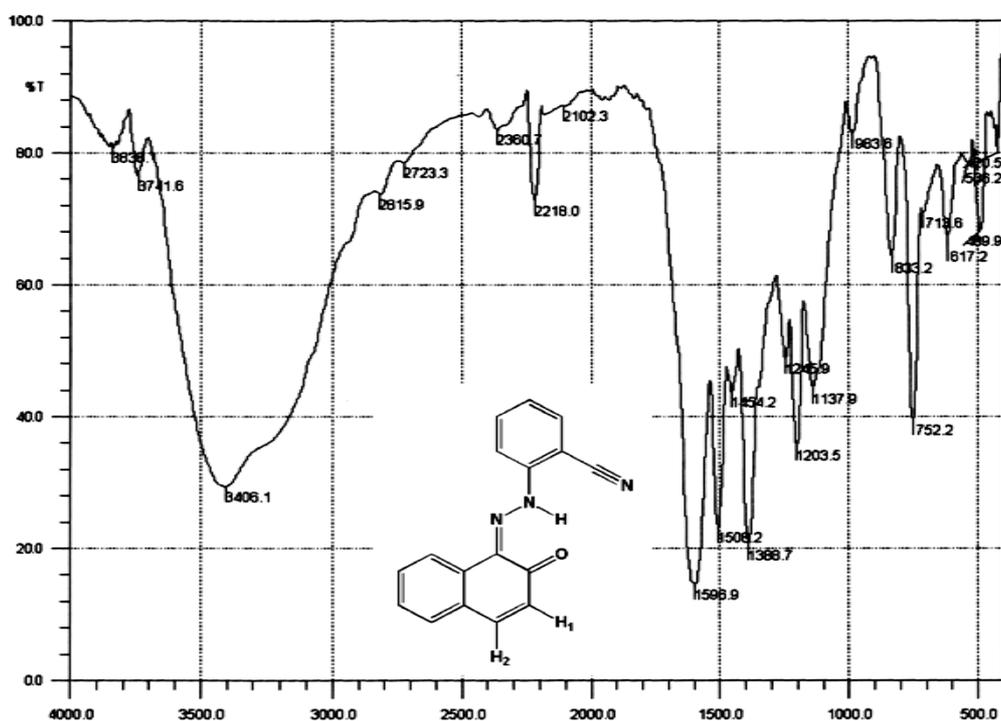
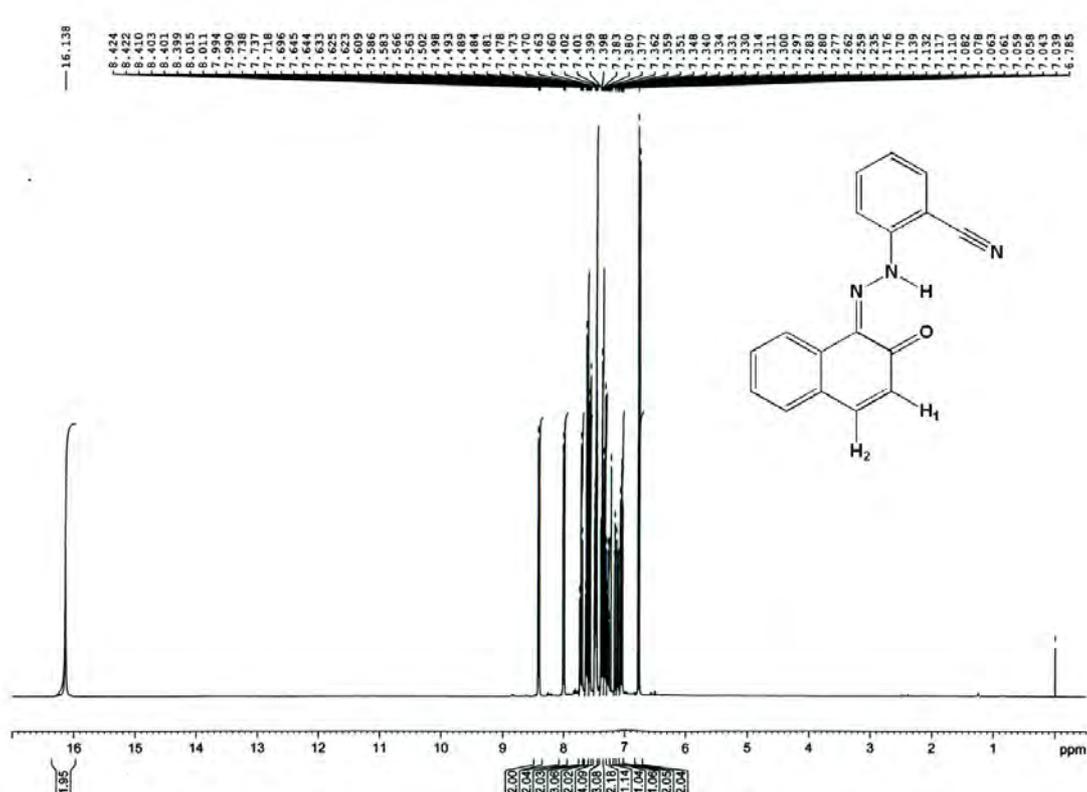


Figure III.1 : Le spectre IR du composé 1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol

### III-2-2- Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-<sup>1</sup>H)

Afin d'une détermination préliminaire de la structure de notre composé synthétisé, des études de caractérisation par RMN du proton et RMN <sup>13</sup>C ont été effectuées.

Dans la figure III-2, le spectre RMN du proton présente les déplacements chimiques des différents protons du composé étudié.



**Figure III-2 :** Spectre RMN de proton de composé 1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol

Le spectre R.M.N <sup>1</sup>H, du colorant donne un singulet autour de 16.15 ppm correspondant au proton du groupement (N-H...O) [3,4,5,6] , et deux doublets, l'un vers 6.75 ppm correspond au proton H<sub>1</sub> et l'autre vers 8.42 ppm pour le proton H<sub>2</sub>. Ainsi qu'un multiplet autour de 7 ppm correspondant aux protons aromatiques.



L'analyse élémentaire du composé (E) 1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol (tableau III.1) permette de conclure que le composé étudié est bien le  $C_{17}H_{11}N_3O$  :

Calculé %:	C= 74.71	H= 4.06	N=15.38
Trouvé %:	C= 73.40	H=4.07	N=14.40

(Tableau III-1) : Analyse élémentaire pour  $[C_{17}H_{11}N_3O]$

### III-3-Etude cristallographique

Après une caractérisation préliminaire, du produit synthétisé, par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- $^1H$ ) et (RMN  $^{13}C$ ) et l'analyse infrarouge IR, des cristaux ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel.

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction consiste à sélectionner un bon cristal, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible. Des cristaux orange sous forme d'aiguilles ont été choisis pour l'étude par la diffraction des rayons X. Cette étude nous a révélé que l'unité asymétrique de notre produit de formule générale  $C_{17}H_{11}N_3O$  présente deux entités organiques cristallographiquement indépendantes. Ce composé cristallise dans groupe d'espace P-1 du système triclinique, avec un volume de 1312.92 (11) Å<sup>3</sup> et les paramètres de maille :

$$a = 7.1296 (3) \text{ \AA}, b = 12.9532 (7) \text{ \AA}, c = 15.6181 (8) \text{ \AA}.$$

#### III-3-1-Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été mesurés avec un diffractomètre Kappa CCD en utilisant un cristal de dimensions (0.55 x 0.11x 0.08) mm<sup>3</sup> dans un domaine angulaire allant de 11.4° à 27.6° en  $\theta$ . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau III-2.

**Tableau III-2:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O
Masse molaire (g/mole)	273.29
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P -1
a (Å)	7.1296 (3)
b (Å)	12.9532 (7)
c (Å)	15.6181 (8)
α(°)	111.562 (2)
β(°)	90.536 (2)
γ(°)	100.779 (2)
V(Å <sup>3</sup> )	1312.92 (11)
Z	4
d cal (g/cm <sup>3</sup> )	1.383
Radiation	MoKα
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	568
Facteur d'adsorption (mm <sup>-1</sup> )	0.09
Température (K)	150(2)
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.55 × 0.11 × 0.08
Forme	aiguille
Couleur	orange
<b>Conditions d'enregistrement :</b>	
Diffractomètre	Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII
Limites en θ (°)	1.4 - 27.6
Limites h, k, l	-9: 8 ; -15: 16 ; -20: 19
réflexions mesurées	18729
réflexions indépendantes	6021
réflexions I>2σ(I)	3858
<b>Affinement:</b> Affinement en F <sup>2</sup>	
R (%)	4.6
Rw (%)	12.1
GOF	1.06
Nombre de paramètre	387

### III-3-2- Résolution et affinement de la structure

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX [7], les premières solutions ont été proposées par le programme SIR97 [8]. L'affinement final de la structure à l'aide du programme SHELXL97 [9] a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : R (%)=4.6 et  $R_w$  (%)=12.1 avec une estimée de la variance : GOF=1.06.

Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traitées avec une distance C-H = 0,93 Å et  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ , puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97, mise à part les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote (N2,N5), ont été placés sur une carte de Fourier différence et affinés avec contraintes de distance N-H fixée à 0.89 Å et  $U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(N)$ . Les représentations structurales ont été réalisés à l'aide des programmes Ortep[10], Mercury[11] et Diamond [12].

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotrope, les distances inter-atomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe II). Les 6021 réflexions indépendantes parmi les 18729 enregistrées dans le domaine (h : -9→8 /k: -15 →16 /l : -20→19), est un nombre est très grand pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a conduits à utiliser les 3859 réflexions les plus intenses, répond au critère  $I > 2\sigma(I)$  (dont l'intensité est supérieure ou égale à  $I > 2\sigma(I)$ ) pour la résolution et l'affinement de la structure.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau III-1.

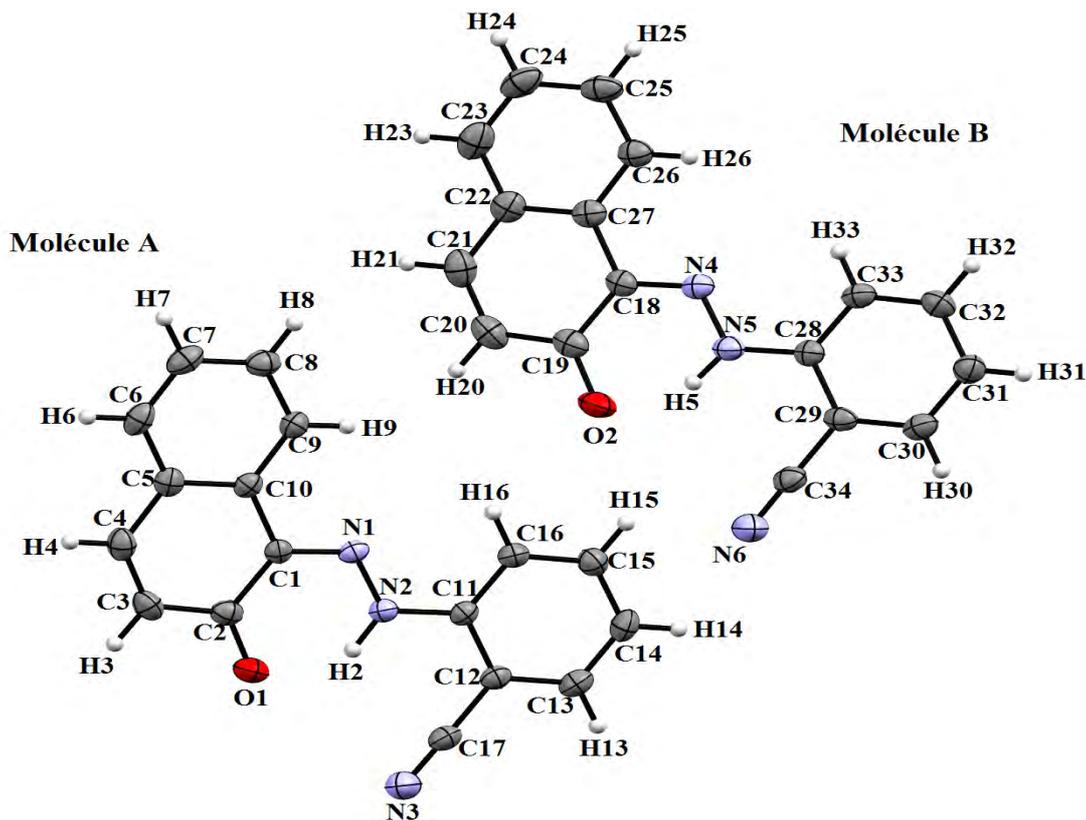
### III-4-Description de la structure et discussion :

#### a. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé synthétisé (E) 1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol présente deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique (figure III-4), chacune est représentée sous sa forme hydrazo. Le groupe azo adopte une conformation E par rapport au pont -N=N- et chacune des molécules a une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O dans le cristal.

Cette figure montre que la molécule est constituée d'un cycle benzénique est d'un cycle  $\beta$ -naphtol liés entre-eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote.

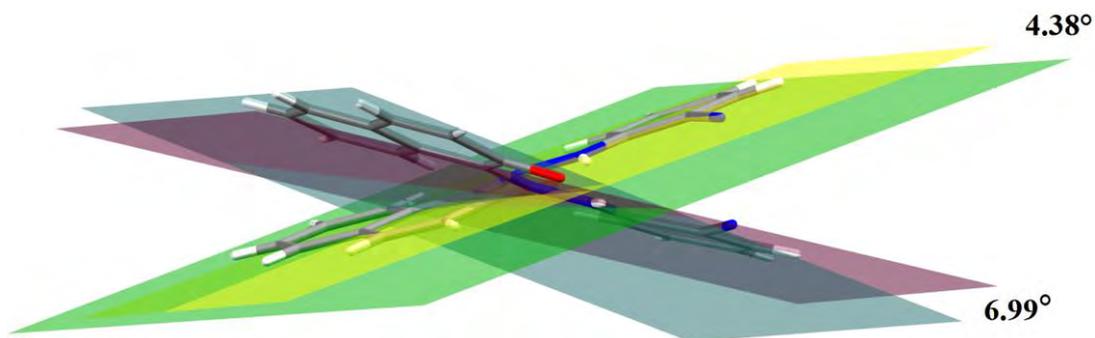
Les longueurs de liaisons C-C dans le cycle phénylique varie entre 1.369 Å et 1.385 Å autour d'une valeur moyenne de 1.375 Å. Les angles internes de ce cycle ont une valeur moyenne de 119.65°. Ils correspondent bien à ce qui a été constaté dans la littérature [13,14,15,16,17,18,19].



**Figure III-4:** l'unité asymétrique du composé  $C_{34}H_{22}N_6O_2$ .

La cohésion est assurée par des liaisons hydrogène formées entre le groupement C=O comme accepteur et le C-H du cycle phénylique comme donneur.

L'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène a une valeur de 6,99 (6) ° dans la première molécule et de 4.38 (6) ° dans la deuxième. Ces déviations impliquent la non planéité des molécules [20,21] (figure III-5).



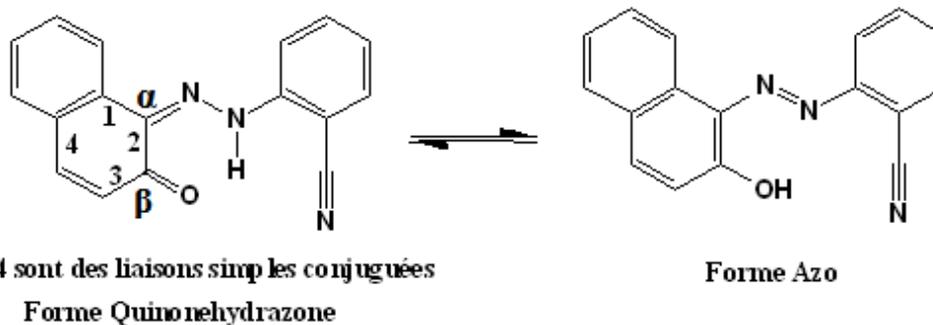
**Figure III-5 :** Angles entre les cycles.

**b. Discussion :**

Les distances C-C au sein du cycle benzénique dans la molécule A varient autour d'une valeur moyenne de 1.376 Å et les angles formés par les différents atomes de carbone du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120°. Ces valeurs ne sont pas trop écartées par rapport aux valeurs moyennes correspondantes trouvées dans la molécule B qui sont respectivement de 1.389 Å et 119.88°. Les distances et les valeurs des angles précédente ne sont pas très loin de celles trouvées dans le deuxième cycle du β-naphtol qui sont respectivement de 1.368 Å et 119.63 ° puis de 1.387 Å et 120° dans les molécules A et B.

Pour le premier cycle du noyau β-naphtol lié à l'atome d'azote il y a quatre liaisons C-C qui sont : [ C(1)-C(2),C(2)-C(3),C(4)-C(5), C(1)-C(10)] dans la molécule A, qui se présentent comme des liaisons « simples » avec une longueur de valeur moyenne de 1.440 Å et la même chose se répète avec la molécule B.

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



Les distances N(1)-C(1) [ 1.326 (2) Å], O(1)-C(2) [1.261 (2) Å] et N(4)-C(18) [ 1.334 (2)Å], O(2)-C(19) [1.273 (2)Å] correspondants à une double liaison respectivement dans la molécule A et la molécule B, sont un peu plus grandes que la valeur d'une double liaison [22], mais les deux distances N(1)-N(2) [1.3161 (17) Å] et N(4)-N(5)[ 1.3165 (18)Å] de la molécule A et la molécule B respectivement qui correspondent à une simple liaison sont un peu plus courtes qu'une simple liaison. Ceci est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaison simples.

Pour les liaisons N(2)-C(11) [1.3958 (19) Å] et N(5)-C(28) [1.392 (2) Å] qui correspondent à une simple liaison dans la molécule A et la molécule B respectivement, elles sont légèrement plus courtes qu'une liaison simple N-C isolée[22], ce rétrécissement provient probablement du caractère électro-attracteur du cycle benzénique. La distance C – N a une valeur de 1.147 (2) Å, la liaison C=O a une valeur de 1.261 (2) Å. La structure moléculaire des deux molécules considérées A et B de formules brutes respectives C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O se présentent sous la forme quinonehydrazone qui constitue en effet le tautomère thermodynamiquement favorisé. L'angle de torsion C1-N1-N2-C11 dans la molécule A a une valeur de -175,68 (12) ° et l'angle de torsion C18 -N4 -N5 - C28 – dans la molécule B a une valeur de 177,79 (13) °, ce qui confirme la conformation trans de l'atome du carbone C par rapport à l'atome de l'hydrazine N [23].

Chacune des deux molécules est constituée d'un cycle benzénique et de deux cycles aromatiques du noyau β-naphtol liés chacun à un atome d'azote du chromophore N=N. L'atome d'azote du groupement nitrile se fixe en position α par rapport à ce groupement.

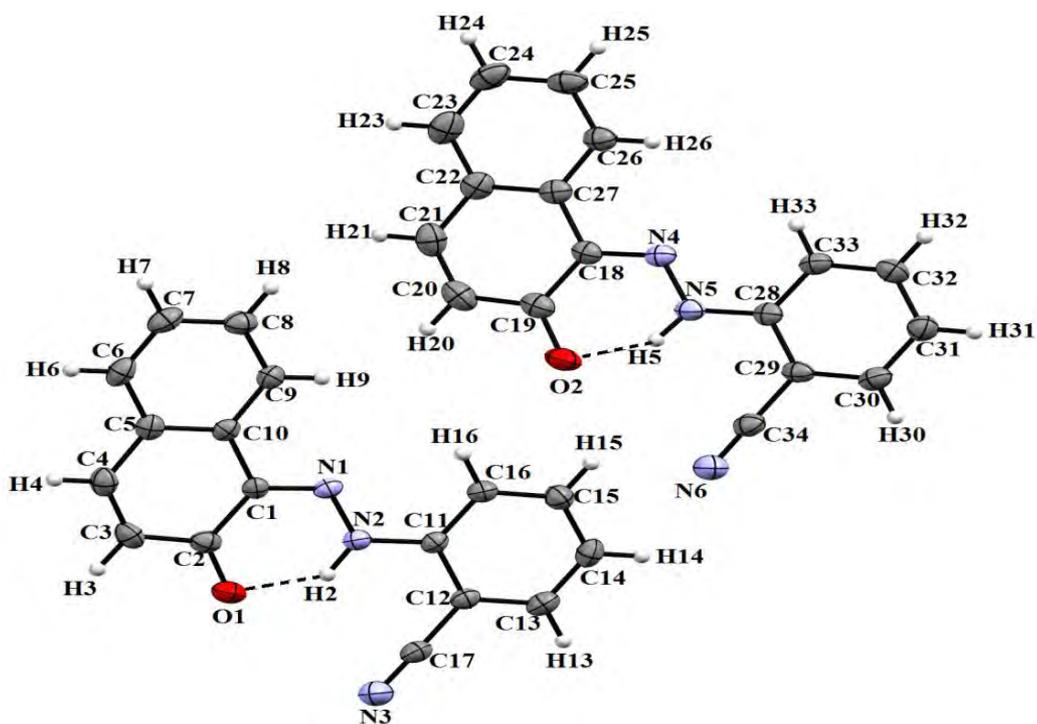
### III-5-Enchaînement tridimensionnel de la structure et réseau de liaisons hydrogène

Dans le cristal, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène C-H...O et C-H...N, le groupe azo adopte une conformation E par rapport au pont -N=N- et chacune des molécules indépendantes a une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O dans le cristal (figure III-6). Les longueurs de ces interactions sont résumées dans le tableau III-3.

D-H...A (Å)	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2 –H2...O1	0.86	1.85	2.5406 (16)	135
N5-H5... O2	0.897 (12)	1.724 (18)	2.5280 (17)	147.7(19)
C21-H21...N3 <sup>i</sup>	0.93	2.61	3.509 (2)	162
C30-H30...N3 <sup>ii</sup>	0.93	2.60	3.487 (2)	159
C32-H32...O1 <sup>iii</sup>	0.93	2.49	3.1994 (19)	133

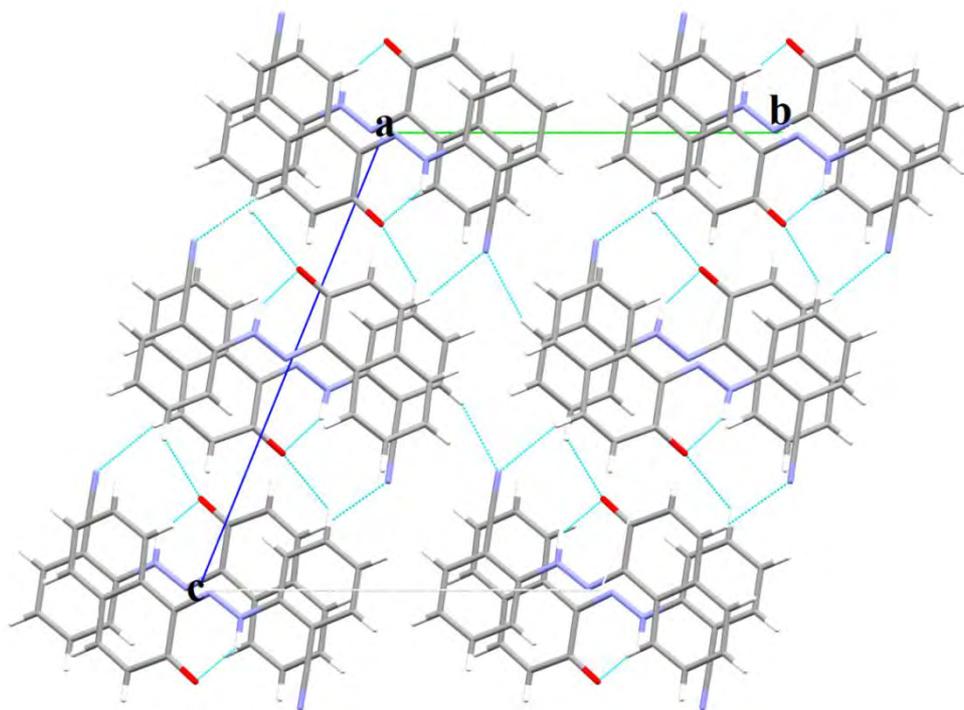
Code de symétrie : (i)  $-x+1, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y-1, -z$ ; (iii)  $x, y, z+1$ .

**Tableau III-3** : Les liaisons hydrogène (Å) :



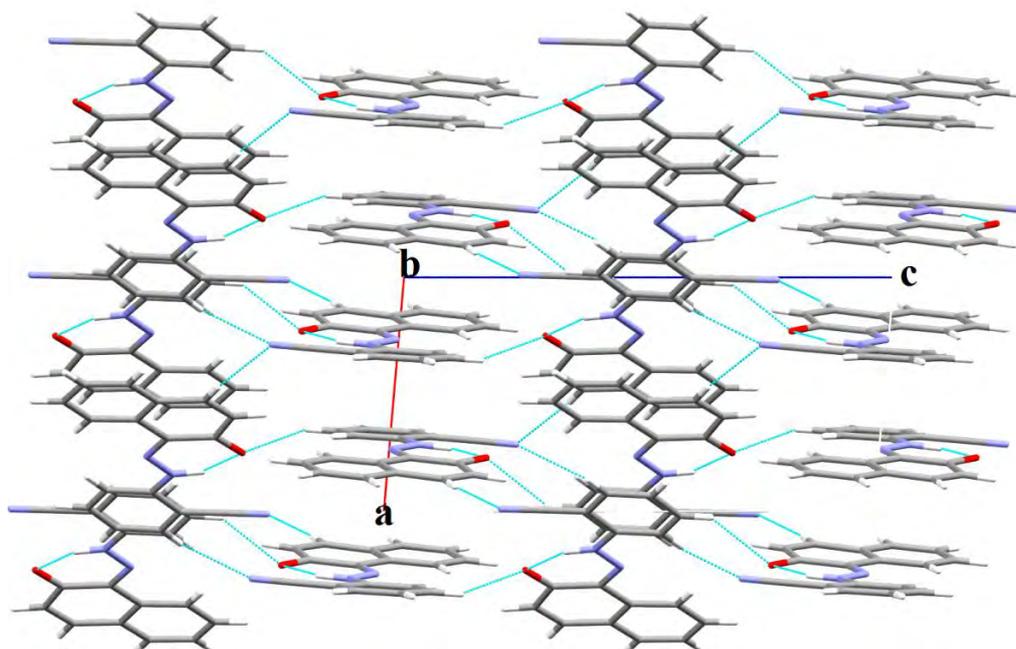
**Figure III-6:** Liaisons hydrogène intramoléculaires dans la structure du composé  $C_{17}H_{11}N_3O$ .

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (b c), montre que les molécules s'enchainent en filament le long des axes b et c formant des rubans qui se développent périodiquement le long des axes a et b (figure III-7)



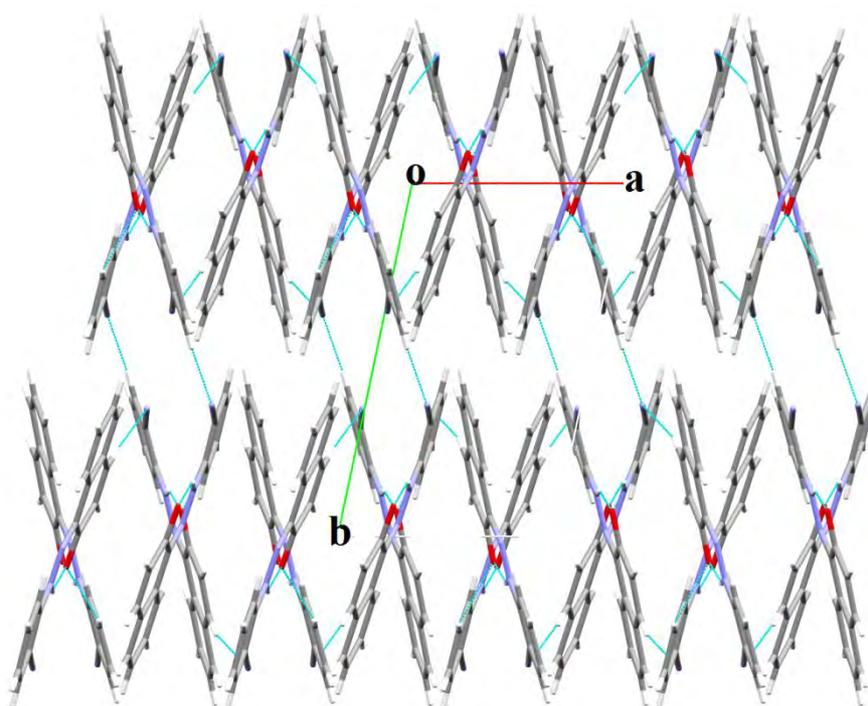
**Figure III-7:** Enchainement de la structure selon le plan (b c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules s'enchainent en zigzag le long de l'axe a formant des chaînes parallèles qui se développent périodiquement le long de l'axe c (figure III-8)



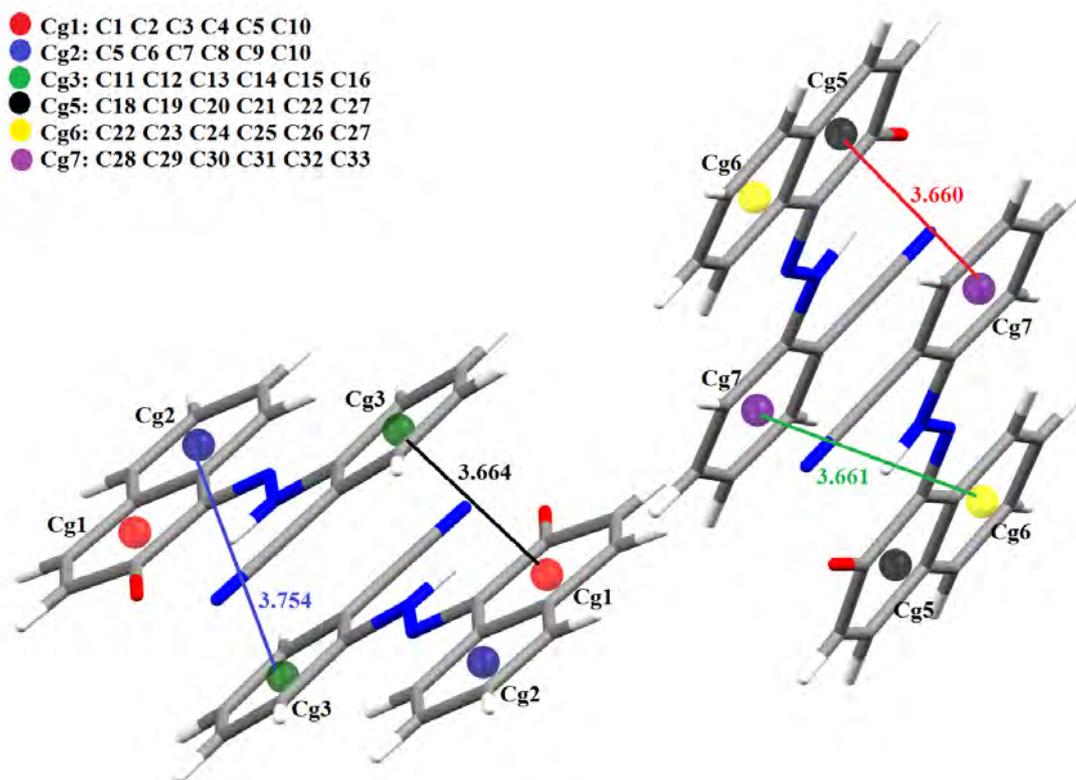
**Figure III-8:** Enchainement de la structure selon le plan (a c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (ab), montre que les molécules s'enchainent en zigzag le long de l'axe a formant des rubans qui se développent périodiquement en parallèle le long de l'axe b (figure III-9).



**Figure III-9:** Enchainement de la structure selon le plan (a b).

L'édifice cristallin de la structure du composé  $C_{17}H_{11}N_3O$  (monomère), et  $C_{34}H_{22}N_6O_2$  (dimère), est caractérisé par un enchaînement ordonné d'entités  $C_{34}H_{22}N_6O_2$ . L'organisation géométrique de la structure, peut être décrite par la juxtaposition des molécules  $C_{34}H_{22}N_6O_2$ , qui se déduisent l'une de l'autre en filament le long de l'axe a. Dans le cristal, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène C-H...O et C-H...N, formant des rubans propageants. Les rubans sont reliés par l'intermédiaire des interactions  $\pi$ - $\pi$  impliquant par le benzène et le cycle naphthalène liés à la première molécule et l'inversion du benzène et le cycle naphthalène liés à la deuxième molécule, pour la formation d'une structure tridimensionnelle. L'interaction la plus courte entre deux centres de gravité est observée avec Cg2...Cg3 avec une distance de 3.754 Å, Cg1...Cg3 avec une distance de 3.664 Å, Cg5...Cg7 avec une distance de 3.66 Å et Cg6...Cg7 avec une distance de 3.661 Å (figure III- 10).



**Figure III-10** : Les interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le (E)-1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol ; (Cg--Cg : [Å])

### III-6-Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé un nouveau colorant le (E)-1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol, ce composé de formule  $C_{17}H_{11}N_3O$  a été préparé à partir de la diazotation de l'amine aromatique primaire 2-cyanoaniline suivie d'une copulation avec le  $\beta$ -naphtol. Pour apporter plus de contribution à la structure chimique du présent échantillon nous avons utilisé la spectroscopie Infrarouge, la RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$  et analyse élémentaire.

Après une caractérisation préliminaire, du produit obtenu, par ces analyses, des cristaux ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel. Des cristaux orange sous forme d'aiguilles ont été choisis pour l'étude par la diffraction des rayons X. Cette étude nous a révélé que l'unité asymétrique de notre produit de formule générale  $C_{17}H_{11}N_3O$  présente deux entités organiques cristallographiquement indépendantes. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique, avec un volume de  $1312.92(11) \text{ \AA}^3$  et les paramètres de maille :

$$a = 7.1296(3) \text{ \AA}, b = 12.9532(7) \text{ \AA}, c = 15.6181(8) \text{ \AA}.$$

Le (E)-1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol est bâti sur la base d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N...H...O et C...H...O. La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX, les premières solutions ont été proposées par le programme SIR97. L'affinement final de la structure à l'aide du programme SHELXL9 a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : R (%)=4.63 et  $R_w$  (%)=12.1 avec une estimée de la variance : GOF=1.06.

## Bibliographie :

- [1] M. Hedayatullah, «Les Colorants Synthétiques », 1976, P.U.F, p. 97.
- [2]. C. Ouahes, « *Chimie Organique* », **1988**, O.P.U, p. 296.
- [3]. Mark J. Alder, Wendy I. Cross, Kevin R. Flower and Robin G. Pritchard J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 2563–2573
- [4]. Bülent KIRKAN and Ramazan GUP Turk J Chem 32 (2008) , 9 – 17.
- [5]. Martin U. Schmidt, Jürgen Brüning, Daniela Wirth and Michael Bolte Acta Cryst. (2008). C64, o474–o477
- [6]. Jens Abildgaard, Poul Erik Hansen, Jens Josephsen, and Antonin Lyčka, *Inorg. Chem.* 1994, vol 33, No. 23, 5271-5277
- [7]- Farrugia L. J. (1999). J. Appl. Cryst. 32, 837–838.
- [8]- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). J. Appl. Cryst. 32, 115–119.
- [9]- Sheldrick G. M. (1997). SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Göttingen.
- [10]- Farrugia, L. J. (1997). J. Appl. Cryst. 30, 565.
- [11]- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & Van de Streek, J. (2006). J. Appl. Cryst. 39, 453-457.
- [12]- Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact, Bonn Germany.
- [13] Acta Cryst. (1969). B25, 1962 C.T. GRAINGER AND J.F. MCCONNELL,
- [14] Allen, F. H. & Kennard, O. (1993). Chem. Des. Autom. News, 8, 31.
- [15] Alpaslan, G., Özdamar, Ö., Odabaşoglu, M., Ersanl, C. C., Erdönmez, A. & Ocak İskeleli, N. (2005). Acta Cryst. E61, o3442–o3444.
- [16] Lima, G. M. de, Tiekink, E. R. T., Wardell, J. L. & Wardell, S. M. S. V. (2009). Acta Cryst. E65, o3241.
- [17] Souza, M. V. N. de, Howie, R. A., Tiekink, E. R. T., Wardell, J. L., Wardell, S. M. S. V. & Kaiser, C. R. (2010). Acta Cryst. E66, o698–o699.
- [18] Özbey, S., Temel, A., Özgün, B. H. & Ertan, N. (1997). Acta Cryst. C53, 113– 116.
- [19] Naki Çolak, Didem Aksakal, Ömer Andaç and Orhan Büyükgüngör, Acta Cryst.

- (2010). E66, o1165–o1166
- [20] Acta Cryst. (1969). B25, 1962 C.T. Grainger And J.F. McConnell
- [21] Greig Chisholm, Alan R. Kennedy, Sharon Wilson and Simon J. Teat, Acta Cryst. (2000). B56, 1046–1053
- [22]- G.M. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), 1998, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany.
- [23]. Hartley, G. S. *Nature* **1937**, *140*, 281.

# CHAPITRE IV

Synthèse, caractérisation et  
détermination structurale par rayons x  
du colorant azoïque :

(E) 1-(3-acétylphénylazo)-2-naphtol

## Etude de la structure (E) 1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol.

### IV-Introduction :

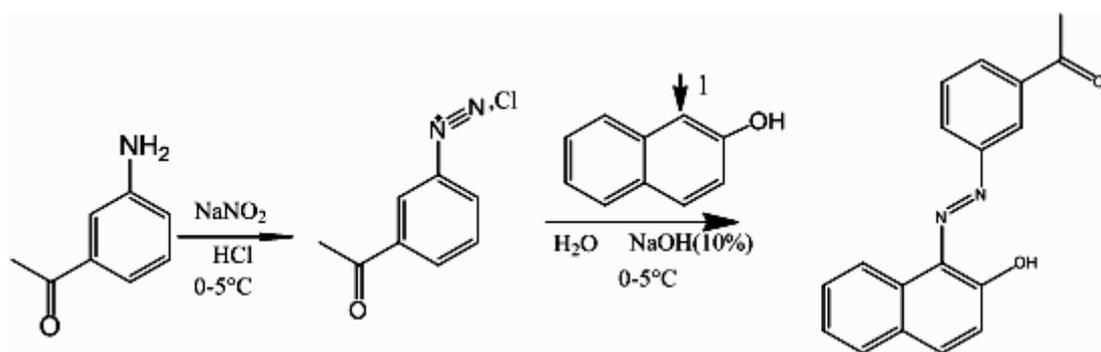
Le troisième nouveau composé a été synthétisé selon la méthode de préparation des colorants azoïques citée dans la littérature [1], il s'agit du colorant azoïque : **(E)-1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol**. Ce composé de formule  $C_{18}H_{14}N_2O_2$  a été préparé à partir de la diazotation de l'amine aromatique primaire 3-acétylaniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol.

### IV-1-Partie expérimentale

Dans un milieu acide (de l'acide hydrochlorique HCl) et à une température comprise entre 0 et 5°C, on dissout 2.7032g (0,02 mole) d'une amine aromatique primaire, on ajoute 1.476 g (0,0214 mole) de nitrate de sodium  $NaNO_2$  préalablement dissout dans 8ml d'eau glacée. Une agitation modérée permet la formation du sel de diazonium. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de  $\beta$ -naphtol dissout dans 16 ml d'hydroxyde de sodium (10%) NaOH et 100 ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure.

Le changement de la couleur est le premier indicateur, il montre 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.

Le **1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol** a été synthétisé par une réaction classique de diazotation du **3-acétylaniline** suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol, on obtient alors 5.45 g de solide rouge (rendement 98.40 %). Après quelques jours d'évaporation lente à température ambiante, des cristaux rouges sous forme de prisme ont été formés. Ces derniers ont été lavés avec de l'eau distillée et isolés sous un microscope optique pour l'étude cristallographique. Le schéma réactionnel de la synthèse de ce produit est présenté ci-dessous :



## IV-2-Caractérisation préliminaire

La caractérisation de ce produit a été réalisée par les méthodes spectroscopiques infra rouges, résonance magnétique nucléaire du proton [2], résonance magnétique nucléaire du carbone et par analyse élémentaire.

### IV-2-1- Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La figure IV-1 montre le spectre IR du composé **1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol**.

Sur le spectre d'absorption IR de ce composé, possède une bande située à  $1384\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la fonction  $\text{N}=\text{N}$  ; une absorption autour de  $1141\text{ cm}^{-1}$  est due au mode de vibration de la liaison  $\text{C}-\text{N}$ , une bande située vers  $1207\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration de la liaison  $\text{C}-\text{O}$  (aromatique). Les bandes vers  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $2808\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de la fonction  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{C}-\text{H}$  (aromatique), une bande à  $3109\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à une vibration de valence  $\nu(\text{OH})$  et une bande à  $1616\text{ cm}^{-1}$  confondue avec les vibrations de la liaison  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$

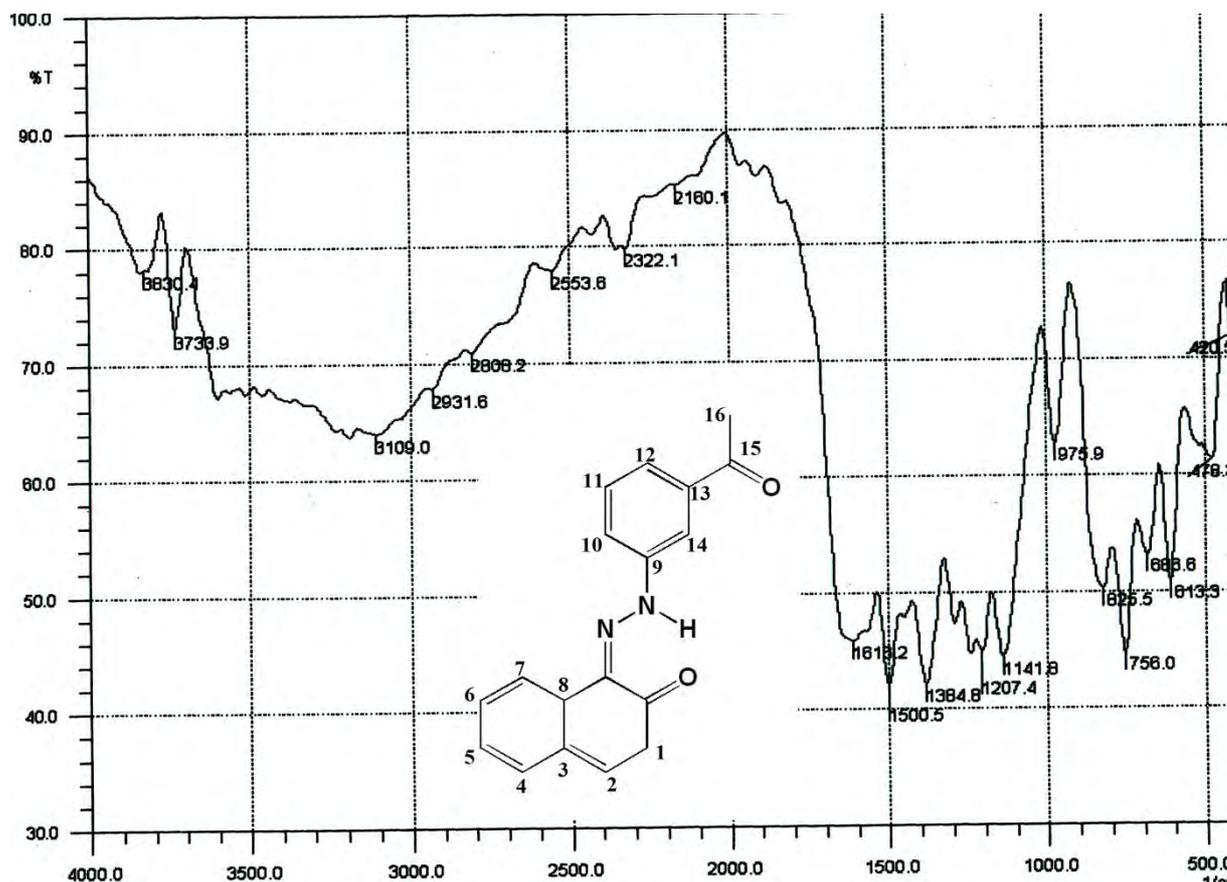


Figure IV-1 : Le spectre IR du composé (E) 1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol

#### IV-2-2- Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-<sup>1</sup>H)

Les résultats de l'analyse spectroscopique par IR ont été confirmés par la suite par des mesures RMN H<sup>1</sup> effectuées sur ce composé, ce qui nous a permis de localiser l'ensemble des protons. Dans la figure IV-2, le spectre RMN du proton présente les déplacements chimiques des différents protons du colorant étudié. Les trois protons du groupement méthyle sont représentés par le pic de résonance à 2.58 ppm, deux doublet l'un vers 6.79 ppm est caractéristique au proton H1 l'autre vers 8.5 ppm correspond au H2, un multiplet autour de 7 ppm est attribué au proton C-H aromatique et enfin le proton du groupement N-H...O est localisé à 16.14 ppm [3,4,5,6].

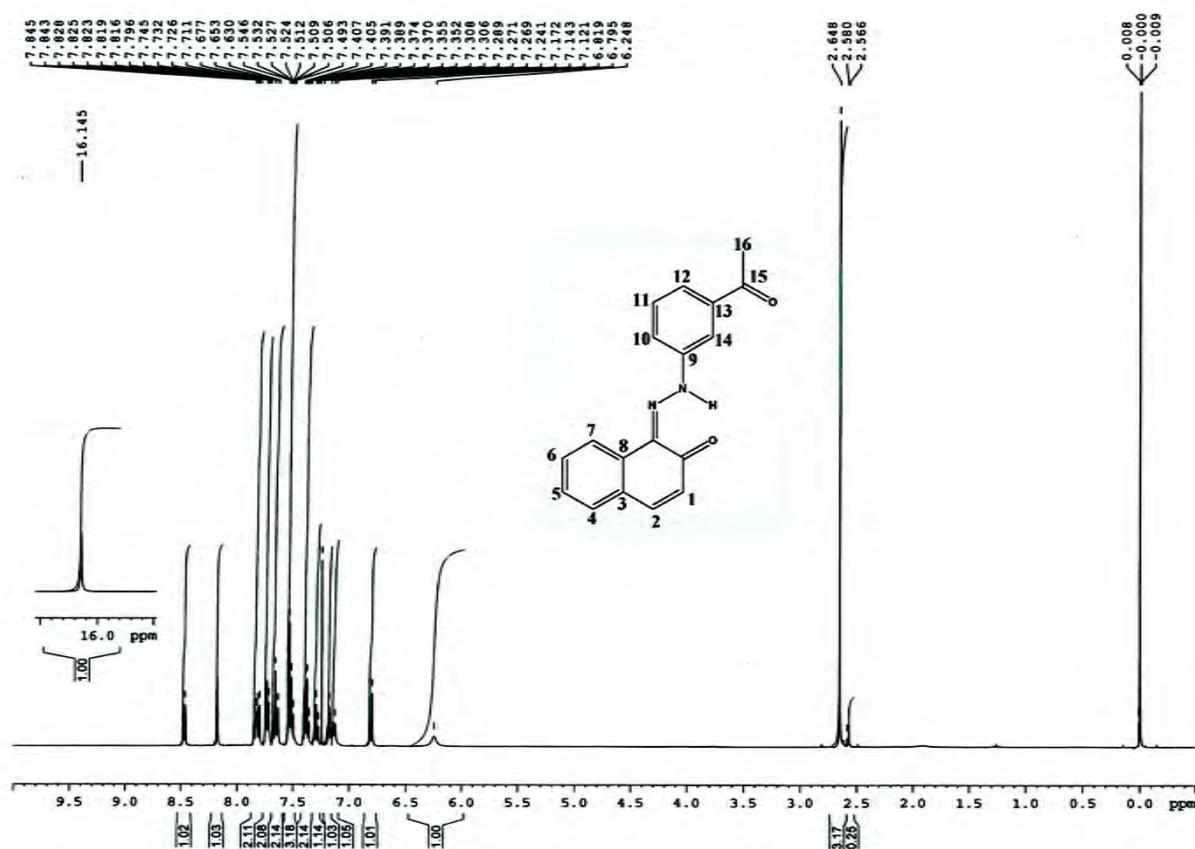
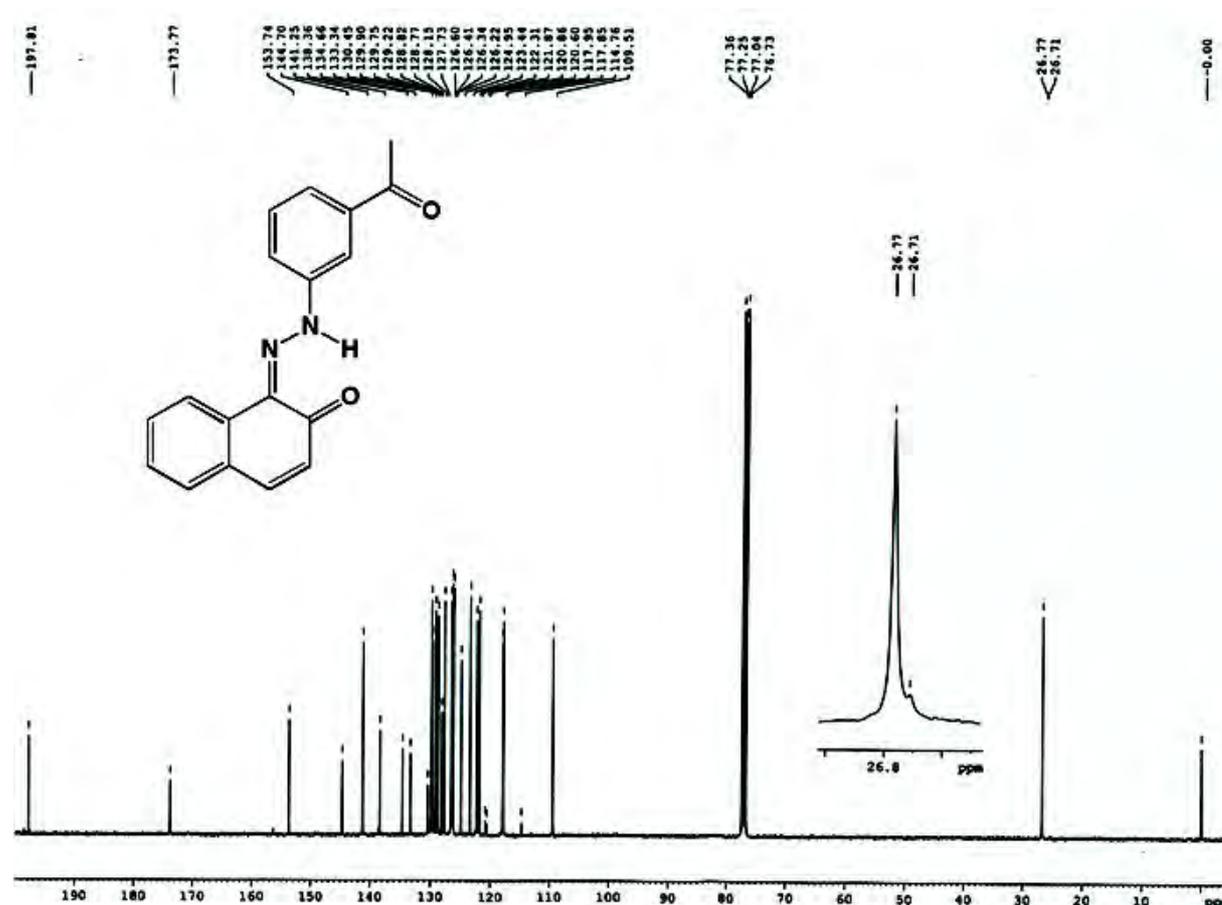


Figure IV-2 : Spectre RMN de proton de composé (E) 1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol

### IV-2-2-Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-<sup>13</sup>C)

L'analyse RMN <sup>13</sup>C a également pu être effectuée pour le composé synthétisé, nous avons pu attribuer les déplacements chimiques des différents carbones (figure IV-3) réalisé dans (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz).



**Figure IV-3 :** Spectre RMN <sup>13</sup>C de composé 1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol

En RMN <sup>13</sup>C, le spectre du composé azoïque synthétisé donne des pics correspondants aux groupements fonctionnels suivants :

Le pic du carbone du groupement CH<sub>3</sub> apparait autour de 26.71 ppm, celle du carbone du groupement C=O apparait autour de 173 ppm, C=O de la fonction cétone vers 197.81 ppm et celui correspond au carbone du groupement C=N se situe autour de 112 ppm. Le carbone du groupement fonctionnel C-N présente un pic autour de 141 ppm, on peut aussi distinguer des pics autour de 125 ppm correspondent aux carbones aromatiques C-Ar, et enfin le pic observé à 153.74 ppm caractérise le carbone aromatique (C-O).

Pour confirmer la formule de notre composé le (E) 1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol; on a réalisé des analyses élémentaires, les résultats obtenus expérimentalement est en accord avec nos calculs théoriques (tableau IV.1).

Calculé %:	C=74.47	H= 4.86	N= 9.65
Trouvé %:	C= 72.37	H=4.75	N= 5.75

**Tableau IV.1:** Analyse élémentaire pour C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### IV-3-Etude cristallographique

Après les essais de recristallisation du composé obtenu, par diffusion d'un non solvant (eau) dans une solution de THF à température ambiante nous avons pu obtenir de beaux cristaux rouges sous forme de prisme ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel. Cette étude nous a révélés que l'unité asymétrique de notre produit de formule générale C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présente deux entités organiques cristallographiquement indépendantes. Il cristallise dans le groupe d'espace Pca2<sub>1</sub> du système Orthorhombique, avec un volume de 2798 (3) Å<sup>3</sup> et les paramètres de maille : a = 15.965 (5) Å, b = 5.807 (5) Å, c = 30.185 (5) Å.

#### IV-3-1-Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.26 x 0.22x 0.17) mm<sup>3</sup> ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K $\alpha$  de Mo. ( $\lambda = 0.71073$  Å). Les mesures ont été effectuées dans un domaine en  $\theta$  allant de 2.7° à 27.5°

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau IV-2.

**Tableau IV-2:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mole)	290.31
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	P ca <sub>2</sub> <sub>1</sub>
a (Å)	15.965 (5)
b (Å)	5.807 (5)
c (Å)	30.185 (5)
V(Å <sup>3</sup> )	2798 (3)
Z	8
d cal (g/cm <sup>3</sup> )	1.378
Radiation	MoK $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	1216
Facteur d'adsorption (mm <sup>-1</sup> )	0.09
Température (K)	150(2)
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.26 × 0.22 × 0.17
Forme	prisme
Couleur	rouge
<b>Conditions d'enregistrement :</b>	
Diffractomètre	Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII
Limites en $\theta$ (°)	2.7 - 27.5
Limites h, k, l	-20: 17 ; -6: 7 ; -39: 23
réflexions mesurées	13123
réflexions indépendantes	5097
réflexions I>2 $\sigma$ (I)	4621
<b>Affinement:</b> Affinement en F <sup>2</sup>	
R (%)	4.3
Rw (%)	12
GOF	1.03
Nombre de paramètre	399

#### IV-3-2- Résolution et affinement de la structure

La structure de (E) 1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX[7] où

nous avons utilisés le programme SIR97 [8] pour déterminer le modèle structural, ainsi les positions des atomes de C, N et O ont été trouvées en premier. Tout les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traitées avec une distance C-H = 0,93Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C), la même chose pour C-H du groupement CH<sub>3</sub> puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97[9], mise à part les atomes d'hydrogène liés à les atomes d'azote (N2,N5), ont été placés sur une carte de Fourier différence et affinés avec contraintes de distance N-H fixée à 0.89Å et Uiso (H)=1.2Ueq (N).Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous avons obtenus les facteurs de reliabilité R = 4.3% et Rw = 12% avec une estimée de la variance de 1.03. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep [10], Mercury [11] et Diamond [12]. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotrope, les distances inter- atomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe III). Les 5097 réflexions indépendantes parmi les 13123 enregistrées dans le domaine (h : -20→17 /k: -6 →17 /l : -39→23), est un nombre est très grand pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a conduit à utiliser les 4621 réflexions les plus intenses, répondant au critère  $I > 2\sigma(I)$  (dont l'intensité est supérieure ou égale à  $I > 2\sigma(I)$ ) pour la résolution et l'affinement de la structure.

#### IV-4-Description de la structure et discussion :

La détermination structurale du composé (E) 1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée de deux molécules indépendantes de formule brute C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (figure IV-4), chacune est représentée sous sa forme quinonehydrazone qui constitue en effet le tautomère thermodynamiquement favorisé en raison de son énergie plus basse [13].

Chacune des deux molécules est constituée d'un cycle benzénique lié au premier atome d'azote du chromophore N=N et de deux cycles aromatiques du noyau β-naphtol. L'autre atome d'azote du chromophore N=N se fixe en position α au noyau naphthalénique. Le groupement COCH<sub>3</sub> se fixe sur le cycle benzénique en position méta par rapport au groupe N=N. La molécule a une conformation E par rapport au pont -N=N-.

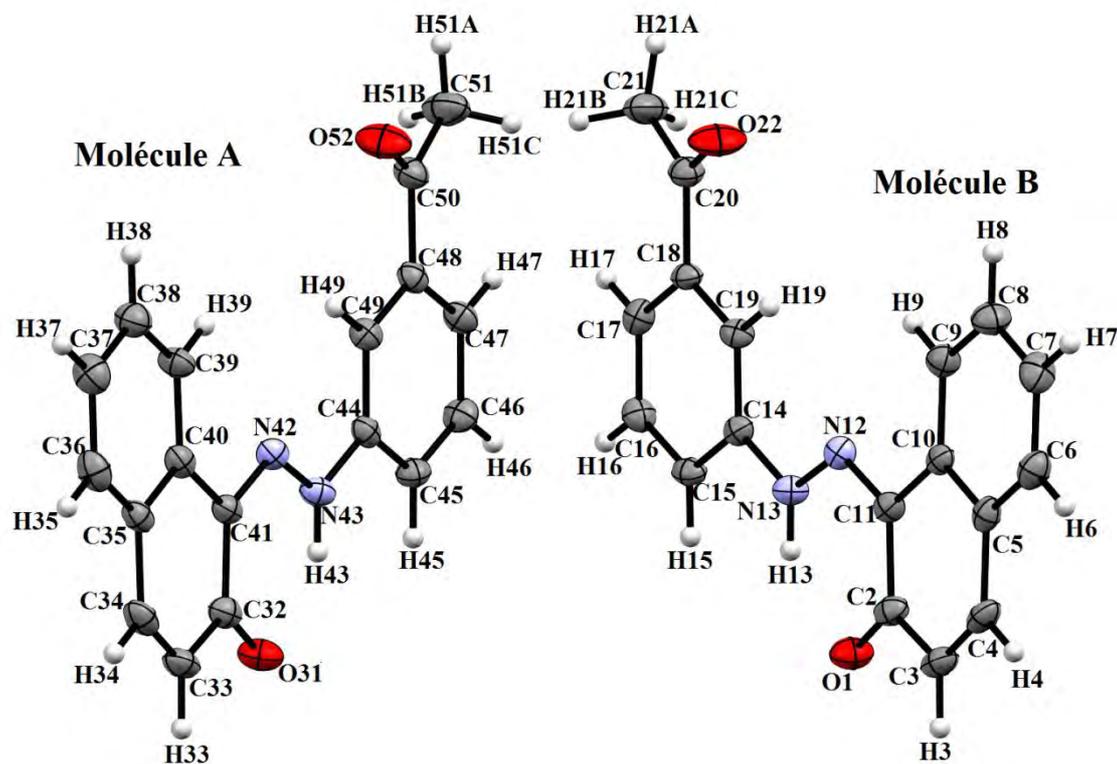


Figure IV-4: l'unité asymétrique de (E) 1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol.

La molécule représentée sur la figure IV-5 est pratiquement plane, l'angle formé entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène étant de  $4,69 (6)^\circ$  dans la première molécule contre près de  $4,30 (6)^\circ$  dans la deuxième. Ces déviations impliquent la non planéité des molécules [14,15] (figure IV-5)

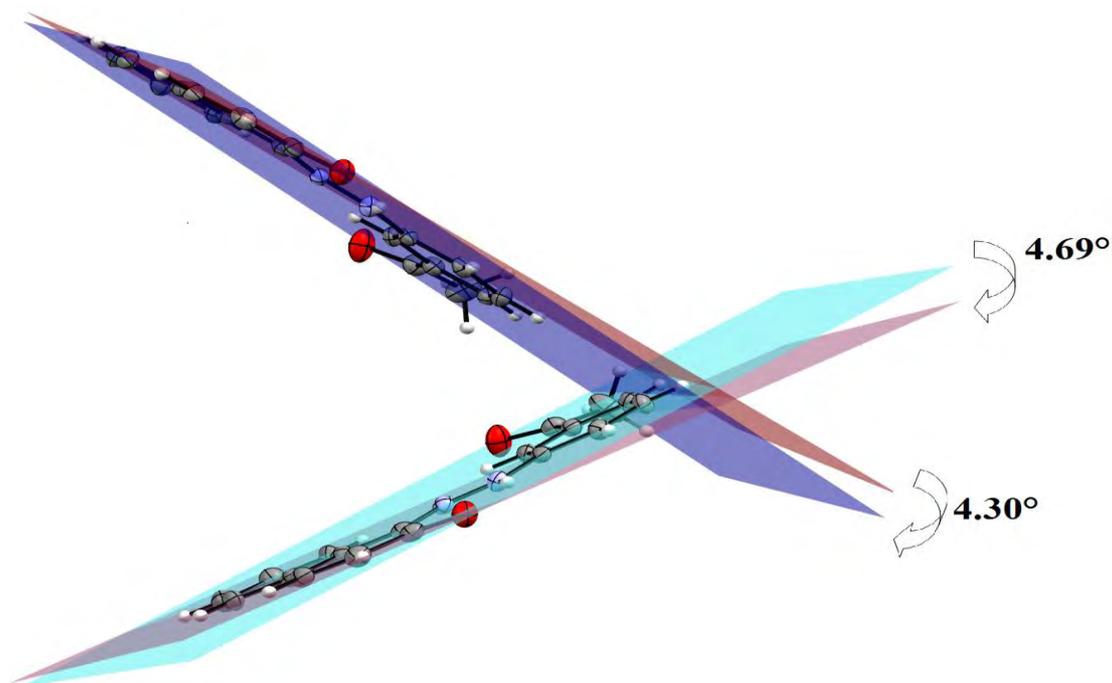


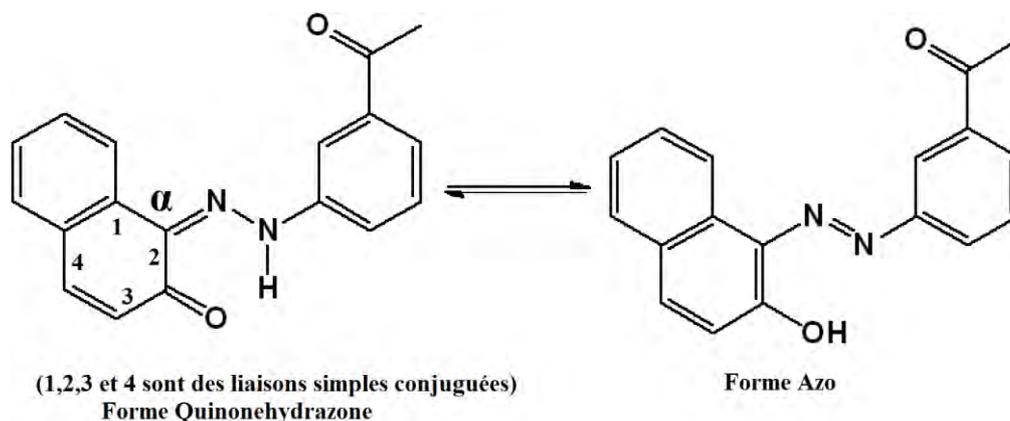
Figure IV-5 : L'écart entre les cycles dans le composé  $C_{18}H_{14}N_2O_2$ .

L'unité asymétrique est constituée de deux molécules, étiquetées A et B. Les distances C-C au sein du cycle benzénique dans la molécule A varient autour d'une valeur moyenne de 1.391 Å et les angles formés par les différents atomes de carbone du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120°. Ces valeurs ne sont pas trop écartées par rapport aux valeurs moyennes correspondantes trouvées dans la molécule B qui sont respectivement de 1.391 Å et 119.98°.

Les distances et les valeurs des angles précédentes ne sont pas très loin de celles trouvées dans le deuxième cycle du  $\beta$ -naphtol qui sont respectivement de 1.412 Å et 120.3 ° puis de 1.411 Å et 120.2° dans les molécules A et B, ce qui implique que les deux molécules ont une géométrie légèrement différente.

Pour le premier cycle du noyau  $\beta$ -naphtol lié à l'atome d'azote il y a quatre liaisons C-C qui sont : [ C(10)-C(11), C(11)-C(2), C(2)-C(3), C(4)-C(5)] dans la molécule A, qui se présentent comme des liaisons « simples » avec une longueur de valeur moyenne de 1.458 Å et la même chose se répète avec la molécule B.

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



Les distances N(12)-C(11) [ 1.324 (3) Å], O(1)-C(2) [1.250 (3) Å] et N(42)-C(41) [1.325 (3)Å], O(31)-C(32) [1.247(3)Å] correspondants à une double liaison respectivement dans la molécule A et la molécule B, sont un peu plus grandes que la valeur d'une double liaison [16], mais les deux distances N(12)-N(13) [1.3161 (17) Å] et N(42)-N(43)[ 1.310 (3)Å] de la molécule A et la molécule B respectivement qui correspondent à une simple liaison sont un peu plus courtes qu'une simple liaison.

Ceci est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaison simples. Pour les liaisons N(13)-C(14) [1.407 (3) Å] et N(43)-C(44) [1.412 (3) Å] qui correspondent à une simple liaison dans la molécule A et la molécule B respectivement, elles sont légèrement plus courtes qu'une liaison simple N-C isolée, ce rétrécissement provient probablement du caractère électro-attracteur du cycle benzénique. La distance C=O(COCH<sub>3</sub>) a une valeur de 1.214 (3) Å, la distance C-C(COCH<sub>3</sub>) a une valeur de 1.505 (4) Å et la liaison C=O a une valeur de 1.250 (3) Å.

#### IV-5 -Enchaînement tridimensionnel de la structure et réseau de liaisons hydrogène

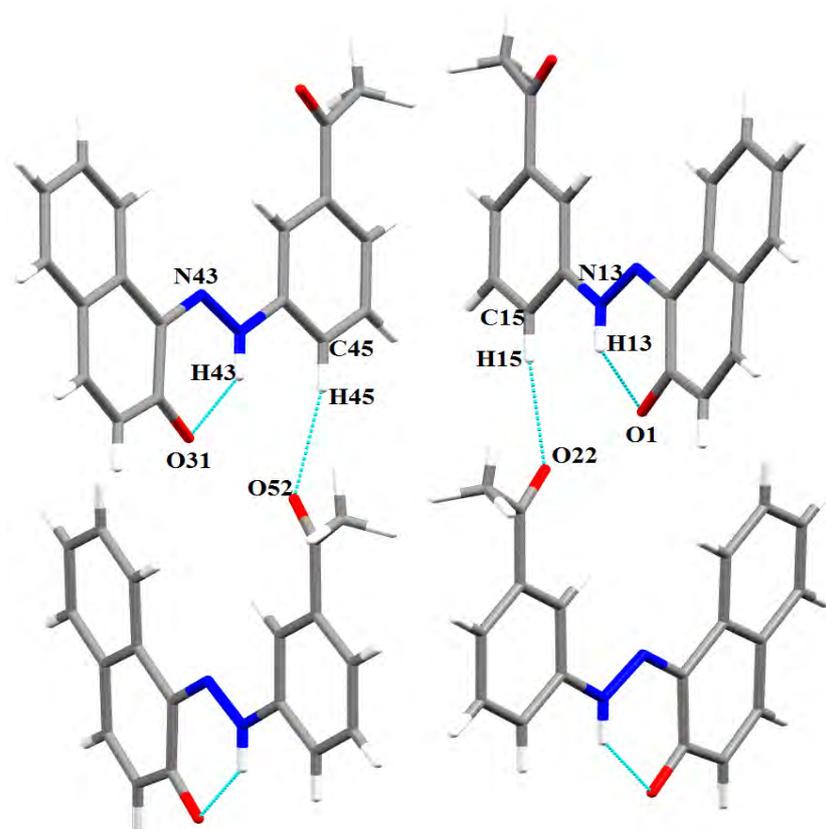
Dans la structure cristalline du composé, il y a deux types de liaisons hydrogène ; une interaction modérée de type N-H...O et faible interaction de type C-H...O [17]. Ces liaisons assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Les valeurs **1.91-1.90 Å** sont les plus fortes liaisons hydrogène observées dans ce composé et la valeur **2.36Å** représente la distance H...A, la plus grande.

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont groupés dans le tableau IV-3

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N13—H13...O1	0.86	1.91	2.580 (3)	134
N43—H43...O31	0.86	1.90	2.575 (3)	134
C15—H15...O22 <sup>i</sup>	0.93	2.36	3.256 (4)	162
C45—H45...O52 <sup>iv</sup>	0.93	2.36	3.256 (4)	162

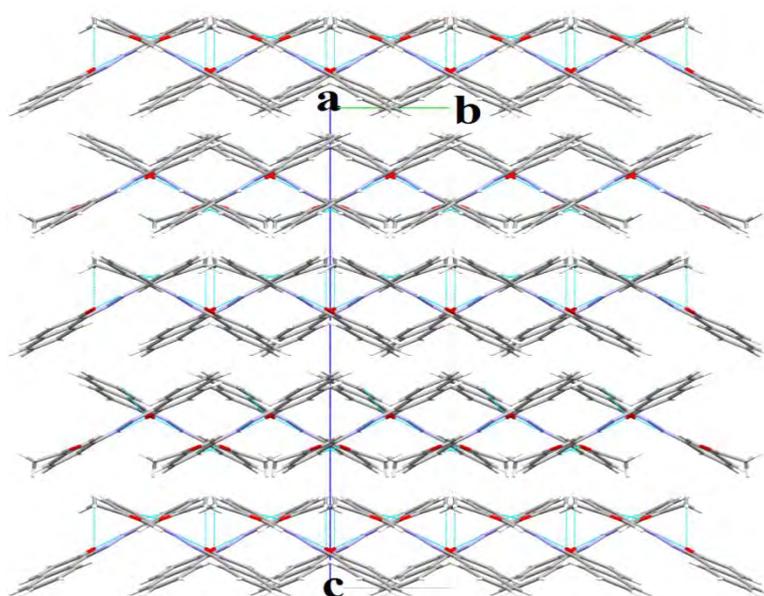
Codes de symétrie: (i)  $x+1/2, -y+1, z$ ; (iv)  $x+1/2, -y+2, z$ .

**Tableau IV-3** : Liaison hydrogène dans le composé (E) 1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol (Å)



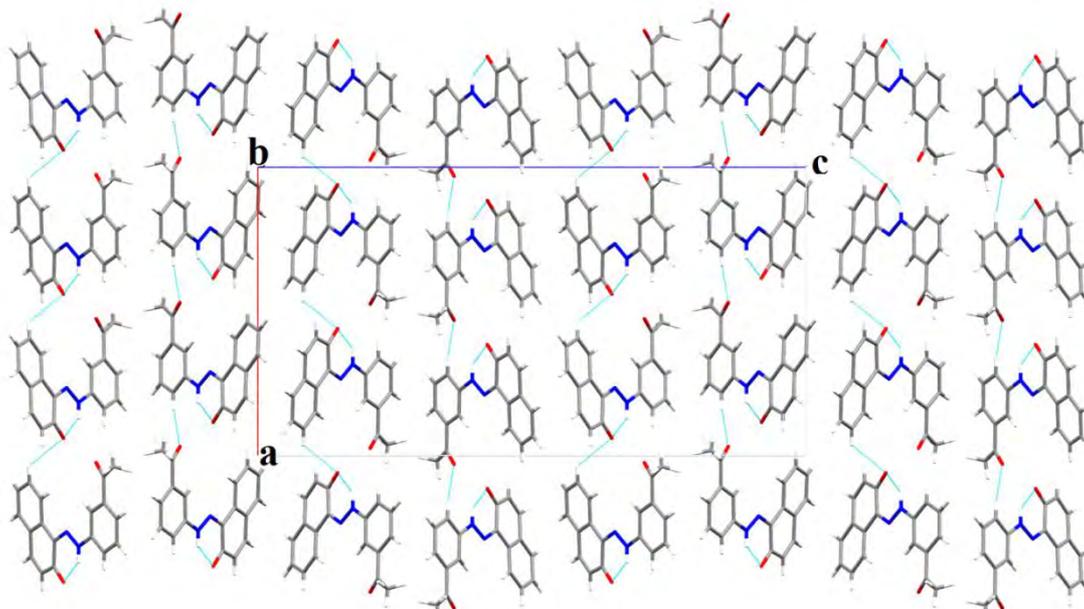
**Figure IV-6** : Les différents types de Liaisons hydrogène dans le composé  $C_{18}H_{14}N_2O_2$

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (b c), montre que les molécules s'enchainent en couches parallèles le long de l'axe b (**figure IV-7**).



**Figure IV-7**: Enchainement de la structure selon le plan (b c).

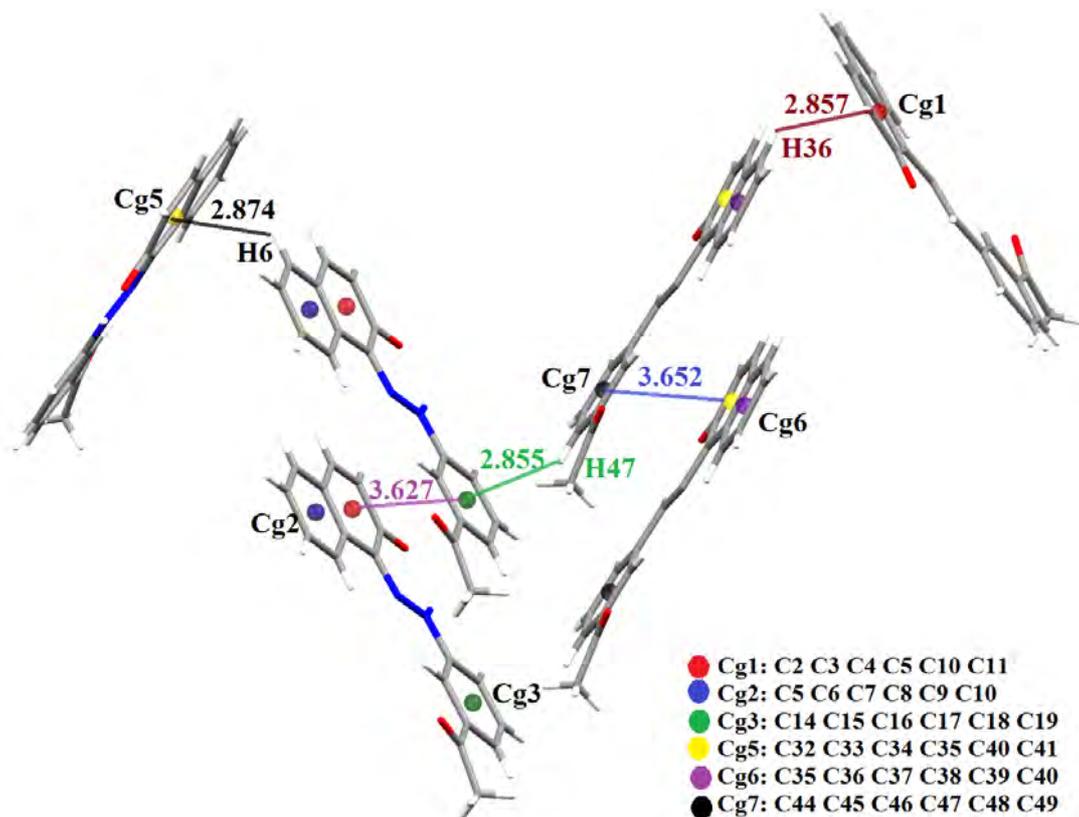
La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules s'enchainent en filament le long de l'axe a (**figure IV-8**).



**Figure IV-8:** Enchainement de la structure selon le plan (a c).

L'édifice cristallin de la structure du composé  $C_{18}H_{14}N_2O_2$  (monomère), et  $C_{36}H_{28}N_4O_4$  (dimère), est caractérisé par un enchaînement ordonné d'entités  $C_{36}H_{28}N_4O_4$ . L'organisation géométrique de la structure, peut être décrite par la juxtaposition des molécules  $C_{36}H_{28}N_4O_4$ , qui se déduisent l'une de l'autre en filament le long de l'axe a. Dans le cristal, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène C-H...O et N-H...O. L'angle de torsion C11-N12-N13-C14 dans la première molécule a une valeur de  $179,7(2)^\circ$  et l'angle de torsion C41-N42-N43-C44 dans la deuxième molécule a une valeur de  $-179,4(2)^\circ$ , ce qui confirme la conformation E de l'atome du carbone C par rapport à l'atome de l'hydrazine N.

L'interaction la plus courte entre deux centres de gravité est observée avec Cg1...Cg3 avec une distance de  $3.627 \text{ \AA}$ , Cg1...H36 avec une distance de  $2.857 \text{ \AA}$ , Cg5...Cg7 avec une distance de  $3.652 \text{ \AA}$ , Cg5...H6 avec une distance de  $2.874 \text{ \AA}$  et Cg3...H47 avec une distance de  $2.855 \text{ \AA}$ . (**figure IV- 9**)



**Figure IV- 9:**  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions dans le (E) 1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol avec Cg--Cg distance en Å

#### IV-6-Conclusion

Nous avons synthétisé un nouveau colorant le (E)-1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol, la synthèse était basée sur la diazotation de l'amine aromatique primaire 3-acetylaniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol. Ensuite nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques. Afin de mieux élucider la structure chimique du présent échantillon nous avons effectué la RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et une analyse élémentaire. Enfin une étude cristallographique a été effectuée. Des cristaux ont été obtenu par recristallisation dans le THF/eau (1v/1v), ils sont de couleur rouge et se présentent sous forme de prisme, stable à l'air, cette étude a révélé que la formule générale est  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , l'unité asymétrique du composé présente deux entités organiques cristallographiquement indépendantes. Ce produit cristallise dans le groupe d'espace

Pca2<sub>1</sub> du système orthorhombique avec un volume de 2798 (3) Å<sup>3</sup>. Les paramètres de maille sont :

a = 15.965 (5) Å, b = 5.807 (5) Å, c = 30.185 (5) Å.

L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R= 4.3% et pondéré Rw=12% avec une estimée de la variance de 1.03. Et enfin l'étude montre et confirme que la forme la plus stable est sous une configuration E.

## **Bibliographie :**

- [1], Wang, M., Funabiki, K. & Matsui, M. (2003). *Dyes Pigments*, 57, 77–86.
- [2]. C. Ouahes, « *Chimie Organique* », 1988, O.P.U, p. 296.
- [3]. Mark J. Alder, Wendy I. Cross, Kevin R. Flower and Robin G. Pritchard *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2563–2573
- [4]. Bülent KIRKAN and Ramazan GUP *Turk J Chem* 32 (2008) , 9 – 17.
- [5]. Martin U. Schmidt, Jürgen Brüning, Daniela Wirth and Michael Bolte *Acta Cryst* (2008). C64, o474–o477
- [6]. Jens Abildgaard, Poul Erik Hansen, Jens Josephsen, and Antonin Lyčka, *Inorg. Chem.* 1994, vol 33, No. 23, 5271-5277
- [7]- Farrugia L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [8]- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 115–119.
- [9]- Sheldrick G. M. (1997). *SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, Göttingen.
- [10]- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [11]- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & Van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457.
- [12]- Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact*, Bonn, Germany.
- [13] Hartley, G. S. *Nature* 1937, 140, 281.
- [14] *Acta Cryst.* (1969). B25, 1962 C.T. Grainger And J.F. Mcconnel
- [15] Greig Chisholm, Alan R. Kennedy, Sharon Wilson and Simon J. Teat, *Acta Cryst.* (2000). B56, 1046±1053
- [16]- G.M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, 1998, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany.
- [17]- A. George, Jeffrey, (1997). *An introduction to hydrogen bond*. Oxford University Press, Inc

# CHAPITRE V

Synthèse, caractérisation et  
détermination structurale par rayons x  
du colorant azoïque :

(E) 1-(4-tert-butyl-2-  
hydroxyphénylazo)-2-naphtol

## Etude de la structure (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol

### V-Introduction

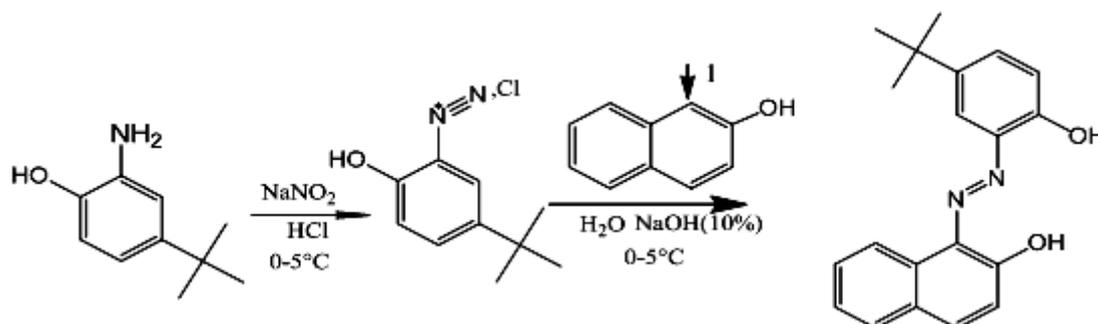
Le quatrième nouveau azo-composé : (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol, de formule  $C_{20}H_{20}N_2O_2$  a été préparé à partir de la diazotation de l'amine aromatique primaire 5-tert-butyl-2-hydroxyaniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol, selon la méthode précédente qui comporte la diazotation d'une amine aromatique primaire et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine [1].

### V-1-Partie expérimentale

Dans un milieu acide (de l'acide hydrochlorique HCl) et à une température comprise entre 0 et 5°C, dans un bain de glace on dissout 0.02 mole d'une amine aromatique primaire, (dans ce cas on a pesé 3.06 g de 5-tert-butyl-2-hydroxyaniline  $M = 153$  g/mol). On ajoute 0.0214 mole, 1.476 g de nitrate de sodium [ $NaNO_2$  ( $M = 69$  g/mole)] préalablement dissout dans 8 ml d'eau glacée. Une agitation modérée permet la formation du sel de diazonium. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de 0,02 mole du  $\beta$ -naphtol  $M = 144.18$  g/mol dissout dans 16 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (10%) [ $NaOH$  ( $M = 40$  g/mole)] et 100 ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure.

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

Le (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol à été synthétisé par une réaction classique de diazotation du 5-tert-butyl-2-hydroxyaniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol, on obtient alors 6.372 g de solide rouge (rendement 94.82%). selon le schéma réactionnel suivant :



Après une évaporation lente d'une semaine à température ambiante, de très beaux cristaux de couleur rouge en forme prisme ont été obtenus ; ces derniers ont pu être isolés sous un microscope optique en vue d'une ultérieure analyse aux rayons X.

## V-2-Caractérisation préliminaire.

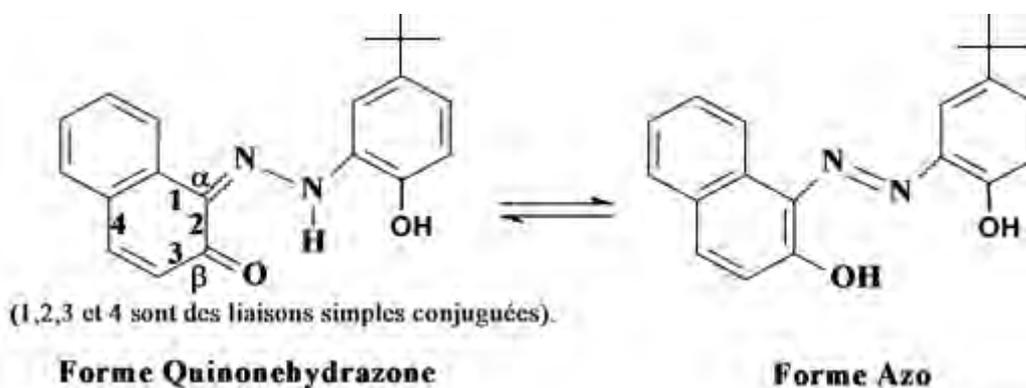
Les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques ont été identifiés en utilisant la spectroscopie infrarouge [2], la RMN  $^1\text{H}$  [3], RMN  $^{13}\text{C}$ .

### V.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La figure V-1 montre le spectre IR du composé **(E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol**. Sur le spectre, nous pouvons révéler l'existence des bandes caractéristiques plusieurs groupements fonctionnels du colorant en se basant sur les absorptions spécifiques des liaisons moléculaires en tant qu'énergie de vibration, type élongation ou déformation. A partir des fréquences de vibration de bandes détectées sur le spectre **IR**, nous pouvons signaler l'attribution des fonctions suivantes à la structure du colorant obtenu : pour les bandes de vibration C=C et C-H (aromatique) attribuées au cycle aromatique ; se situent vers  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $2700\text{ cm}^{-1}$ , la bande de vibration du groupement C-O (aromatique) apparaît vers  $1211\text{ cm}^{-1}$ .

Le groupement (C=O) donne une bande de vibration située entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ , (la conjugaison de la fonction (C=O) avec le cycle aromatique, réduit la bande). Une bande faible est généralement observée vers  $3600\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration de la fonction alcool OH, attribué à un hydroxyle.

L'existence répétée de ces deux bandes dans le spectre du colorant synthétisé permet d'affirmer que ces colorants sont sous forme d'un équilibre de tautomères :



La bande de vibration du groupement C-N attribué au groupement amine constituant le lien entre deux aromatiques est observée vers  $1137\text{ cm}^{-1}$ . Le groupement (N=N) présente une bande de vibration qui apparait autour de  $1388\text{ cm}^{-1}$ .

La bande de vibration de groupement N-H attribué au groupement amine constituant le lien entre deux aromatiques se situe vers  $1608\text{ cm}^{-1}$ .

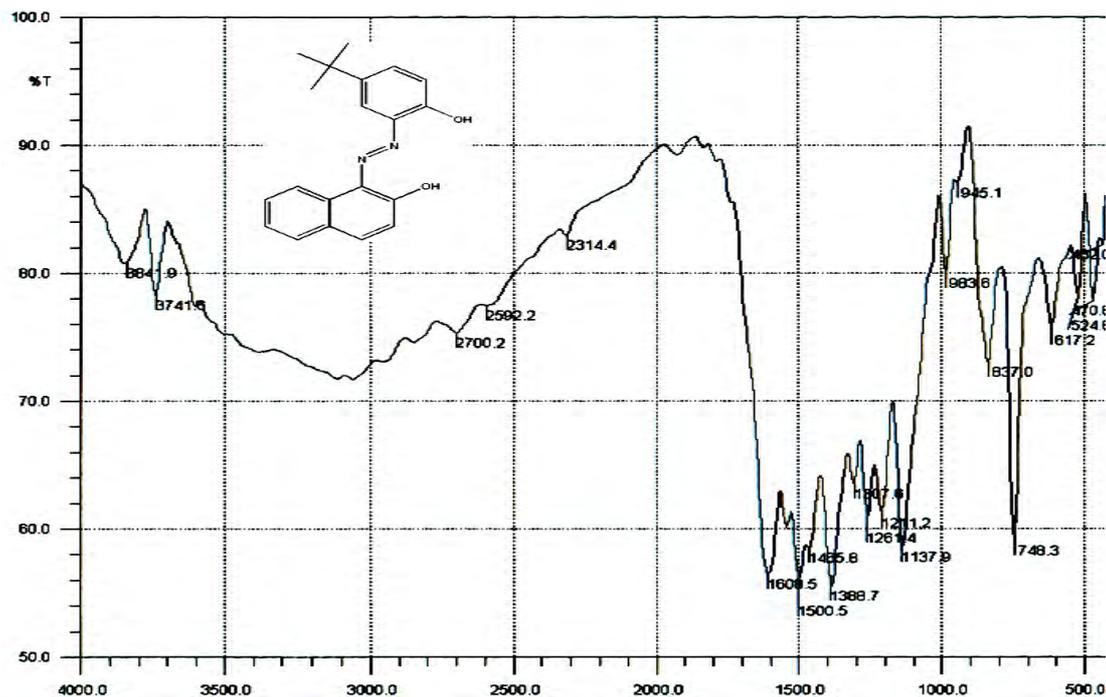
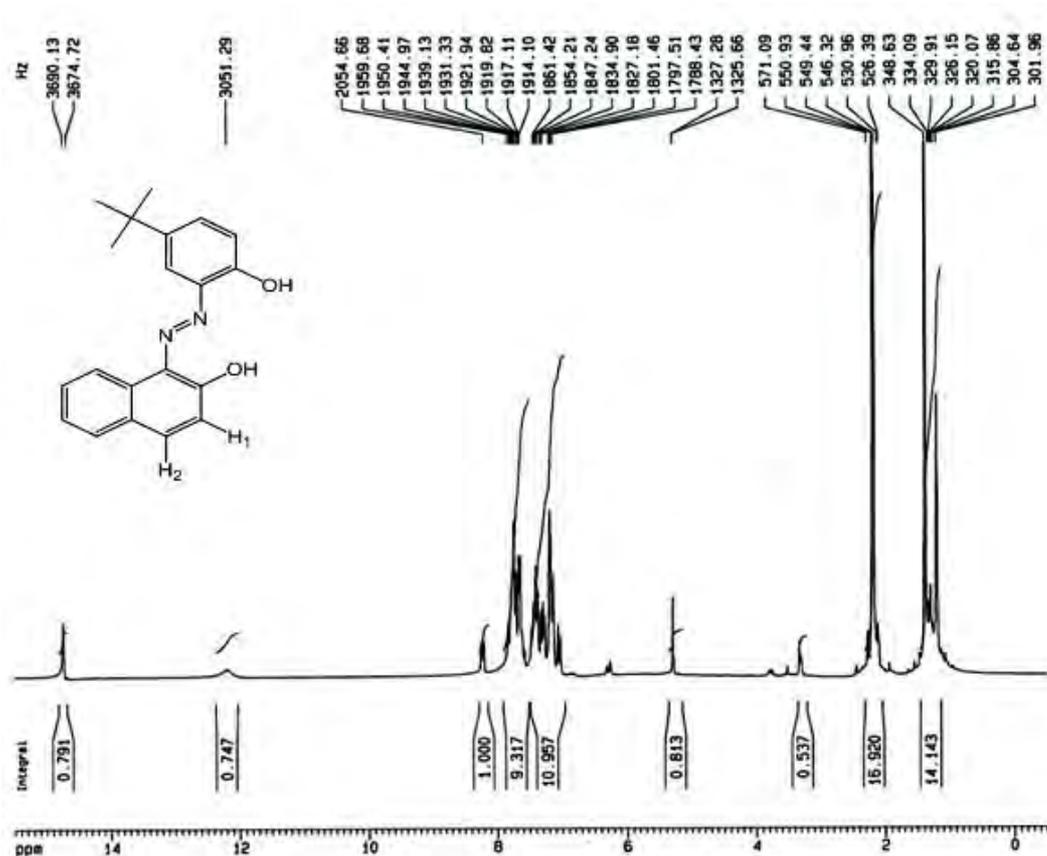


Figure V.1 : Le spectre IR du composé (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol

Nous concluons que les données obtenues de cette analyse contribuent à élucider la structure chimique du colorant étudié. En effet, les fonctions relevées sur le spectre IR constituent les principales fonctions de la molécule du colorant.

### V.2.2 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- $^1\text{H}$ )

Afin de mieux élucider la structure chimique du présent échantillon, nous avons effectué la RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ . Dans la figure V-3, le spectre RMN du proton du colorant synthétisé donne un singulet autour de 15 ppm correspondant au proton de groupement (N-H...O) [4,5,6,7], et deux doublets l'un vers 5.51 ppm correspond au proton H1 et l'autre vers 8.27 ppm correspond au proton H2. Ainsi qu'un multiplet entre 7 et 8 ppm correspondant aux protons aromatiques et enfin un singulet vers 2.15 ppm correspond au proton du groupement  $(\text{CH}_3)_3$ .



**Figure V.2 :** Spectre RMN du proton du composé (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol

### V.2.3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-<sup>13</sup>C)

En RMN <sup>13</sup>C, le spectre du composé synthétisé donne des pics correspondants aux carbones des groupements fonctionnels suivants (figure V.3):

On observe un pic à 109.469 ppm appartient au carbone du groupement C=N, et l'autre à 156.55 ppm caractérise le carbone aromatique (C-O).

Un pic apparaît autour de 143,572 ppm correspond au carbone du groupement C-N. On peut distinguer des pics autour de 125 ppm, ils correspondent aux carbones aromatiques C-Ar.

Les carbones aliphatiques du groupement C-CH<sub>3</sub> présentent des pics autour de 31.027 ppm. Le pic observé vers 34.240 ppm correspond au carbone aliphatique du groupement C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

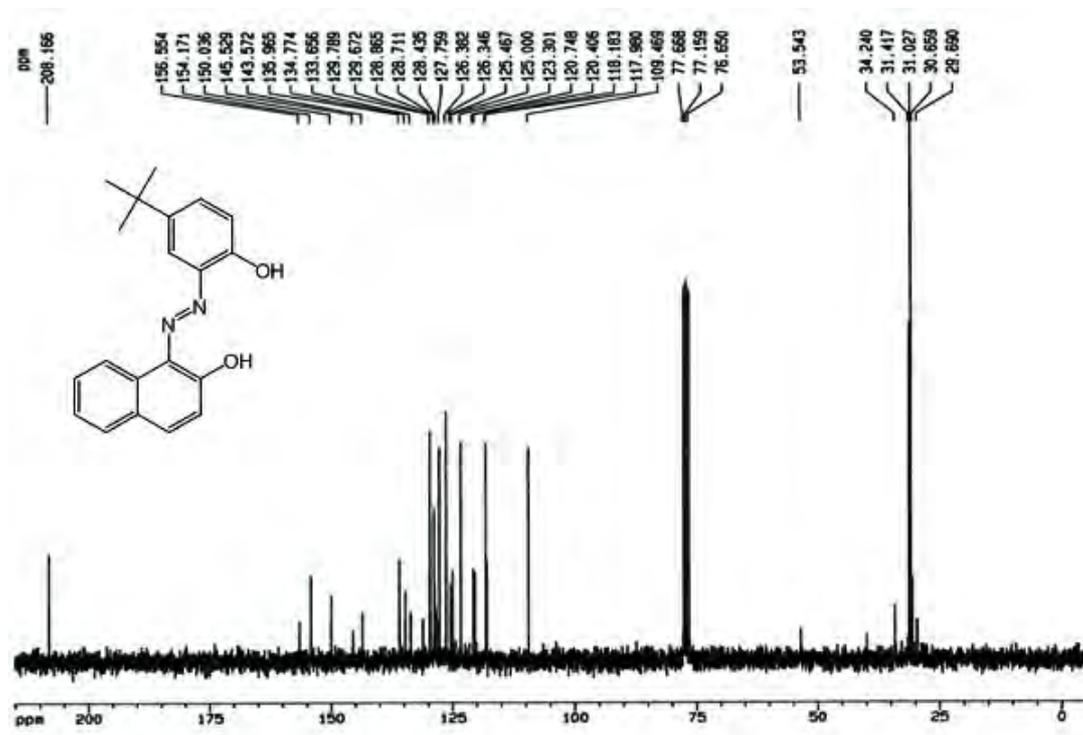


Figure V.3 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol

### V.3. Etudes cristallographiques

Cette partie sera consacrée à la présentation de l'étude cristallographique de la structure du colorant azoïque (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol après une diffraction des rayons X sur un monocristal. Le produit a été obtenu sous forme d'une poudre de couleur rouge qui a donné par recristallisation dans le DMSO, des monocristaux permettant une résolution structurale par diffraction des RX. Ils se présentent sous forme de prisme, stable à l'air déjà évoqué dans la partie expérimentale [8]. Le cristal choisi a été placé sur une tête goniométrique et cette dernière a été positionnée sur le diffractomètre, le cristal doit être centré afin qu'il tourne bien sur lui-même et en coïncidence avec le centre du diffractomètre de type Bruker APEXII. L'enregistrement des données a été effectué en deux temps, tout d'abord une mesure rapide a permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrements des données. Ensuite on lance les mesures. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées

sur plusieurs pixels successifs du CCD et l'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images.

### V-3-1-Enregistrement des intensités

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un bon cristal, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible. L'ensemble est en suite monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD, en utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  de molybdène ( $MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $3.2$  à  $30.4^\circ$ . La collection des données a été menée sur un cristal de couleur rouge et de dimension  $(0.55 \times 0.22 \times 0.11) \text{ mm}^3$ . Seules les réflexions où la relation  $I/\sigma(I) \geq 2$  est vérifiée, ont été retenues pour le calcul de structure. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et l'affinement sont consignées dans le tableau V-1.

**Tableau V-1:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$C_{20}H_{20}N_2O_2$
Masse molaire (g/mole)	320.38
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/m$
a (Å)	9.696 (5)
b (Å)	6.606 (5)
c (Å)	13.385 (5)
$\beta$ (°)	110.249 (5)
$V(\text{Å}^3)$	804.3 (8)
Z	2
d cal ( $\text{g/cm}^3$ )	1.323
Radiation	$MoK\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	340
Température (K)	293
Dimensions du monocristal ( $\text{mm}^3$ )	$0.55 \times 0.22 \times 0.11$
Forme	prisme
Couleur	rouge

<b>Conditions d'enregistrement :</b>	
Diffractomètre	Bruker APEXII
Limites en $\theta$ (°)	3.2-30.4
Limites h, k, l	-13 $\rightarrow$ 13, -7 $\rightarrow$ 9, -18 $\rightarrow$ 19
réflexions mesurées	8889
réflexions indépendantes	2642
réflexions $I > 2\sigma(I)$	1767
<b>Affinement:</b> Affinement en $F^2$	
R (%)	4.8
Rw (%)	14.4
GOF	0.89
Nombre de paramètre	142

### V-3-2- Résolution et affinement de la structure

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX [9], les premières solutions ont été proposées par le programme Sir92 [10].

Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone des cycles aromatique ont été placés par calcul géométrique C-H=0.93Å et  $U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(C)$ , puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme ShelXL97 [11] en fixant leurs facteurs d'agitation thermique isotrope, la même chose pour les hydrogènes des groupements CH<sub>3</sub> et les groupements hydroxyles (OH).

L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97 [11], a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R= 4.8% et pondéré Rw=14.4% avec une estimée de la variance de 0.89. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [12], POV-Ray inclus dans le Platon [13], Diamand [14] et Mercury [15]. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe V).

#### V-4-Description de la structure

La structure du composé (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol d'une formule générale  $C_{20}H_{20}N_2O_2$ , dont l'unité asymétrique est constituée d'un cycle benzénique est d'un cycle  $\beta$ -naphtol liés entre-eux à l'aide d'un pont formé par les deux atomes d'azote  $N_1$  et  $N_2$  (figure V.4) se présente sous sa forme azoïque. Les cristaux de ce composé appartiennent au groupe d'espace  $P2_1/m$  du système monoclinique avec un volume de  $804.3(8) \text{ \AA}^3$  et les paramètres de maille :

$$a = 9.696 (5) \text{ \AA}, b = 6.606 (5) \text{ \AA}, c = 13.385 (5) \text{ \AA}. \beta = 110.249 (5)^\circ.$$

Les longueurs de liaisons C-C dans le cycle phénylique varient entre  $1.411 \text{ \AA}$  et  $1.389 \text{ \AA}$ , elles sont autour d'une valeur moyenne de  $1.396 \text{ \AA}$  qui correspond bien à une délocalisation des électrons  $\pi$  de la liaison C-C. Les angles internes de ce cycle ont une valeur moyenne de  $120.04^\circ$  ils sont en bon accord avec celle d'un cycle benzénique [16,17,18,19,20,21,22]. La longueur moyenne de la même liaison dans les deux cycles du  $\beta$ -naphtol est de  $1.410 \text{ \AA}$ , dans le premier cycle et de  $1.398 \text{ \AA}$  dans le deuxième cycle ; Alors que les angles internes des ces deux cycles sont de valeur moyenne  $120^\circ$ . Ils correspondent bien à ce qui a été constaté dans la littérature [23], concernant le groupement carbonyle, la distance de la liaison est de l'ordre de  $1.34 \text{ \AA}$ , celle du groupement azo ( $N_1-N_2$ ) est de  $1.287 \text{ \AA}$  et celle de la liaison  $C_{11}-N_2$  à une valeur de  $1.402 \text{ \AA}$ , ainsi que la distance  $C_1-N_1$  qui est de  $1.399 \text{ \AA}$ . Toutes ces liaisons varient entre une liaison C-N et N-N simple et double [23], ce qui confirme la délocalisation des électrons  $\pi$ , il est à noter aussi que les angles de torsion  $180^\circ$  cela contribue à la stabilité du composé en lui offrant une conformation « E ».

#### Unité asymétrique :

La détermination structurale du composé (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un cycle benzénique substitué et l'entité du 2-naphtol. Ce dernier composé se cristallise sous une forme azoïque (figure V-4). Le groupe azo adopte une conformation E par rapport au pont  $-N=N-$ [24], et chaque molécule a deux liaisons hydrogène intramoléculaires N-H...O dans le cristal.

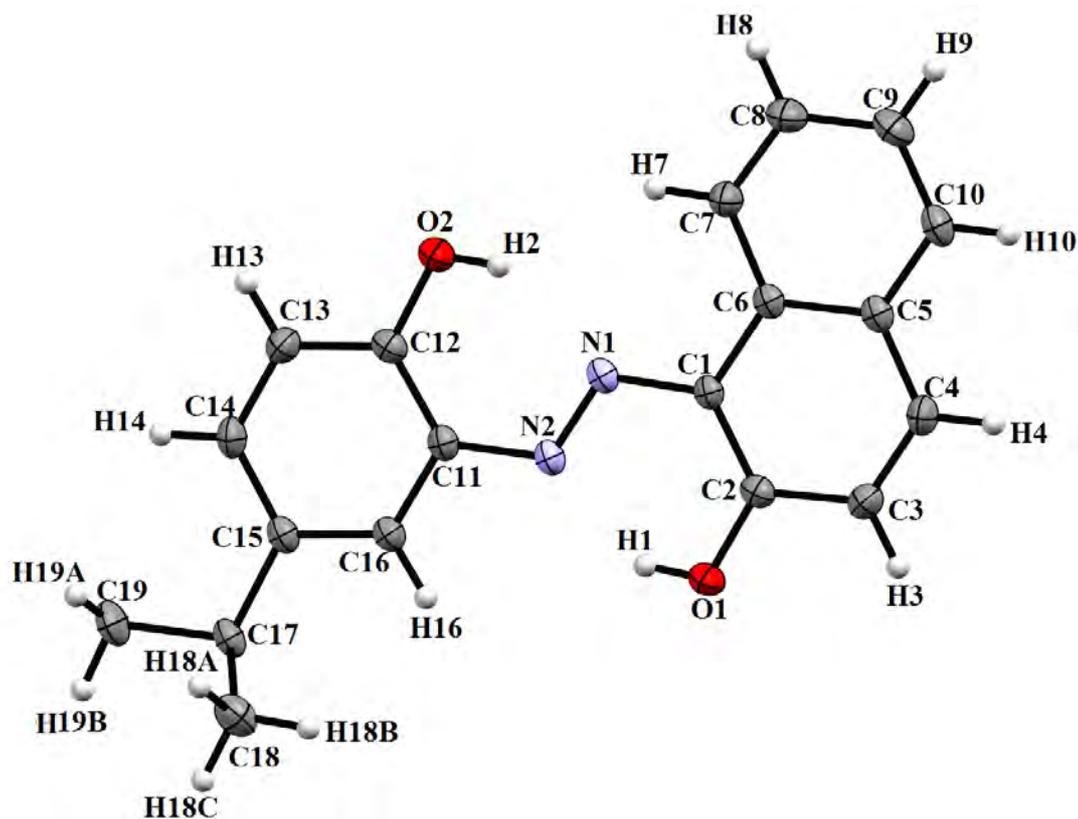


Figure V-4 : Unité asymétrique du (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol.

Il est observé aussi que l'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphtalène dans ce composé a une valeur de  $0^\circ$  donc elle est parfaitement plane (figure V-5) [25,26].

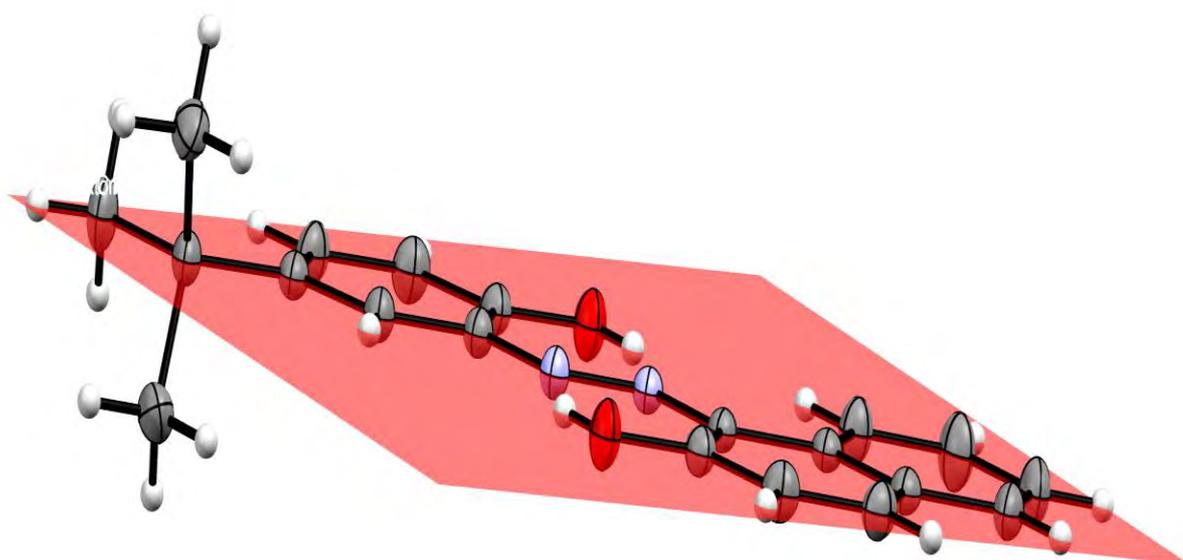


Figure V-5 : Angles entre les cycles.

### V-5-Enchainement tridimensionnel de la structure et réseau de liaisons hydrogène

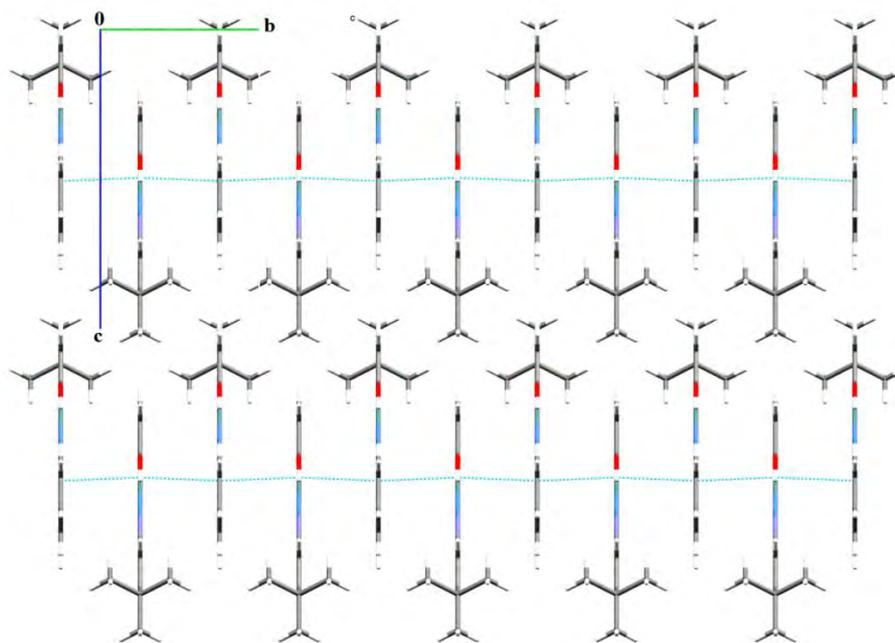
La structure tridimensionnel du cristal est formée essentiellement par des molécules de (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol liées par le biais de liaisons hydrogène de type inter et intramoléculaires. Ces liaisons hydrogène sont modérées et de type C-H...O et N-H...O[27], où la distance D...A est de 3.338Å dans la première liaison, et elle est de 2.538 Å dans la deuxième, l'angle D-H...A est de 146 °et 143° dans les deux liaisons respectivement (tableau V.2)

D—H...A	D—H (Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
O1—H1...N2	0.82	1.83	2.538 (3)	143
O2—H2...N1	0.82	1.93	2.630 (3)	142
C9—H9...O1i	0.93	2.52	3.338 (4)	146

Code de symétrie : (i) x -1,y,z.

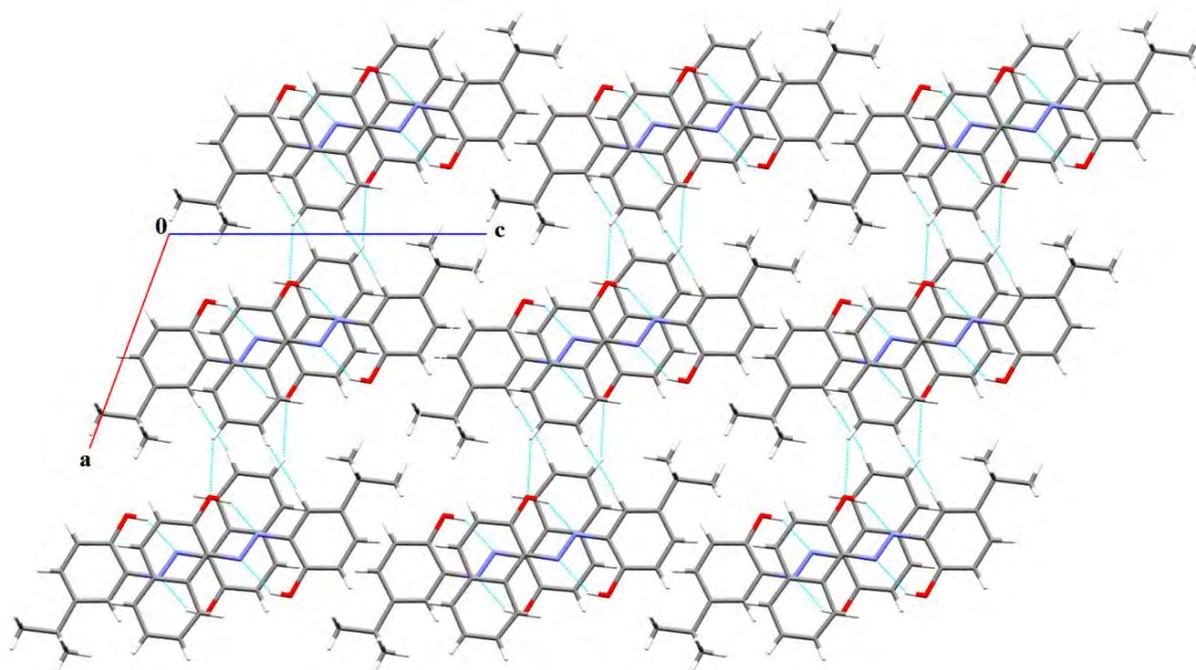
**Tableau V-2** Liaison hydrogène du composé  $C_{20}H_{20}N_2O_2$

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (bc), montre que les molécules s'enchangent tête à queue le long de l'axe c formant des chaînes parallèles qui se développent périodiquement le long de l'axe b (figure V.6).



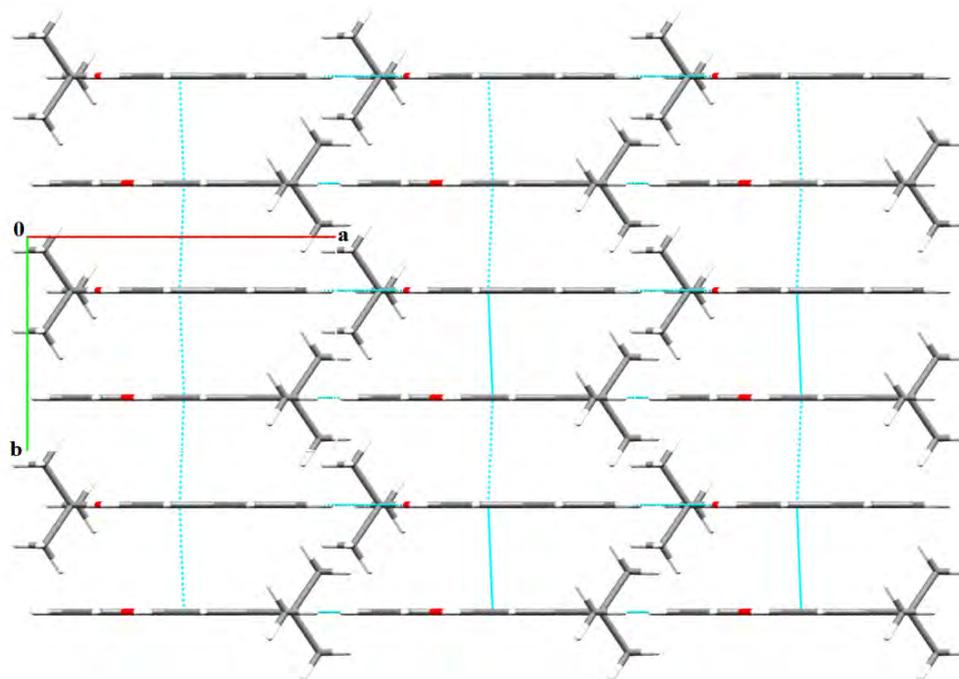
**Figure V-6:** Enchainement de la structure selon le plan (bc).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (ac), montre que l'enchaînement des entités peut être décrit par l'alternance des molécules qui se déduisent l'une de l'autre en filant le long de l'axe a et l'axe c. Les molécules sont liées par des liaisons hydrogène C-H...O et C-H...N, formant des rubans reliés par l'intermédiaire des interactions  $\pi$ - $\pi$  impliquant par le benzène et le cycle naphthalène liés à la première molécule et l'inversion du benzène et le cycle naphthalène liés à la deuxième molécule voir (figure V-7).



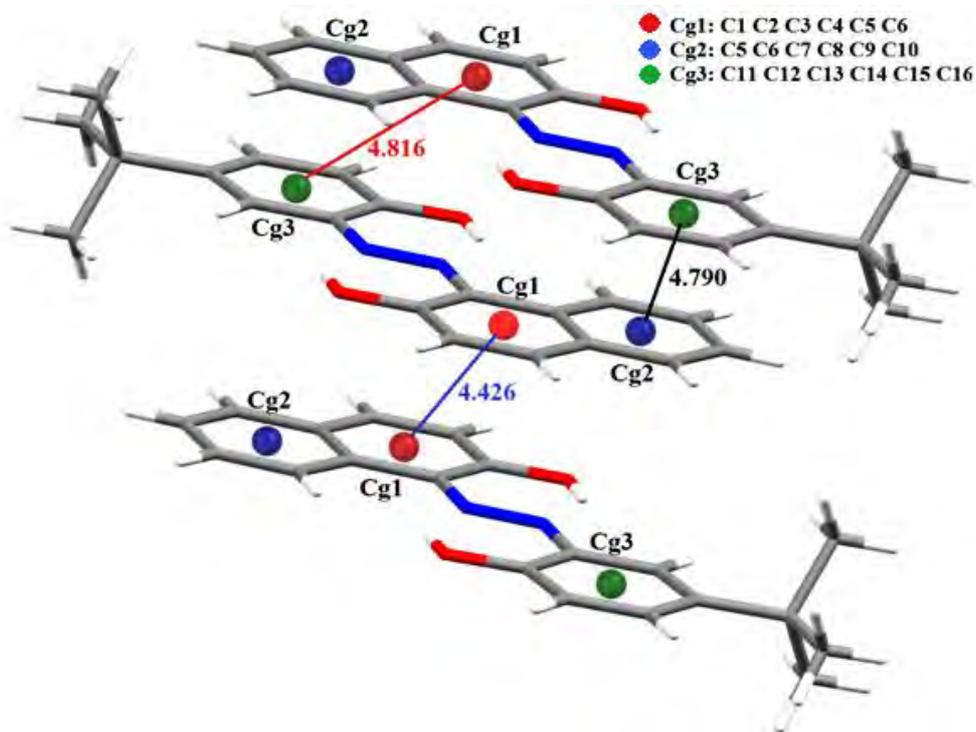
**Figure V-7:** Enchaînement de la structure selon le plan (a c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (ab), montre que les molécules s'enchainent tête à queue le long de l'axe a formant des chaînes parallèles qui se développent périodiquement le long de l'axe b voir (figure V-8).



**Figure V-8 :** Enchainement de la structure selon le plan (a b).

Dans le cristal, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène C-H...O et C-H...N, formant des chaînes reliées par l'intermédiaire des interactions  $\pi$ - $\pi$  impliquant par le benzène et le cycle naphthalène liés à la première molécule et l'inversion du benzène et le cycle naphthalène liés à la deuxième molécule pour la formation d'une structure tridimensionnelle. Les interactions les plus courtes entre deux centres de gravité sont observées avec Cg1...Cg3 avec une distance de 4.816 Å, Cg2...Cg3 avec une distance de 4.790 Å, Cg1...Cg1 avec une distance de 4.426 Å.



**Figure V- 9 :** Les interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol ; (Cg--Cg : [Å]).

#### V-6- Conclusion

Nous avons pu synthétiser un quatrième colorant le (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol, ce composé de formule  $C_{20}H_{20}N_2O_2$  a été préparé à partir de la diazotation de l'amine aromatique primaire 5-tert-butyl-2-hydroxyaniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol. Pour apporter plus de contribution à la structure chimique du présent échantillon nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge, la RMN  $^1H$ , et RMN  $^{13}C$ . Des cristaux rouge sous forme prisme ont été choisis pour l'étude par la diffraction des rayons X. Cette étude nous a révélés que l'unité asymétrique de notre produit de formule générale  $C_{20}H_{20}N_2O_2$  est formée d'un cycle benzénique et d'un cycle de  $\beta$ -naphtol liés entre-eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote  $N_1$  et  $N_2$ . Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/m$  du système monoclinique, avec un volume de 804.3 (8) Å<sup>3</sup> et les paramètres de maille :

$$a = 9.696 (5) \text{ \AA}, b = 6.606 (5) \text{ \AA}, c = 13.385 (5) \text{ \AA}, \beta = 110.249 (5)^\circ$$

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX. L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : R (%)=4.8 et  $R_w$  (%)=14.4 avec une estimée de la variance : GOF=0.89.

## Bibliographie

- [1] M. Hedayatullah, «Les Colorants Synthétiques », 1976, P.U.F, p. 97.
- [2]. G. Socrates, « *Infrared Characteristic Group Frequency*». **1980**. Ed., Wiley Interscience, Pub, 17, 73.
- [3]. C. Ouahes, « *Chimie Organique* », **1988**, O.P.U, p. 296.
- [4]. Mark J. Alder, Wendy I. Cross, Kevin R. Flower and Robin G. Pritchard J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 2563–2573
- [5]. Bülent KIRKAN and Ramazan GUP Turk J Chem 32 (2008) , 9 – 17.
- [6]. Martin U. Schmidt, Jürgen Brüning, Daniela Wirth and Michael Bolte Acta Cryst . (2008). C64, o474–o477
- [7]. Jens Abildgaard, Poul Erik Hansen, Jens Josephsen, and Antonin Lyčka, *Inorg. Chem.* 1994, vol 33, No. 23, 5271–5277.
- [8]. Zollinger H., « *Color Chemistry* », 2<sup>nd</sup> Ed., VCH Publishers Inc., New York, **1991**.
- [9] Farrugia L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [10] Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 115–119.
- [11] Sheldrick G.M., *Acta Cryst.* A64 (2008), 112–122
- [12] Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [13] Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* D65, 148–155.
- [14] Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND. Version 2.1C*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [15] CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- [16] *Acta Cryst.* (1969). B25, 1962 C.T.GRAINGER AND J.F.MCCONNEL,
- [17] Allen, F. H. & Kennard, O. (1993). *Chem. Des. Autom. News*, 8, 31.
- [18] Alpaslan, G., Özdamar, Ö., Odabaşoglu, M., Ersanl, C. C., Erdönmez, A. & Ocak İskeleli, N. (2005). *Acta Cryst.* E61, o3442–o3444.
- [19] Lima, G. M. de, Tiekink, E. R. T., Wardell, J. L. & Wardell, S. M. S. V. (2009). *Acta Cryst.* E65, o3241.
- [20] Souza, M. V. N. de, Howie, R. A., Tiekink, E. R. T., Wardell, J. L., Wardell, S. M. S. V. & Kaiser, C. R. (2010). *Acta Cryst.* E66, o698–o699.

- [21] Özbey, S., Temel, A., Özgün, B. H. & Ertan, N. (1997). *Acta Cryst.* C53, 113–116.
- [22] Naki Çolak, Didem Aksakal, Ömer Andaç and Orhan Büyükgüngör, *Acta Cryst.* (2010).E66, o1165–o1166
- [23]- G.M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, 1998, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany
- [24]. Hartley, G. S. *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [25] *Acta Cryst.* (1969).B25, 1962 C.T.Grainger And J.F.McConnell
- [26] Greig Chisholm, Alan R.Kennedy, Sharon Wilson and Simon J. Teat, *Acta Cryst.* (2000).B56, 1046±1053
- [27] A.George,Jeffrey,(1997).An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press,Inc

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

### Conclusion Générale

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif principal l'étude structurale, pour de nouveaux composés azoïques. Plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques ont été utilisées à savoir infra Rouge pour identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques. Afin de mieux élucider la structure chimique nous avons effectué la RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et analyse élémentaire et enfin une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal pour déterminer leurs structures.

La préparation de ces composés a été réalisée par la méthode la plus courante qui comporte la diazotation de l'amine aromatique primaire suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol.

Les techniques de cristallisation utilisées pour les différents composés moléculaires obtenus durant ce travail de thèse sont :

- l'évaporation lente d'une solution du colorant azoïque dans un solvant organique.
- la technique de 'solvant/non-solvant' par l'ajout d'un non-solvant à une solution du produit dissout dans 'son' solvant puis diffusion lente du non-solvant dans le milieu solvato.

Le premier composé est le **(E)-1-(2-phenylazo)-2-naphtol** dont la formule générale est  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ , l'unité asymétrique du composé est formé d'un cycle benzénique est d'un cycle  $\beta$ -naphtol liés entre-eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote. Le groupe azo adopte une configuration E. Ce produit cristallise dans le groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{c}$  du système monoclinique avec un volume de  $1235.80 (18) \text{ \AA}^3$ . Les paramètres de maille sont les suivants:

$$a = 13.0800 (12) \text{ \AA}, b = 13.5170 (13) \text{ \AA}, c = 7.0080 (4) \text{ \AA}. \beta = 94.140 (6)^\circ.$$

L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97, a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 5,4\%$  et pondéré  $R_w = 14,4\%$  avec une estimée de la variance de 1,06.

Le deuxième composé est le **(E)-1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol** ce composé de formule  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ , présente deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique, chacune est représentée sous sa forme hydrazo. La cohésion est assurée

## Conclusion générale

---

par des liaisons hydrogène formée par le groupement C=O comme accepteur et C-H du cycle phénylique comme donneur. L'affinement final de la structure à l'aide du programme SHELXL9 a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : R (%)=4.6 et  $R_w$  (%)=12.2 avec une estimée de la variance : GOF=1.05.

Le troisième composé et le **(E)-1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol**, l'étude a révélé que la formule générale est  $C_{18}H_{14}N_2O_2$ , l'unité asymétrique du composé présente deux entités organiques cristallographiquement indépendantes. Ce produit cristallise dans le groupe d'espace  $Pca2_1$  du système orthorhombique avec un volume de  $2798(3) \text{ \AA}^3$ . Les paramètres de maille sont :  $a = 15.965(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.807(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 30.185(5) \text{ \AA}$ . L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97, a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 4.3\%$  et pondéré  $R_w = 12\%$  avec une estimée de la variance de 1.03.

Le quatrième composé et le **(E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol**, ce dernier et de formule  $C_{20}H_{20}N_2O_2$ , l'unité asymétrique du composé est formé d'un cycle benzénique est d'un cycle  $\beta$ -naphtol liés entre-eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/m$  du système monoclinique, avec un volume de  $804.3(8) \text{ \AA}^3$  et les paramètres de maille :

$a = 9.696(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.606(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.385(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.249(5)^\circ$ .

L'affinement final de la structure à l'aide du programme SHELXL9 a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : R (%)=4.8 et  $R_w$  (%)=14.4 avec une estimée de la variance : GOF=0.89.

# **Publications**

Acta Crystallographica Section E

**Structure Reports****Online**

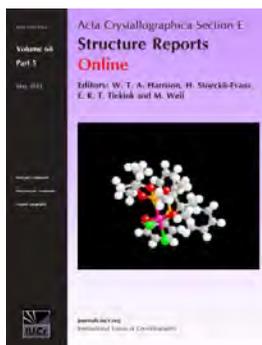
ISSN 1600-5368

## (*E*)-1-(2-Phenyldiazen-2-ium-1-yl)naphthalen-2-olate

Hassiba Bougueria, Souheyla Chetioui, Issam Boudraa, Abd el kader Bouchoul and Salah Eddine Bouaoud

*Acta Cryst.* (2013). **E69**, o1335–o1336

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



*Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from [journals.iucr.org](http://journals.iucr.org)

Acta Crystallographica Section E

## Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

**(E)-1-(2-Phenyldiazen-2-ium-1-yl)naphthalen-2-olate**

Hassiba Bouguerria,\* Souheyla Chetioui, Issam Boudraa, Abd el kader Bouchoul and Salah Eddine Bouaoud

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Département de Chimie, Université Mentouri de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria  
Correspondence e-mail: bouguerriahassiba@gmail.com

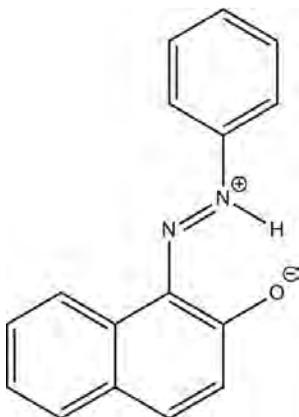
Received 3 July 2013; accepted 20 July 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 150$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$  Å;  $R$  factor = 0.054;  $wR$  factor = 0.144; data-to-parameter ratio = 12.4.

In the title zwitterionic compound,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ , the dihedral angle between the phenyl ring and the naphthalene ring system is  $17.85(8)^\circ$ ; an intramolecular  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond occurs. In the crystal,  $\pi-\pi$  stacking is observed between naphthalene ring systems of adjacent molecules, the centroid-centroid distance being  $3.6486(11)$  Å.

## Related literature

For general background to azo compounds and their applications in the fields of dyes, pigments and advanced materials, see: Biswas & Umapathy (2000); Willner & Rubin (1996); Hunger (2003); Catino & Farris (1985); Zollinger (2003); Bahatti & Seshadri (2004); Taniike *et al.* (1996); Fadda *et al.* (1994); Bach *et al.* (1996); Clark & Hester (1993). For the synthesis, see: Wang *et al.* (2003).



## Experimental

## Crystal data

 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$   
 $M_r = 248.28$ Monoclinic,  $P2_1/c$   
 $a = 13.0800(12)$  Å $b = 13.5170(13)$  Å  
 $c = 7.0080(4)$  Å  
 $\beta = 94.140(6)^\circ$   
 $V = 1235.80(18)$  Å<sup>3</sup>  
 $Z = 4$ Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 0.09$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 150$  K  
 $0.26 \times 0.22 \times 0.17$  mm

## Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer  
4092 measured reflections  
2139 independent reflections1546 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.026$ 

## Refinement

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.054$   
 $wR(F^2) = 0.144$   
 $S = 1.06$   
2139 reflections172 parameters  
H-atom parameters constrained  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.18$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.19$  e Å<sup>-3</sup>

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{O1}$	0.94	1.73	2.5346 (19)	141

Data collection: *KappaCCD Server Software* (Nonius, 1999); cell refinement: *KappaCCD Server Software*; data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

The authors would like to thank Professor L. Ouahab, University of Rennes (France), for his valuable collaboration in the recording and interpretation of the XRD data and Professor S. E. Bouaoud, University of Constantine (Algeria) for providing laboratory facilities and encouragement.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: XU5718).

## References

- Bach, H., Anderle, K., Fuhrmann, Th. & Wendorff, J. H. (1996). *J. Phys. Chem.* **100**, 4135–4140.
- Bahatti, H. S. & Seshadri, S. (2004). *Color. Technol.* **120**, 151–155.
- Biswas, N. & Umapathy, S. (2000). *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2734–2745.
- Catino, S. C. & Farris, R. E. (1985). *Azo dyes*, in *Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, edited by M. Grayson, pp. 142–144. New York: John Wiley and Sons.
- Clark, R. J. H. & Hester, R. E. (1993). *Spectroscopy of New Materials: Advances in Spectroscopy*, edited by R. J. H. Clark & R. E. Hester. New York: John Wiley and Sons.
- Fadda, A. A., Etmén, H. A., Amer, F. A., Barghout, M. & Mohammed, K. S. J. (1994). *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **61**, 343–349.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes, Chemistry, Properties and Applications*, edited by K. Hunger, pp. 20–35. Weinheim: Wiley-VCH.
- Nonius (1999). *KappaCCD Server Software*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Taniike, K., Matsumoto, T., Sato, T., Ozaki, Y., Nakashima, K. & Iriyama, K. (1996). *J. Phys. Chem.* **100**, 15508–15516.

Wang, M., Funabiki, K. & Matsui, M. (2003). *Dyes Pigments*, **57**, 77–86.  
Willner, I. & Rubin, S. (1996). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 367–385.

Zollinger, H. (2003). *Colour Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, edited by H. Zollinger, 3rd rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2013). E69, o1335–o1336 [doi:10.1107/S1600536813020102]

**(E)-1-(2-Phenyldiazen-2-ium-1-yl)naphthalen-2-olate**

**Hassiba Bouguerria, Souheyla Chetioui, Issam Boudraa, Abd el kader Bouchoul and Salah Eddine Bouaoud**

**Comment**

Azo compounds are very important in the field of dyes, pigments and advanced materials (Hunger, 2003). It has been known for many years that the azo compounds are the most widely used class of dyes, due to their versatile applications in various fields such as the dyeing of textile fibers, the coloring of different materials, colored plastics and polymers, biological-medical studies and advanced applications in organic syntheses (Catino & Farris, 1985; Zollinger, 2003; Bahatti & Seshadri, 2004; Taniike *et al.*, 1996; Fadda *et al.*, 1994). They are also used in the fields of nonlinear optics and optical data storage (Taniike *et al.*, 1996; Bach *et al.*, 1996; Clark & Hester, 1993). Their optical properties depend on not only the spectroscopic properties of the molecules but also their crystallographic arrangements (Biswas & Umapathy, 2000; Willner & Rubin, 1996).

We report here in the crystal structure of the title compound, obtained through the diazotization of aniline followed by a coupling reaction with 2-naphthol.

The molecule of the title compound, with the atom numbering scheme, is shown in Fig. 1, crystallizes in the monoclinic space group  $P21/c$ .

The molecular structure of  $C_{16}H_{12}N_2O$  is illustrated in Fig. 1. The molecule adopts an anti-configuration with the two aryl groups reside on the opposite side of azo-group. The dihedral angle between the benzene ring and naphthalene ring is  $17.85(8)^\circ$ . An intramolecular  $N-H\cdots O$  hydrogen bond is found (Table 1). It is more interesting, that hydrogen atom in the OH-group has transfer to N atom in the azo-group to form the structure of dipolar ion. Moreover, different Fourier map indicate hydrogen site location is closer to nitrogen atom of azo-group. In the crystal molecules are packed by the weak  $\pi-\pi$  interactions with the closest approach between centroids of aromatic rings is  $3.6486(11) \text{ \AA}$ .

**Experimental**

The compound was synthesized according to the literature procedure of other aromatic azo-compounds (Wang *et al.*, 2003). Red prism of the compound were obtained by slow evaporation at room temperature from an aqueous solution containing water/THF (1/1, v/v).

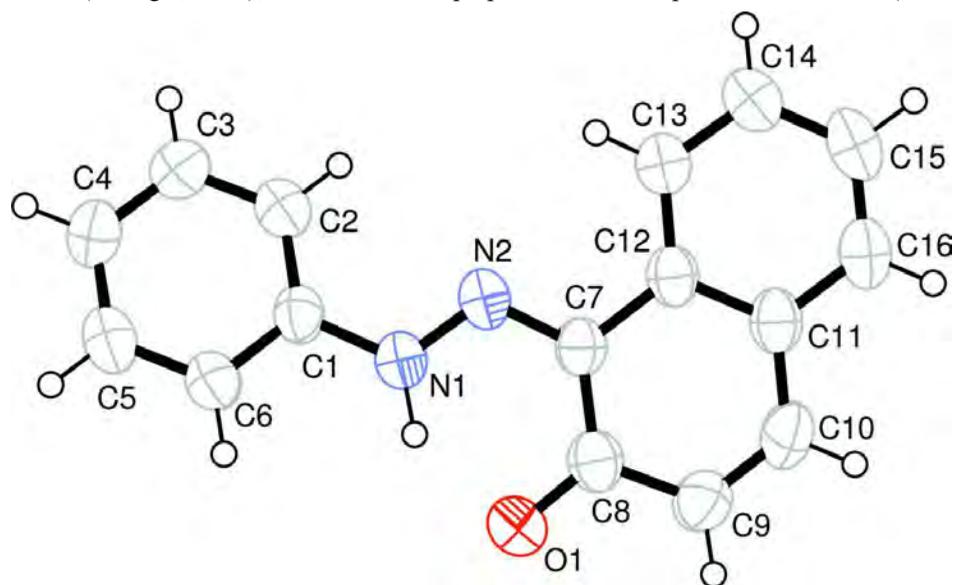
**Refinement**

N-bound H atom was located in a difference Fourier map and refined with  $N-H$  distance constraint of  $0.94 \text{ \AA}$ , other H atoms were placed in calculated positions and refined in riding mode.  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(N,C)$ .

**Computing details**

Data collection: *KappaCCD Server Software* (Nonius, 1999); cell refinement: *KappaCCD Server Software* (Nonius, 1999); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics:

ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012).



**Figure 1**

View of the molecular structure of the title compound, with atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

**(E)-1-(2-Phenyldiazen-2-ium-1-yl)naphthalen-2-olate**

*Crystal data*

$C_{16}H_{12}N_2O$   
 $M_r = 248.28$   
 Monoclinic,  $P2_1/c$   
 Hall symbol: -P 2ybc  
 $a = 13.0800$  (12) Å  
 $b = 13.5170$  (13) Å  
 $c = 7.0080$  (4) Å  
 $\beta = 94.140$  (6)°  
 $V = 1235.80$  (18) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 4$

$F(000) = 520$   
 $D_x = 1.334$  Mg m<sup>-3</sup>  
 Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å  
 Cell parameters from 2200 reflections  
 $\theta = 1.0$ – $25.4$ °  
 $\mu = 0.09$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 150$  K  
 Prism, red  
 $0.26 \times 0.22 \times 0.17$  mm

*Data collection*

Nonius KappaCCD  
 diffractometer  
 Radiation source: fine-focus sealed tube  
 Graphite monochromator  
 Detector resolution: 9 pixels mm<sup>-1</sup>  
 CCD scans  
 4092 measured reflections

2139 independent reflections  
 1546 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{int} = 0.026$   
 $\theta_{max} = 25.4$ °,  $\theta_{min} = 2.2$ °  
 $h = -15 \rightarrow 15$   
 $k = -16 \rightarrow 16$   
 $l = -7 \rightarrow 7$

*Refinement*

Refinement on  $F^2$   
 Least-squares matrix: full  
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.054$   
 $wR(F^2) = 0.144$   
 $S = 1.06$   
 2139 reflections

172 parameters  
 0 restraints  
 Primary atom site location: structure-invariant  
 direct methods  
 Secondary atom site location: difference Fourier  
 map

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

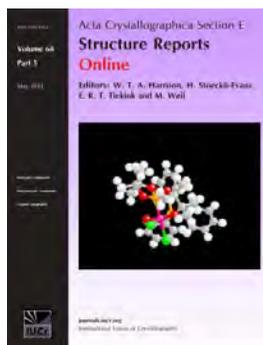
ISSN 1600-5368

## (E)-1-[2-(2-Cyanophenyl)diazen-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate

Hassiba Bougueria, Mohamed Amine Benaouida, Sofiane Bouacida and Abd el kader Bouchoul

*Acta Cryst.* (2013). **E69**, o1175–o1176

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



*Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from [journals.iucr.org](http://journals.iucr.org)

**(E)-1-[2-(2-Cyanophenyl)diazen-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate**

Hassiba Bouguerria,\* Mohamed Amine Benaouida, Sofiane Bouacida and Abd el kader Bouchoul

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Département de Chimie, Université Mentouri de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria  
Correspondence e-mail: bougueriahassiba@gmail.com

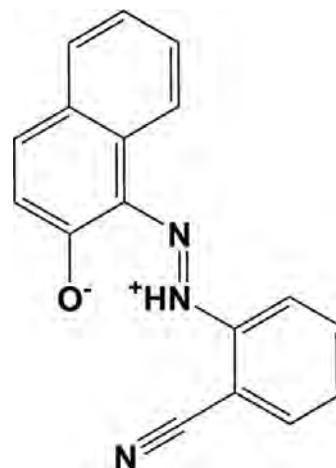
Received 18 June 2013; accepted 22 June 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 150$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002$  Å;  $R$  factor = 0.046;  $wR$  factor = 0.120; data-to-parameter ratio = 15.6.

There are two independent zwitterion molecules (*A* and *B*) in the asymmetric unit of the title compound,  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ , which belongs to the family of azo dyes. The dihedral angle between the benzene ring and the naphthalene ring system is  $6.99$  ( $6^\circ$ ) in molecule *A* and  $4.38$  ( $6^\circ$ ) in molecule *B*. The azo group adopts an *E* conformation with respect to the  $-\text{N}=\text{N}-$  bond and each of the independent molecules has an intramolecular  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond. In the crystal, molecules are linked by  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  and  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$  hydrogen bonds, forming ribbons propagating along  $[\bar{1}10]$ . The ribbons are linked via  $\pi-\pi$  interactions involving the benzene and naphthalene rings of inversion-related *A* and inversion-related *B* molecules, forming a three-dimensional structure. The most significant centroid-centroid distances vary from  $3.6599$  ( $6$ ) to  $3.7538$  ( $9$ ) Å.

**Related literature**

For general background to azo compounds and their use in dyes, pigments and advanced materials, see: Lee *et al.* (2004); Oueslati *et al.* (2004). Many azo compounds have been synthesized by diazotization and diazo coupling reactions, see: Wang *et al.* (2003). For a related structure, see: Rădulescu *et al.* (2006). For bond-length data, see: Allen *et al.* (1987).

**Experimental***Crystal data*

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	$\gamma = 100.779$ ( $2^\circ$ )
$M_r = 273.29$	$V = 1312.92$ ( $11$ ) Å <sup>3</sup>
Triclinic, $P\bar{1}$	$Z = 4$
$a = 7.1296$ ( $3$ ) Å	Mo $K\alpha$ radiation
$b = 12.9532$ ( $7$ ) Å	$\mu = 0.09$ mm <sup>-1</sup>
$c = 15.6181$ ( $8$ ) Å	$T = 150$ K
$\alpha = 111.562$ ( $2^\circ$ )	$0.55 \times 0.11 \times 0.08$ mm
$\beta = 90.536$ ( $2^\circ$ )	

*Data collection*

Bruker APEXII diffractometer	18729 measured reflections
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 2002)	6021 independent reflections
$T_{\min} = 0.910$ , $T_{\max} = 0.993$	3859 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.037$

*Refinement*

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.046$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.120$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.20$ e Å <sup>-3</sup>
$S = 1.06$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.23$ e Å <sup>-3</sup>
6021 reflections	
387 parameters	
2 restraints	

**Table 1**

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{N2}-\text{H2}\cdots\text{O1}$	0.92 (1)	1.80 (2)	2.5380 (16)	136 (2)
$\text{N5}-\text{H5}\cdots\text{O2}$	0.90 (1)	1.72 (2)	2.5277 (17)	147 (2)
$\text{C21}-\text{H21}\cdots\text{N3}^i$	0.93	2.61	3.509 (2)	162
$\text{C30}-\text{H30}\cdots\text{N3}^{ii}$	0.93	2.60	3.487 (2)	159
$\text{C32}-\text{H32}\cdots\text{O1}^{iii}$	0.93	2.49	3.1994 (18)	133

Symmetry codes: (i)  $-x + 1, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y - 1, -z$ ; (iii)  $x, y, z + 1$ .

Data collection: APEX2 (Bruker, 2006); cell refinement: SAINT (Bruker, 2006); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SIR97 (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012).

We thank all researchers of the CHEMS Research Unit of the University of Constantine, Algeria, for the valuable

assistance they have provided us throughout the realisation of this work. We also express our gratitude and thank Mr. L. Ouahab, Director of Research at laboratory UMR LCSIM 6511, CNRS, Rennes I (France), for his valuable collaboration in the recording and interpretation of the XRD data.

---

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: SU2616).

---

## References

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Lee, S. H., Kim, J. Y., Ko, J., Lee, J. Y. & Kim, J. S. (2004). *J. Org. Chem.* **69**, 2902–2905.
- Oueslati, F., Dumazet-Bonnamour, I. & Lamartine, R. (2004). *New J. Chem.* **28**, 1575–1578.
- Rădulescu, C., Hossu, A. M. & Ionitã, I. (2006). *Dyes Pigments*, **71**, 123–129.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Wang, M., Funabiki, K. & Matsui, M. (2003). *Dyes Pigments*, **57**, 77–86.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2013). E69, o1175–o1176 [doi:10.1107/S1600536813017261]

**(E)-1-[2-(2-Cyanophenyl)diazen-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate****Hassiba Bougueria, Mohamed Amine Benaouida, Sofiane Bouacida and Abd el kader Bouchoul****Comment**

Azo dno's (dyes and pigments) are by far the most important class of dno's, accounting for over 50% of all commercial dno's, and having been studied more than any other class of dye. Azo dno's contain at least one azo group ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) but can contain two (diaz), three (triaz), or more but rarely, four (tetrakisazo) or more (polyazo) azo groups. The azo group is attached to two groups of which at least one, but more usually both, are aromatic. They exist in the *trans* form in which the band angle vis.  $120^\circ$ ; the nitrogen atoms are  $\text{sp}^2$  hybridized. Almost without exception, azo dno's are made by diazotization of a primary aromatic amine followed by coupling of the resultant diazonium salt with an electron-rich nucleophile (Wang *et al.*, 2003). We report herein on the crystal structure of the title compound, obtained through the diazotization of 2-cyanoaniline followed by a coupling reaction with 2-naphthol.

The molecular structure of the title compound is shown in Fig. 1. The asymmetric unit contains two independent molecules (A and B) with no significant differences in their structures. The bond distances (Allen *et al.*, 1987) and bond angles in the two molecules are normal and similar to those in a related compound (Rădulescu *et al.*, 2006). Interestingly, the hydrogen atom of the OH group has been transferred to the N atom in the azo group to form a zwitterion, and in each of the independent molecules there is an intramolecular  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond (Table 1). The molecules are relatively planar with the dihedral angle between the benzene ring and naphthalene ring system being  $6.99(6)^\circ$  in A and  $4.38(6)^\circ$  in B. Both molecules have an *E* conformation with respect to azo bridge (Fig. 1). The C1-N1-N2-C11 torsion angle is  $-175.64(12)^\circ$  in A and the C18-N4-N5-C28 torsion angle is  $-177.81(13)^\circ$  in B, confirming the *trans* conformation of the C atom with respect to hydrazine N atom.

In the crystal, molecules are linked by  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  and  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$  hydrogen bonds forming ribbons propagating along  $[-110]$ ; see Table 1 and Fig. 2. The ribbons are linked via  $\pi-\pi$  interactions involving the benzene and naphthalene rings of inversion related A and inversion related B molecules. The most significant centroid-to-centroid distances are  $\text{Cg}1\cdots\text{Cg}3^i$  and  $\text{Cg}2\cdots\text{Cg}3^i = 3.6636(9)$  and  $3.7538(9)$  Å, respectively, for the A molecules, and  $\text{Cg}5\cdots\text{Cg}7^{ii}$  and  $\text{Cg}6\cdots\text{Cg}7^{ii} = 3.6599(6)$  and  $3.6610(9)$  Å, respectively, for the B molecules [Cg1, Cg2, Cg3, Cg5, Cg6 and Cg7 are the centroids of the C1-C5/C10, C5-C10, C11-C16, C18-C22/C27, C22-C27 and C28-C30 rings, respectively; symmetry codes: (i)  $-x+1, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y, -z+1$ ].

**Experimental**

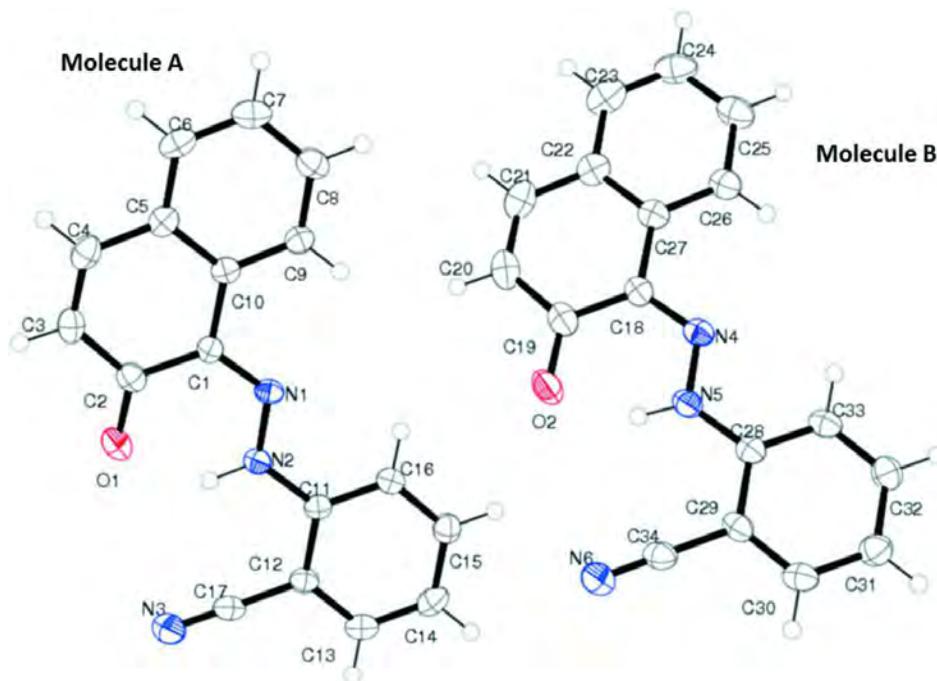
The title compound was obtained through the diazotization of 2-cyanoaniline followed by a coupling reaction with 2-naphthol, according to the literature procedure used to synthesize other aromatic azo-compounds (Wang *et al.*, 2003). Orange rod-like crystals of the title compound were obtained by slow evaporation at room temperature of a solution in  $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$  (1/1 v/v).

## Refinement

The NH H atoms were located in a difference Fourier map and refined with distance restraints [N-H = 0.89 (1) Å]. The C-bound H atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms: C-H = 0.93 Å with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ .

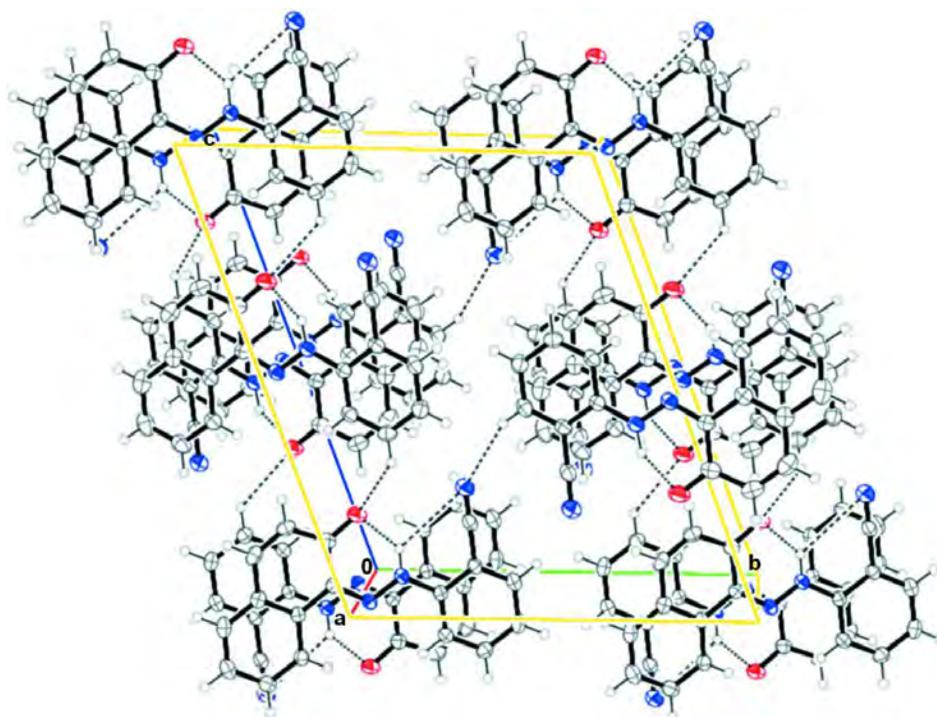
## Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).



**Figure 1**

The molecular structure of the two independent molecules (A and B) of the title compound, with atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.


**Figure 2**

A view along the *a* axis of the crystal packing of the title compound, showing the hydrogen bonds as dashed lines (see Table 1 for details).

**(*E*)-1-[2-(2-Cyanophenyl)diazen-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate**
*Crystal data*

$C_{17}H_{11}N_3O$   
 $M_r = 273.29$   
 Triclinic,  $P\bar{1}$   
 Hall symbol: -P 1  
 $a = 7.1296$  (3) Å  
 $b = 12.9532$  (7) Å  
 $c = 15.6181$  (8) Å  
 $\alpha = 111.562$  (2)°  
 $\beta = 90.536$  (2)°  
 $\gamma = 100.779$  (2)°  
 $V = 1312.92$  (11) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$   
 $F(000) = 568$   
 $D_x = 1.383$  Mg m<sup>-3</sup>  
 Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å  
 Cell parameters from 4069 reflections  
 $\theta = 2.7$ – $27.2$ °  
 $\mu = 0.09$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 150$  K  
 Rod, orange  
 $0.55 \times 0.11 \times 0.08$  mm

*Data collection*

Bruker APEXII  
 diffractometer  
 Radiation source: fine-focus sealed tube  
 Graphite monochromator  
 CCD rotation images, thin slices scans  
 Absorption correction: multi-scan  
 (*SADABS*; Sheldrick, 2002)  
 $T_{\min} = 0.910$ ,  $T_{\max} = 0.993$

18729 measured reflections  
 6021 independent reflections  
 3859 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.037$   
 $\theta_{\text{max}} = 27.6$ °,  $\theta_{\text{min}} = 1.4$ °  
 $h = -9 \rightarrow 8$   
 $k = -15 \rightarrow 16$   
 $l = -20 \rightarrow 19$

Acta Crystallographica Section E

**Structure Reports****Online**

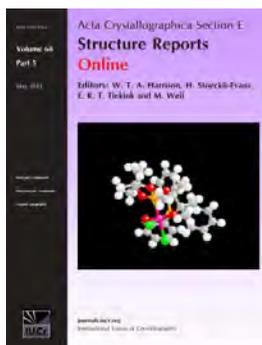
ISSN 1600-5368

# 1-(3-Acetylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl)diazen-1-ium

Hassiba Bougueria, Ali Benosmane, Mohamed Amine Benaouida, Abd El Kader Bouchoul and Salah Eddine Bouaoud

*Acta Cryst.* (2013). **E69**, o1052

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



*Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from [journals.iucr.org](http://journals.iucr.org)

Acta Crystallographica Section E

## Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

## 1-(3-Acetylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl)diazen-1-ium

Hassiba Bouguerria,\* Ali Benosmane, Mohamed Amine Benaouida, Abd El Kader Bouchoul and Salah Eddine Bouaoud

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Département de Chimie, Université Mentouri de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria  
Correspondence e-mail: bougueriahassiba@gmail.com

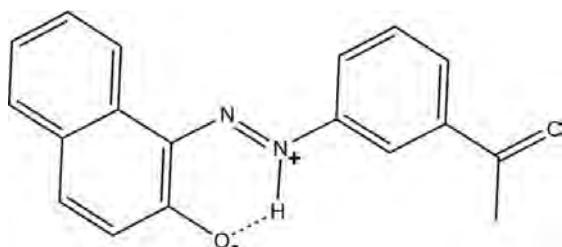
Received 19 May 2013; accepted 30 May 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 150$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004$  Å;  $R$  factor = 0.043;  $wR$  factor = 0.120; data-to-parameter ratio = 12.8.

The title compound,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , crystallized with two independent zwitterion molecules (*A* and *B*) in the asymmetric unit. They are both close to planar, the dihedral angle between the benzene ring and naphthalene ring system being  $4.30$  (9)° in *A* and  $4.69$  (9)° in *B*. Each molecule has an *E* conformation with respect to the azo double bond. In each of the independent molecules, an intramolecular  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond forms an *S*(6) ring motif. In the crystal, molecules are linked *via*  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds, forming  $-A-A-A-$  and  $-B-B-B-$  chains parallel to one another and propagating along the *a*-axis direction. There are also  $\pi-\pi$  interactions between adjacent molecules involving benzene and naphthalene rings [centroid-centroid distance of  $3.626$  (3) Å for adjacent *A* molecules and  $3.652$  (3) Å for adjacent *B* molecules].

## Related literature

For general background to azo compounds and their use in dyes, pigments and advanced materials, see: Lee *et al.* (2004); Oueslati *et al.* (2004). Many azo compounds have been synthesized by diazotization and diazo coupling reactions, see: Wang *et al.* (2003). For a related structure, see: Rădulescu *et al.* (2006).



## Experimental

## Crystal data

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	$V = 2798$ (3) Å <sup>3</sup>
$M_r = 290.31$	$Z = 8$
Orthorhombic, $Pca2_1$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 15.965$ (5) Å	$\mu = 0.09$ mm <sup>-1</sup>
$b = 5.807$ (5) Å	$T = 150$ K
$c = 30.185$ (5) Å	$0.26 \times 0.22 \times 0.17$ mm

## Data collection

Bruker APEXII diffractometer	13123 measured reflections
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2006)	5097 independent reflections
$T_{\min} = 0.830$ , $T_{\max} = 0.985$	4621 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.028$

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$	1 restraint
$wR(F^2) = 0.120$	H-atom parameters constrained
$S = 1.03$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.24$ e Å <sup>-3</sup>
5097 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.22$ e Å <sup>-3</sup>
399 parameters	

**Table 1**  
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{N13}-\text{H13}\cdots\text{O1}$	0.86	1.91	2.580 (3)	134
$\text{N43}-\text{H43}\cdots\text{O31}$	0.86	1.90	2.575 (3)	134
$\text{C15}-\text{H15}\cdots\text{O22}^{\text{i}}$	0.93	2.36	3.256 (4)	162
$\text{C45}-\text{H45}\cdots\text{O52}^{\text{ii}}$	0.93	2.36	3.256 (4)	162

Symmetry codes: (i)  $x + \frac{1}{2}, -y + 1, z$ ; (ii)  $x + \frac{1}{2}, -y + 2, z$ .

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

We thank all researchers of the CHEMS Research Unit of the University of Constantine, Algeria, for the valuable assistance they have provided us throughout the realisation of this work. We also thank Dr. L. Ouahab, Director of Research at the Laboratory UMR LCSIM 6511, CNRS, Rennes I (France), for his valuable collaboration in the data collection and analysis.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: SU2604).

## References

- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
- Bruker (2006). *APEX2*, *SAINT* and *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Lee, S. H., Kim, J. Y., Ko, J., Lee, J. Y. & Kim, J. S. (2004). *J. Org. Chem.* **69**, 2902–2905.
- Oueslati, F., Dumazet-Bonnamour, I. & Lamartine, R. (2004). *New J. Chem.* **28**, 1575–1578.
- Rădulescu, C., Hossu, A. M. & Ionitã, I. (2006). *Dyes Pigm.* **71**, 123–129.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- Wang, M., Funabiki, K. & Matsui, M. (2003). *Dyes Pigm.* **57**, 77–86.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2013). E69, o1052 [doi:10.1107/S1600536813014918]

**1-(3-Acetylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl)diazen-1-ium**

**Hassiba Bouguerria, Ali Benosmane, Mohamed Amine Benaouida, Abd El Kader Bouchoul and Salah Eddine Bouaoud**

**Comment**

The azo dyes are by far the most important class of dyes, accounting for over 50% of all commercial dyes, and having been studied more than any other class. Azo dyes contain at least one azo group ( $-N=N-$ ) but can contain two (diazo), three (triazole), or more rarely, four (tetraazole) or more (polyazo). The azo group is attached to two groups, of which at least one, but more usually both are aromatic. They exist in the *trans* form with the bond angle  $\approx 120^\circ$ , about the  $sp^2$  hybridized N atoms. Almost without exception, azo dyes are made by diazotization of a primary aromatic amine followed by coupling of the resultant diazonium salt with an electron-rich nucleophile (Wang *et al.*, 2003). We report herein on the crystal structure of the title compound, obtained through the diazotization of 3-acetoaniline followed by a coupling reaction with 2-naphthol.

The molecular structures of the two independent molecules (A and B) of the title compound are shown in Fig. 1. In both molecules the hydrogen atom of the OH group has been transferred to the N atom in the azo group to form a zwitterion. There are no significant differences in their structures. The dihedral angle between the benzene ring and naphthalene ring system is  $4.30(9)^\circ$  in A and  $4.69(9)^\circ$  in the B. Each molecule has an E conformation with respect to the azo double bond. The torsion angle C11—N12—N13—C14 being  $179.7(2)^\circ$  in A, while in B the corresponding torsion angle C41—N42—N43—C44 is  $179.2(2)^\circ$ . An intramolecular N—H $\cdots$ O hydrogen bond exists in each molecule (Table 1), forming an S(6) ring motif.

In the crystal, molecules are linked *via* C—H $\cdots$ O hydrogen bonds forming  $-A-A-A-$  and  $-B-B-B-$  chains parallel to one another and propagating along the *a* axis direction. There are also  $\pi$ - $\pi$  interactions between adjacent molecules involving benzene and naphthalene rings:  $Cg1\cdots Cg3^i = 3.626(3) \text{ \AA}$  for adjacent A molecules [ $Cg1$  and  $Cg3$  are the centroids of the C2—C5/C10/C11 and C5—C10 rings; symmetry code: (i)  $x, y - 1, z$ ] and  $Cg5\cdots Cg7^i = 3.652(3) \text{ \AA}$  for adjacent B molecules [ $Cg5$  and  $Cg7$  are the centroids of the C32—C35/C40/C41 and C44—C49 rings; symmetry code: (i)  $x, y - 1, z$ ].

**Experimental**

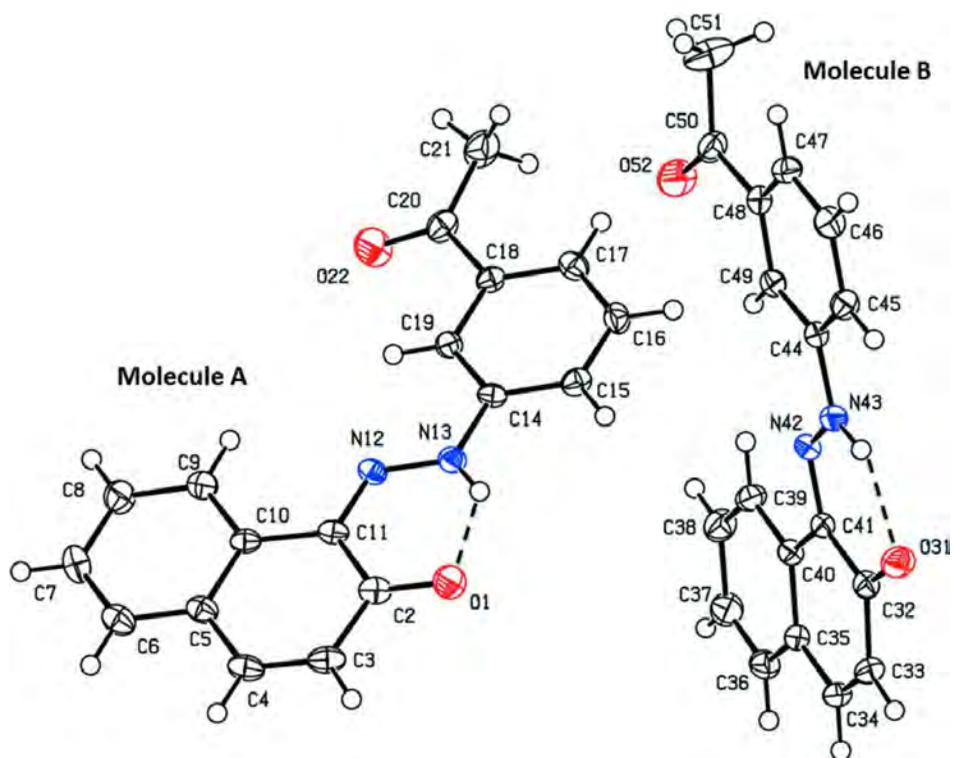
The title compound was synthesized according to the literature procedure used for the synthesis of other aromatic azo-compounds (Wang *et al.*, 2003). Red prisms of the compound were obtained by slow evaporation at room temperature of a  $H_2O/THF$  (1/1 *v/v*) solution of the title compound.

**Refinement**

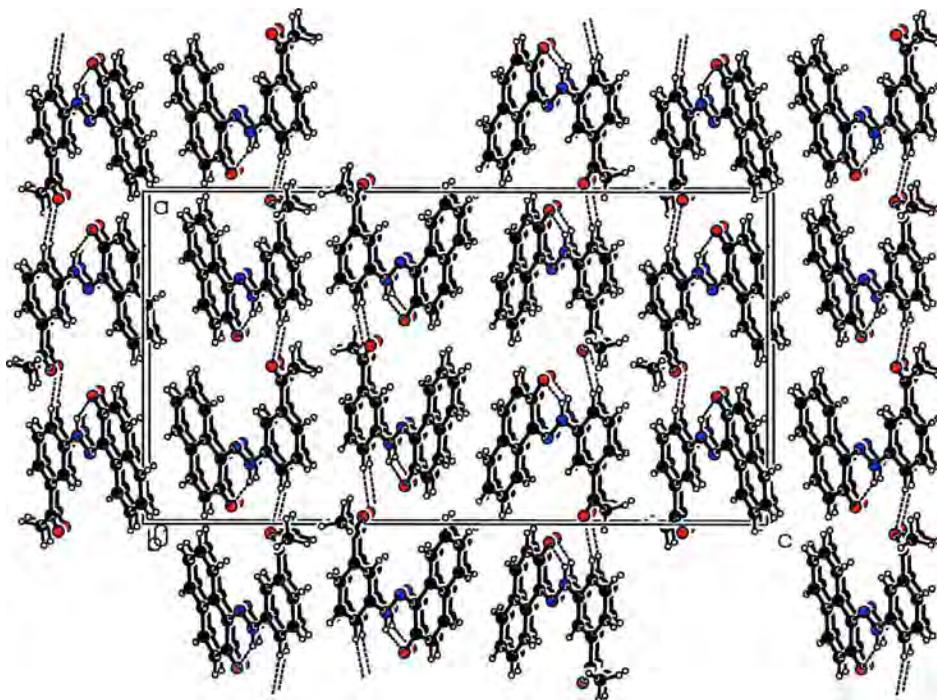
The NH H atoms were located in difference Fourier maps. In the final cycles of refinement they and the C-bound H atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms: N—H =  $0.86 \text{ \AA}$ , C—H =  $0.93$  and  $0.96 \text{ \AA}$  for CH and  $CH_3$  H atoms, respectively, with  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C\text{-methyl})$  and  $= 1.2U_{eq}(N,C)$  for other H atoms.

**Computing details**

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *S SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *S SAINT* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

**Figure 1**

A view of the molecular structure of the two independent molecules (A and B) of the title compound, with atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The intramolecular N—H...O hydrogen bonds are shown as dashed lines (see Table 1 for details).



**Figure 2**

A view along the *b* axis of the crystal packing of the title compound. The N—H···O and C—H···O hydrogen bonds are shown as dashed lines (see Table 1 for details).

### 1-(3-Acetylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl)diazen-1-ium

#### Crystal data

$C_{18}H_{14}N_2O_2$

$M_r = 290.31$

Orthorhombic, *Pca*2<sub>1</sub>

Hall symbol: P 2c -2ac

$a = 15.965 (5) \text{ \AA}$

$b = 5.807 (5) \text{ \AA}$

$c = 30.185 (5) \text{ \AA}$

$V = 2798 (3) \text{ \AA}^3$

$Z = 8$

$F(000) = 1216$

$D_x = 1.378 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Cell parameters from 8593 reflections

$\theta = 2.7\text{--}27.5^\circ$

$\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$

$T = 150 \text{ K}$

Prism, red

$0.26 \times 0.22 \times 0.17 \text{ mm}$

#### Data collection

Bruker APEXII

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

CCD rotation images, thin slices scans

Absorption correction: multi-scan

(*SADABS*; Bruker, 2006)

$T_{\min} = 0.830$ ,  $T_{\max} = 0.985$

13123 measured reflections

5097 independent reflections

4621 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.028$

$\theta_{\max} = 27.5^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 2.9^\circ$

$h = -20 \rightarrow 17$

$k = -6 \rightarrow 7$

$l = -39 \rightarrow 23$

Refinement

Refinement on  $F^2$   
 Least-squares matrix: full  
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$   
 $wR(F^2) = 0.120$   
 $S = 1.03$   
 5097 reflections  
 399 parameters  
 1 restraint  
 Primary atom site location: structure-invariant  
 direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
 map  
 Hydrogen site location: inferred from  
 neighbouring sites  
 H-atom parameters constrained  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.076P)^2 + 0.6139P]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$   
 $\Delta\rho_{\max} = 0.24 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\min} = -0.22 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

**Geometry.** Bond distances, angles *etc.* have been calculated using the rounded fractional coordinates. All su's are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles

**Refinement.** Refinement on  $F^2$  for ALL reflections except those flagged by the user for potential systematic errors. Weighted  $R$ -factors  $wR$  and all goodnesses of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The observed criterion of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $-R$ -factor-obs *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.88455 (10)	0.0348 (3)	0.91871 (6)	0.0302 (5)
O22	0.46944 (10)	0.5866 (3)	0.85810 (8)	0.0412 (7)
N12	0.71060 (12)	0.1448 (3)	0.91349 (6)	0.0196 (5)
N13	0.76073 (11)	0.2825 (3)	0.89137 (6)	0.0205 (5)
C2	0.83087 (14)	-0.0922 (4)	0.93640 (8)	0.0221 (6)
C3	0.85443 (15)	-0.3073 (4)	0.95777 (8)	0.0257 (7)
C4	0.79693 (15)	-0.4408 (4)	0.97746 (9)	0.0244 (7)
C5	0.70855 (14)	-0.3830 (4)	0.97893 (7)	0.0214 (6)
C6	0.65146 (16)	-0.5256 (4)	1.00018 (8)	0.0266 (7)
C7	0.56723 (16)	-0.4703 (4)	1.00171 (9)	0.0296 (7)
C8	0.53960 (15)	-0.2689 (4)	0.98130 (9)	0.0279 (7)
C9	0.59476 (15)	-0.1250 (4)	0.95991 (8)	0.0237 (6)
C10	0.68068 (14)	-0.1781 (4)	0.95840 (7)	0.0186 (6)
C11	0.74111 (14)	-0.0333 (4)	0.93559 (8)	0.0199 (6)
C14	0.72637 (14)	0.4698 (4)	0.86804 (8)	0.0183 (6)
C15	0.78104 (13)	0.6187 (4)	0.84599 (8)	0.0214 (6)
C16	0.74934 (15)	0.8061 (4)	0.82347 (8)	0.0228 (7)
C17	0.66327 (14)	0.8496 (4)	0.82345 (8)	0.0224 (6)
C18	0.60908 (13)	0.7014 (4)	0.84491 (8)	0.0191 (6)
C19	0.64032 (13)	0.5082 (4)	0.86734 (8)	0.0195 (6)
C20	0.51564 (14)	0.7373 (4)	0.84465 (8)	0.0251 (6)
C21	0.48199 (16)	0.9589 (5)	0.82685 (10)	0.0382 (9)
O31	0.93956 (10)	0.5296 (3)	0.64568 (7)	0.0307 (5)
O52	0.52562 (10)	1.0856 (3)	0.70523 (8)	0.0406 (6)
N42	0.76561 (11)	0.6405 (3)	0.65143 (7)	0.0201 (5)
N43	0.81623 (11)	0.7766 (3)	0.67337 (6)	0.0214 (5)

Acta Crystallographica Section E

**Structure Reports****Online**

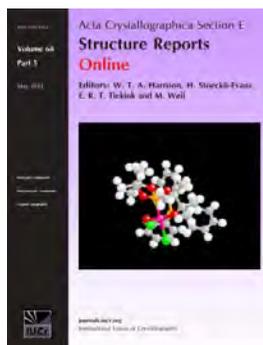
ISSN 1600-5368

# 1-[(*E*)-2-(5-*tert*-Butyl-2-hydroxyphenyl)diazen-1-yl]naphthalen-2-ol

Hassiba Bouguerria, Assia Mili, Ali Benosmane, Abd el kader Bouchoul and Salaheddine Bouaoud

*Acta Cryst.* (2014). **E70**, o225

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



*Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The average publication time is less than one month. Articles are published in a short-format style with enhanced supplementary materials. Each publication consists of a complete package – the published article, HTML and PDF supplements, CIF, structure factors, graphics, and any other submitted supplementary files.

Crystallography Journals **Online** is available from [journals.iucr.org](http://journals.iucr.org)

Acta Crystallographica Section E

## Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

1-[(*E*)-2-(5-*tert*-Butyl-2-hydroxyphenyl)-diazen-1-yl]naphthalen-2-ol

Hassiba Bougueria,\* Assia Mili, Ali Benosmane, Abd el kader Bouchoul and Salaheddine Bouaoud

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Département de Chimie, Université Mentouri de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria  
Correspondence e-mail: bougueriahassiba@gmail.com

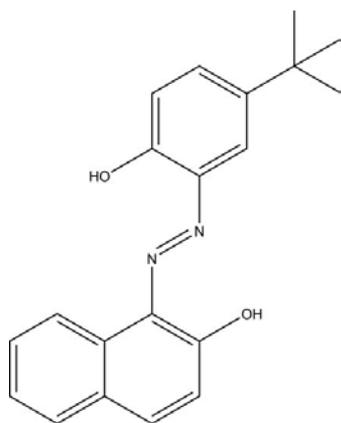
Received 15 January 2014; accepted 23 January 2014

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 293$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$  Å;  $R$  factor = 0.048;  $wR$  factor = 0.144; data-to-parameter ratio = 18.6.

The non-H atoms of the title compound,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ , is located on a mirror plane except two methyl groups of the *tert*-butyl group. Intramolecular  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds exist between the hydroxy and diazenyl groups. In the crystal, molecules are linked by weak  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds into supramolecular chains running along the *a*-axis direction.

## Related literature

For general background to azo compounds and their use in dyes, pigments and advanced materials, see: Lee *et al.* (2004). For related azo compounds, see: Yazıcı *et al.* (2010); Karadayı *et al.* (2006); Oakes (2002); Olivieri *et al.* (1989). For the synthesis, see: Wang *et al.* (2003).



## Experimental

## Crystal data

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$   
 $M_r = 320.38$   
 Monoclinic,  $P2_1/m$

$a = 9.696$  (5) Å  
 $b = 6.606$  (5) Å  
 $c = 13.385$  (5) Å

$\beta = 110.249$  (5)°  
 $V = 804.3$  (8) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 2$   
 Mo  $K\alpha$  radiation

$\mu = 0.09$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 293$  K  
 $0.55 \times 0.22 \times 0.11$  mm

## Data collection

Bruker APEXII diffractometer  
 Absorption correction: multi-scan  
 (SADABS; Sheldrick, 2002)  
 $T_{\min} = 0.978$ ,  $T_{\max} = 0.991$

8889 measured reflections  
 2642 independent reflections  
 1767 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.025$

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.048$   
 $wR(F^2) = 0.144$   
 $S = 0.89$   
 2642 reflections  
 142 parameters

12 restraints  
 H-atom parameters constrained  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.43$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.23$  e Å<sup>-3</sup>

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{O1}-\text{H1}\cdots\text{N2}$	0.82	1.83	2.538 (3)	143
$\text{O2}-\text{H2}\cdots\text{N1}$	0.82	1.93	2.630 (3)	142
$\text{C9}-\text{H9}\cdots\text{O1}^i$	0.93	2.52	3.338 (4)	146

Symmetry code: (i)  $x - 1, y, z$ .

Data collection: APEX2 (Bruker, 2006); cell refinement: SAINT (Bruker, 2006); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SIR97 (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012).

We thank all researchers of the CHEMS Research Unit of the University of Constantine, Algeria, for the valuable assistance they have provided us throughout the realisation of this work. We also express our gratitude and thank Mr L. Ouahab, Director of Research at the laboratory UMR LCSIM 6511, CNRS, Rennes I (France), for his valuable collaboration in the recording and interpretation of the XRD data.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: XU5764).

## References

- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
- Bruker (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Karadayı, N., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M. & Büyükgüngör, O. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, o3695–o3696.
- Lee, S. H., Kim, J. Y., Ko, J., Lee, J. Y. & Kim, J. S. (2004). *J. Org. Chem.* **69**, 2902–2905.
- Oakes, J. (2002). *Rev. Prog. Color.* pp. 32–63.
- Olivieri, A. C., Wilson, R. B., Paul, I. C. & Curtin, D. Y. (1989). *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5525–5532.
- Sheldrick, G. M. (2002). SADABS. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Wang, M., Funabiki, K. & Matsui, M. (2003). *Dyes Pigm.* **57**, 77–86.
- Yazıcı, S., Albayrak, Ç., Gümrükçüoğlu, İ., Şenel, İ. & Büyükgüngör, O. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o559–o560.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2014). E70, o225 [doi:10.1107/S1600536814001731]

**1-[(*E*)-2-(5-*tert*-Butyl-2-hydroxyphenyl)diazen-1-yl]naphthalen-2-ol**

**Hassiba Bouguerria, Assia Mili, Ali Benosmane, Abd el kader Bouchoul and Salaheddine Bouaoud**

**1. Comment**

Azo compounds are very important in the fields of dyes, pigments and advanced materials (Lee *et al.*, 2004). Azo dyes are synthetic colours that contain an azo group, as part of the structure. We are involved in the color generation mechanism of azo pigments typically characterized by the chromophore of the azo group ( $\text{--N=N--}$ ). However, some types of azo pigments are also known to possess the hydrazone structure ( $\text{=N--NH--}$ ), often leading to the formation of intramolecular hydrogen bonds. The azo–hydrazone tautomerism in azo dyes has been known for more than a hundred years and is directly connected with the presence of at least one protic donor group in conjugation to the azo bridge (i.e. 2-naphthol) (Olivieri *et al.*, 1989). In particular, azo dyes that contain a naphtholic hydroxy group conjugated with the azo linkage exist in aqueous solution as an equilibrium mixture of two chemically distinct tautomers, the azo or hydrazone forms (Oakes, 2002). It is suggested that in a real azo compound the  $\text{N=N}$  double bond should have a length of 1.20–1.28 Å and the bond length of  $\text{N--N}$  single bonds, as in hydrazone tautomers, should be more than 1.4 Å. In the title compound,  $\text{N--N}$  bond lengths are 1.287 Å for  $\text{N1--N2}$ , between the suggested  $\text{N=N}$  double bond and  $\text{N--N}$  single bond lengths. In the molecule, all bond lengths are in good agreement with those reported for other azo compounds (Yazıcı *et al.*, 2010; Karadayı *et al.*, 2006). We report here in the crystal structure of the title compound, obtained through the diazotization of 4-*tert*-butyl-2-hydroxy aniline followed by a coupling reaction with 2-naphthol.

The molecule of the title compound, with the atom numbering scheme, is shown in Fig. 1, crystallizes in the monoclinic space group P21/m. The molecular structure  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  is shown in Figure 1. The molecule adopts an anti-configuration with the two aryl groups reside on the opposite side of azo-group. The intramolecular  $\text{N--H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond is found (Table 1). In the crystal molecules are linked by the weak  $\text{C--H}\cdots\text{O}$  interactions into chains.

**2. Experimental**

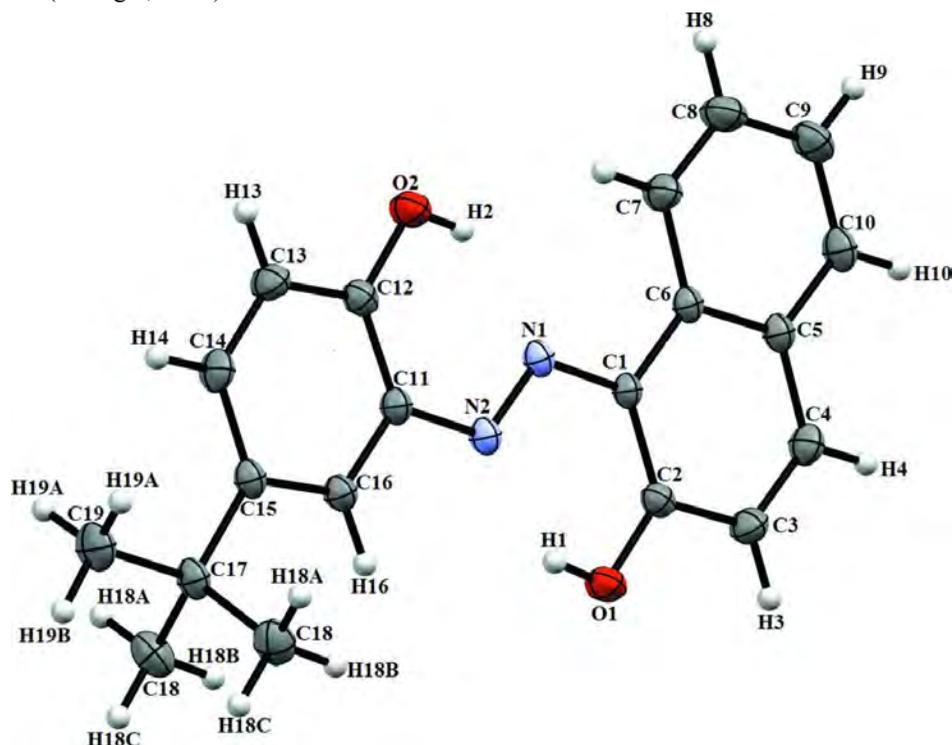
The title compound was obtained through the diazotization of 4-*tert*-butyl-2-hydroxyaniline followed by a coupling reaction with 2-naphthol, according to the literature procedure used to synthesize other aromatic azo-compounds (Wang *et al.*, 2003). Single crystals of the title compound were obtained by slow evaporation at room temperature of a solution in DMSO.

**3. Refinement**

H atoms, attached to carbon atoms have been placed in geometrically idealized positions and refined as riding, with  $\text{C--H} = 0.93$  (aromatic) and 0.96 Å (methyl), and  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$  or  $1.5U_{\text{eq}}(\text{methyl C})$ . hydroxy H atoms were introduced in calculated positions and treated as riding on their parent atoms with  $\text{O--H} = 0.82$  Å and  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ .

**Computing details**

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *S SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *S SAINT* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).


**Figure 1**

The molecular structure of the title compound, displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

**1-[(*E*)-2-(5-*tert*-Butyl-2-hydroxyphenyl)diazen-1-yl]naphthalen-2-ol**
*Crystal data*

$C_{20}H_{20}N_2O_2$   
 $M_r = 320.38$   
 Monoclinic,  $P2_1/m$   
 Hall symbol: -P 2yb  
 $a = 9.696 (5) \text{ \AA}$   
 $b = 6.606 (5) \text{ \AA}$   
 $c = 13.385 (5) \text{ \AA}$   
 $\beta = 110.249 (5)^\circ$   
 $V = 804.3 (8) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 2$

$F(000) = 340$   
 $D_x = 1.323 \text{ Mg m}^{-3}$   
 Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$   
 Cell parameters from 2015 reflections  
 $\theta = 3.2\text{--}30.4^\circ$   
 $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$   
 $T = 293 \text{ K}$   
 Prism, red  
 $0.55 \times 0.22 \times 0.11 \text{ mm}$

*Data collection*

Bruker APEXII  
 diffractometer  
 Radiation source: fine-focus sealed tube  
 Graphite monochromator  
 CCD rotation images, thin slices scans

Absorption correction: multi-scan  
 (*SADABS*; Sheldrick, 2002)  
 $T_{\min} = 0.978$ ,  $T_{\max} = 0.991$   
 8889 measured reflections  
 2642 independent reflections

1767 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.025$   
 $\theta_{\text{max}} = 30.5^\circ$ ,  $\theta_{\text{min}} = 3.2^\circ$

$h = -13 \rightarrow 13$   
 $k = -7 \rightarrow 9$   
 $l = -18 \rightarrow 19$

*Refinement*

Refinement on  $F^2$   
 Least-squares matrix: full  
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.048$   
 $wR(F^2) = 0.144$   
 $S = 0.89$   
 2642 reflections  
 142 parameters  
 12 restraints  
 Primary atom site location: structure-invariant  
 direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
 map  
 Hydrogen site location: inferred from  
 neighbouring sites  
 H-atom parameters constrained  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0766P)^2 + 0.359P]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.43 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

*Special details*

**Geometry.** Bond distances, angles etc. have been calculated using the rounded fractional coordinates. All su's are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell esds are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles

**Refinement.** Refinement on  $F^2$  for ALL reflections except those flagged by the user for potential systematic errors. Weighted R-factors  $wR$  and all goodnesses of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The observed criterion of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating -R-factor-obs etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.77215 (13)	0.75000	0.56321 (10)	0.0270 (4)
O2	0.31274 (13)	0.75000	0.19510 (10)	0.0277 (4)
N1	0.48377 (15)	0.75000	0.39638 (11)	0.0180 (4)
N2	0.60014 (15)	0.75000	0.37081 (11)	0.0194 (4)
C1	0.50711 (18)	0.75000	0.50553 (13)	0.0164 (4)
C2	0.64717 (17)	0.75000	0.58490 (14)	0.0195 (4)
C3	0.66094 (19)	0.75000	0.69373 (14)	0.0242 (5)
C4	0.53890 (19)	0.75000	0.72205 (14)	0.0240 (5)
C5	0.39521 (18)	0.75000	0.64529 (14)	0.0191 (5)
C6	0.37768 (17)	0.75000	0.53520 (13)	0.0172 (4)
C7	0.23305 (19)	0.75000	0.46054 (15)	0.0258 (5)
C8	0.1138 (2)	0.75000	0.49354 (16)	0.0326 (6)
C9	0.1312 (2)	0.75000	0.60179 (16)	0.0300 (6)
C10	0.2695 (2)	0.75000	0.67614 (15)	0.0246 (5)
C11	0.57989 (18)	0.75000	0.26191 (13)	0.0190 (4)
C12	0.44281 (18)	0.75000	0.17815 (14)	0.0209 (5)
C13	0.44203 (19)	0.75000	0.07401 (14)	0.0259 (5)
C14	0.5727 (2)	0.75000	0.05311 (14)	0.0254 (5)
C15	0.71035 (18)	0.75000	0.13444 (13)	0.0195 (5)
C16	0.70929 (18)	0.75000	0.23809 (14)	0.0203 (5)
C17	0.85759 (19)	0.75000	0.11508 (14)	0.0220 (5)
C18	0.94634 (15)	0.5609 (2)	0.16604 (12)	0.0300 (4)
C19	0.8368 (2)	0.75000	-0.00394 (16)	0.0327 (6)

# **Annexes**

## Annexes I : Composé (E)-1-(2-phenylazo)-2-naphtol

Table 1 : Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1	0.20061 (11)	0.46423 (10)	0.4042 (2)	0.0542 (4)
H1	0.1287	0.4666	0.4047	0.065*
N2	0.23990 (12)	0.37596 (10)	0.4036 (2)	0.0524 (4)
O1	0.02112 (10)	0.39323 (10)	0.3599 (2)	0.0688 (4)
C1	0.26520 (14)	0.54729 (12)	0.4226 (2)	0.0510 (4)
C2	0.36888 (15)	0.54252 (15)	0.3965 (3)	0.0630 (5)
H2	0.3987	0.4832	0.3627	0.076*
C3	0.42736 (16)	0.62723 (15)	0.4215 (3)	0.0700 (6)
H3	0.4972	0.6246	0.4052	0.084*
C4	0.38374 (17)	0.71530 (16)	0.4701 (3)	0.0727 (6)
H4	0.4240	0.7718	0.4868	0.087*
C5	0.28076 (17)	0.71967 (15)	0.4938 (3)	0.0718 (6)
H5	0.2511	0.7792	0.5267	0.086*
C6	0.22090 (15)	0.63589 (13)	0.4690 (3)	0.0603 (5)
H6	0.1509	0.6392	0.4836	0.072*
C7	0.17482 (13)	0.29843 (12)	0.3881 (2)	0.0490 (4)
C8	0.06510 (15)	0.30859 (14)	0.3645 (3)	0.0563 (5)
C9	0.00491 (15)	0.22000 (16)	0.3455 (3)	0.0651 (5)
H9	-0.0660	0.2249	0.3272	0.078*
C10	0.04871 (16)	0.12996 (15)	0.3537 (3)	0.0634 (5)
H10	0.0069	0.0744	0.3419	0.076*
C11	0.15749 (15)	0.11656 (13)	0.3798 (2)	0.0543 (5)
C12	0.22131 (14)	0.20077 (12)	0.3962 (2)	0.0509 (4)
C13	0.32739 (15)	0.18637 (15)	0.4207 (3)	0.0635 (5)
H13	0.3709	0.2408	0.4328	0.076*
C14	0.36788 (17)	0.09244 (15)	0.4270 (3)	0.0728 (6)
H14	0.4385	0.0840	0.4437	0.087*
C15	0.30467 (18)	0.01006 (16)	0.4088 (3)	0.0723 (6)
H15	0.3329	-0.0531	0.4119	0.087*
C16	0.20132 (17)	0.02215 (14)	0.3865 (3)	0.0647 (5)
H16	0.1591	-0.0332	0.3755	0.078*

Table 2 : Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de  $U_{\text{eq}}$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
N1	0.0545 (9)	0.0442 (9)	0.0639 (10)	0.0000 (7)	0.0040 (7)	0.0008 (6)
N2	0.0613 (9)	0.0424 (9)	0.0534 (9)	0.0008 (7)	0.0040 (6)	-0.0001 (6)
O1	0.0601 (8)	0.0556 (9)	0.0902 (10)	0.0066 (7)	0.0019 (7)	-0.0011 (7)
C1	0.0580 (10)	0.0412 (10)	0.0534 (10)	-0.0017 (8)	0.0010 (8)	0.0031 (7)
C2	0.0625 (12)	0.0510 (12)	0.0760 (13)	0.0055 (9)	0.0072 (9)	-0.0013 (9)
C3	0.0567 (11)	0.0630 (14)	0.0899 (15)	-0.0042 (10)	0.0027 (10)	0.0022 (10)
C4	0.0723 (14)	0.0514 (12)	0.0939 (16)	-0.0106 (11)	0.0019 (11)	-0.0008 (10)
C5	0.0777 (14)	0.0455 (11)	0.0925 (16)	0.0029 (10)	0.0086 (11)	-0.0029 (10)
C6	0.0580 (11)	0.0488 (11)	0.0743 (13)	0.0035 (9)	0.0071 (9)	0.0036 (9)
C7	0.0558 (10)	0.0446 (10)	0.0466 (10)	-0.0025 (8)	0.0039 (7)	-0.0027 (7)
C8	0.0641 (12)	0.0525 (11)	0.0523 (11)	-0.0002 (9)	0.0044 (8)	-0.0025 (8)
C9	0.0586 (11)	0.0626 (13)	0.0739 (13)	-0.0071 (10)	0.0031 (9)	-0.0106 (9)
C10	0.0699 (13)	0.0528 (12)	0.0679 (12)	-0.0153 (10)	0.0065 (9)	-0.0085 (9)
C11	0.0702 (12)	0.0464 (11)	0.0467 (10)	-0.0040 (9)	0.0061 (8)	-0.0048 (7)
C12	0.0628 (11)	0.0451 (10)	0.0450 (10)	-0.0017 (8)	0.0059 (7)	-0.0012 (7)
C13	0.0623 (12)	0.0501 (12)	0.0780 (13)	-0.0001 (9)	0.0039 (10)	0.0015 (9)
C14	0.0701 (13)	0.0554 (13)	0.0928 (16)	0.0097 (11)	0.0050 (11)	0.0043 (11)
C15	0.0933 (16)	0.0450 (12)	0.0788 (14)	0.0100 (11)	0.0081 (11)	0.0016 (9)
C16	0.0843 (14)	0.0447 (11)	0.0654 (12)	-0.0052 (10)	0.0079 (10)	-0.0032 (8)

Table 3 : Les distances interatomiques ( $\text{\AA}$ )

N1—N2	1.2993 (19)	C7—C12	1.453 (2)
N1—C1	1.405 (2)	C8—C9	1.434 (3)
N1—H1	0.9418	C9—C10	1.345 (3)
N2—C7	1.350 (2)	C9—H9	0.9300
O1—C8	1.280 (2)	C10—C11	1.433 (3)
C1—C6	1.380 (2)	C10—H10	0.9300
C1—C2	1.383 (3)	C11—C16	1.398 (3)
C2—C3	1.381 (3)	C11—C12	1.411 (2)
C2—H2	0.9300	C12—C13	1.399 (3)
C3—C4	1.374 (3)	C13—C14	1.375 (3)
C3—H3	0.9300	C13—H13	0.9300
C4—C5	1.370 (3)	C14—C15	1.387 (3)

C4—H4	0.9300	C14—H14	0.9300
C5—C6	1.381 (3)	C15—C16	1.359 (3)
C5—H5	0.9300	C15—H15	0.9300
C6—H6	0.9300	C16—H16	0.9300
C7—C8	1.439 (3)		

Table 4 : Les angles de liaisons (°)

N2—N1—C1	119.91 (15)	O1—C8—C7	122.06 (16)
N2—N1—H1	115.2	C9—C8—C7	117.85 (17)
C1—N1—H1	124.6	C10—C9—C8	121.51 (18)
N1—N2—C7	117.78 (15)	C10—C9—H9	119.2
C6—C1—C2	120.28 (17)	C8—C9—H9	119.2
C6—C1—N1	117.08 (16)	C9—C10—C11	122.41 (18)
C2—C1—N1	122.64 (16)	C9—C10—H10	118.8
C3—C2—C1	118.96 (18)	C11—C10—H10	118.8
C3—C2—H2	120.5	C16—C11—C12	119.65 (18)
C1—C2—H2	120.5	C16—C11—C10	121.37 (17)
C4—C3—C2	120.9 (2)	C12—C11—C10	118.98 (16)
C4—C3—H3	119.5	C13—C12—C11	118.24 (16)
C2—C3—H3	119.5	C13—C12—C7	122.67 (16)
C5—C4—C3	119.80 (19)	C11—C12—C7	119.09 (17)
C5—C4—H4	120.1	C14—C13—C12	120.57 (18)
C3—C4—H4	120.1	C14—C13—H13	119.7
C4—C5—C6	120.19 (19)	C12—C13—H13	119.7
C4—C5—H5	119.9	C13—C14—C15	120.8 (2)
C6—C5—H5	119.9	C13—C14—H14	119.6
C1—C6—C5	119.85 (18)	C15—C14—H14	119.6
C1—C6—H6	120.1	C16—C15—C14	119.7 (2)
C5—C6—H6	120.1	C16—C15—H15	120.2
N2—C7—C8	123.58 (16)	C14—C15—H15	120.2
N2—C7—C12	116.27 (16)	C15—C16—C11	121.02 (19)
C8—C7—C12	120.16 (16)	C15—C16—H16	119.5
O1—C8—C9	120.09 (18)	C11—C16—H16	119.5

Table 5 : Les angles de torsion (°)

C1—N1—N2—C7	179.15 (14)	C8—C9—C10—C11	-0.6 (3)
N2—N1—C1—C6	-164.58 (16)	C9—C10—C11—C16	-179.56 (17)
N2—N1—C1—C2	15.3 (2)	C9—C10—C11—C12	-0.5 (3)
C6—C1—C2—C3	1.3 (3)	C16—C11—C12—C13	-0.6 (2)
N1—C1—C2—C3	-178.58 (17)	C10—C11—C12—C13	-179.67 (16)
C1—C2—C3—C4	-0.5 (3)	C16—C11—C12—C7	179.69 (14)
C2—C3—C4—C5	-0.2 (3)	C10—C11—C12—C7	0.6 (2)
C3—C4—C5—C6	0.0 (3)	N2—C7—C12—C13	0.7 (2)
C2—C1—C6—C5	-1.5 (3)	C8—C7—C12—C13	-179.37 (16)
N1—C1—C6—C5	178.41 (17)	N2—C7—C12—C11	-179.68 (14)
C4—C5—C6—C1	0.8 (3)	C8—C7—C12—C11	0.3 (2)
N1—N2—C7—C8	2.6 (2)	C11—C12—C13—C14	0.5 (3)
N1—N2—C7—C12	-177.42 (13)	C7—C12—C13—C14	-179.82 (17)
N2—C7—C8—O1	-1.2 (3)	C12—C13—C14—C15	0.1 (3)
C12—C7—C8—O1	178.80 (15)	C13—C14—C15—C16	-0.7 (3)
N2—C7—C8—C9	178.63 (15)	C14—C15—C16—C11	0.6 (3)
C12—C7—C8—C9	-1.3 (2)	C12—C11—C16—C15	0.1 (3)
O1—C8—C9—C10	-178.64 (17)	C10—C11—C16—C15	179.11 (18)
C7—C8—C9—C10	1.5 (3)		

Annexes II : Composé (E)-1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol

Table 1 : Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
O1	0.22974 (15)	-0.08495 (9)	-0.19945 (7)	0.0353 (4)
N1	0.26603 (15)	-0.03201 (9)	-0.00509 (8)	0.0228 (4)
N2	0.28634 (16)	-0.13393 (10)	-0.05950 (8)	0.0240 (4)
N3	0.2868 (2)	-0.37222 (11)	-0.25733 (9)	0.0395 (5)
C1	0.22947 (18)	0.03886 (11)	-0.04340 (9)	0.0214 (4)
C2	0.2066 (2)	0.00985 (13)	-0.14333 (10)	0.0273 (5)
C3	0.1577 (2)	0.09342 (13)	-0.17514 (10)	0.0322 (5)
C4	0.1391 (2)	0.19509 (13)	-0.11610 (10)	0.0323 (5)
C5	0.16559 (19)	0.22862 (12)	-0.01740 (10)	0.0258 (5)
C6	0.1453 (2)	0.33609 (13)	0.04241 (11)	0.0323 (5)
C7	0.1666 (2)	0.36735 (13)	0.13627 (11)	0.0343 (5)
C8	0.2071 (2)	0.29038 (13)	0.17290 (10)	0.0318 (5)
C9	0.2267 (2)	0.18361 (12)	0.11562 (10)	0.0265 (5)

C10	0.20812 (18)	0.15051 (11)	0.01973 (9)	0.0221 (4)
C11	0.31180 (18)	-0.21245 (11)	-0.02079 (9)	0.0221 (4)
C12	0.31961 (19)	-0.32258 (12)	-0.08066 (9)	0.0246 (4)
C13	0.3380 (2)	-0.40431 (12)	-0.04526 (10)	0.0307 (5)
C14	0.3500 (2)	-0.37679 (13)	0.04877 (11)	0.0336 (5)
C15	0.3436 (2)	-0.26761 (12)	0.10790 (10)	0.0302 (5)
C16	0.32483 (19)	-0.18560 (12)	0.07411 (9)	0.0252 (4)
C17	0.3020 (2)	-0.35134 (12)	-0.17923 (11)	0.0287 (5)
O2	0.25056 (17)	-0.07164 (10)	0.29923 (7)	0.0412 (4)
N4	0.23605 (16)	-0.01608 (10)	0.49355 (8)	0.0263 (4)
N5	0.15976 (18)	-0.12048 (10)	0.43789 (8)	0.0287 (4)
N6	-0.0106 (2)	-0.36198 (11)	0.23897 (9)	0.0409 (5)
C18	0.3133 (2)	0.05720 (12)	0.45560 (10)	0.0259 (5)
C19	0.3193 (2)	0.02819 (14)	0.35679 (10)	0.0320 (5)
C20	0.4066 (2)	0.11518 (15)	0.32526 (11)	0.0381 (6)
C21	0.4765 (2)	0.22096 (15)	0.38446 (11)	0.0391 (6)
C22	0.4725 (2)	0.25414 (13)	0.48296 (11)	0.0317 (5)
C23	0.5459 (2)	0.36558 (14)	0.54297 (13)	0.0426 (6)
C24	0.5446 (2)	0.39650 (14)	0.63640 (13)	0.0428 (6)
C25	0.4710 (2)	0.31589 (14)	0.67273 (11)	0.0391 (6)
C26	0.3963 (2)	0.20554 (13)	0.61554 (10)	0.0319 (5)
C27	0.3940 (2)	0.17243 (12)	0.51944 (10)	0.0272 (5)
C28	0.0844 (2)	-0.19913 (12)	0.47635 (10)	0.0257 (5)
C29	-0.0006 (2)	-0.30904 (12)	0.41620 (9)	0.0275 (5)
C30	-0.0778 (2)	-0.39107 (13)	0.45099 (10)	0.0319 (5)
C31	-0.0682 (2)	-0.36403 (13)	0.54521 (10)	0.0338 (5)
C32	0.0176 (2)	-0.25528 (13)	0.60442 (10)	0.0328 (5)
C33	0.0925 (2)	-0.17330 (13)	0.57078 (10)	0.0292 (5)
C34	-0.0066 (2)	-0.33815 (12)	0.31768 (11)	0.0314 (5)
H2	0.272 (2)	-0.1545 (14)	-0.1223 (6)	0.052 (5)*
H3	0.13860	0.07610	-0.23830	0.0390*
H4	0.10770	0.24650	-0.13970	0.0390*
H6	0.11680	0.38740	0.01790	0.0390*
H7	0.15390	0.43950	0.17520	0.0410*
H8	0.22120	0.31110	0.23660	0.0380*
H9	0.25270	0.13280	0.14120	0.0320*
H13	0.34210	-0.47760	-0.08500	0.0370*
H14	0.36250	-0.43140	0.07260	0.0400*
H15	0.35200	-0.24960	0.17140	0.0360*
H16	0.32090	-0.11260	0.11450	0.0300*
H5	0.171 (3)	-0.1310 (16)	0.3780 (7)	0.075 (7)*
H20	0.41490	0.09770	0.26230	0.0460*
H21	0.52990	0.27530	0.36110	0.0470*
H23	0.59660	0.41960	0.51880	0.0510*
H24	0.59290	0.47120	0.67550	0.0510*
H25	0.47210	0.33670	0.73640	0.0470*
H26	0.34690	0.15250	0.64090	0.0380*
H30	-0.13560	-0.46380	0.41090	0.0380*
H31	-0.11910	-0.41850	0.56890	0.0410*
H32	0.02470	-0.23750	0.66790	0.0390*
H33	0.14840	-0.10060	0.61140	0.0350*

Table 2 : Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de  $U_{eq}$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0424 (7)	0.0354 (7)	0.0234 (6)	0.0079 (5)	0.0014 (5)	0.0058 (5)
N1	0.0197 (6)	0.0200 (7)	0.0252 (7)	0.0027 (5)	0.0010 (5)	0.0052 (5)
N2	0.0251 (6)	0.0214 (7)	0.0227 (7)	0.0043 (5)	0.0006 (5)	0.0054 (6)
N3	0.0474 (9)	0.0325 (8)	0.0325 (8)	0.0039 (7)	0.0031 (6)	0.0074 (7)
C1	0.0166 (7)	0.0232 (8)	0.0238 (8)	0.0011 (6)	-0.0008 (6)	0.0095 (7)
C2	0.0234 (7)	0.0285 (9)	0.0265 (9)	0.0016 (6)	0.0009 (6)	0.0083 (7)
C3	0.0324 (8)	0.0399 (10)	0.0267 (9)	0.0072 (7)	-0.0018 (7)	0.0155 (8)
C4	0.0282 (8)	0.0364 (10)	0.0379 (10)	0.0053 (7)	-0.0016 (7)	0.0210 (8)
C5	0.0178 (7)	0.0281 (9)	0.0328 (9)	0.0029 (6)	-0.0002 (6)	0.0139 (7)
C6	0.0252 (8)	0.0265 (9)	0.0484 (11)	0.0055 (7)	0.0010 (7)	0.0177 (8)
C7	0.0278 (8)	0.0248 (9)	0.0456 (10)	0.0060 (7)	0.0062 (7)	0.0075 (8)
C8	0.0301 (8)	0.0303 (9)	0.0298 (9)	0.0030 (7)	0.0054 (7)	0.0069 (7)
C9	0.0261 (8)	0.0243 (8)	0.0291 (9)	0.0038 (6)	0.0027 (6)	0.0108 (7)
C10	0.0153 (7)	0.0219 (8)	0.0273 (8)	0.0008 (6)	0.0004 (6)	0.0088 (6)
C11	0.0181 (7)	0.0211 (8)	0.0259 (8)	0.0028 (6)	0.0017 (6)	0.0080 (6)
C12	0.0219 (7)	0.0220 (8)	0.0269 (8)	0.0028 (6)	0.0017 (6)	0.0065 (7)
C13	0.0300 (8)	0.0220 (8)	0.0363 (9)	0.0050 (7)	0.0018 (7)	0.0067 (7)
C14	0.0347 (9)	0.0284 (9)	0.0433 (10)	0.0074 (7)	0.0013 (7)	0.0195 (8)
C15	0.0311 (8)	0.0323 (9)	0.0282 (9)	0.0062 (7)	0.0013 (7)	0.0126 (7)

C16	0.0245 (7)	0.0232 (8)	0.0252 (8)	0.0044 (6)	0.0017 (6)	0.0062 (7)
C17	0.0284 (8)	0.0205 (8)	0.0320 (10)	0.0025 (6)	0.0037 (7)	0.0050 (7)
O2	0.0551 (8)	0.0418 (7)	0.0233 (6)	0.0147 (6)	0.0010 (5)	0.0060 (5)
N4	0.0251 (6)	0.0258 (7)	0.0259 (7)	0.0089 (6)	-0.0009 (5)	0.0057 (6)
N5	0.0338 (7)	0.0263 (8)	0.0235 (7)	0.0094 (6)	-0.0001 (6)	0.0051 (6)
N6	0.0539 (9)	0.0338 (8)	0.0313 (8)	0.0092 (7)	0.0007 (7)	0.0080 (7)
C18	0.0229 (7)	0.0304 (9)	0.0253 (8)	0.0099 (7)	0.0005 (6)	0.0094 (7)
C19	0.0297 (8)	0.0395 (10)	0.0279 (9)	0.0149 (7)	0.0015 (7)	0.0101 (8)
C20	0.0339 (9)	0.0548 (12)	0.0313 (9)	0.0139 (8)	0.0054 (7)	0.0205 (9)
C21	0.0290 (9)	0.0493 (11)	0.0477 (11)	0.0067 (8)	0.0043 (7)	0.0287 (9)
C22	0.0209 (7)	0.0348 (10)	0.0395 (10)	0.0049 (7)	-0.0011 (7)	0.0145 (8)
C23	0.0281 (9)	0.0403 (11)	0.0610 (13)	0.0001 (8)	-0.0067 (8)	0.0245 (10)
C24	0.0346 (9)	0.0293 (10)	0.0554 (12)	0.0027 (8)	-0.0123 (8)	0.0077 (9)
C25	0.0367 (9)	0.0383 (11)	0.0342 (10)	0.0112 (8)	-0.0100 (7)	0.0029 (8)
C26	0.0312 (8)	0.0320 (10)	0.0306 (9)	0.0096 (7)	-0.0025 (7)	0.0082 (8)
C27	0.0206 (7)	0.0299 (9)	0.0305 (9)	0.0093 (7)	-0.0009 (6)	0.0086 (7)
C28	0.0249 (8)	0.0266 (9)	0.0264 (8)	0.0109 (7)	-0.0003 (6)	0.0084 (7)
C29	0.0287 (8)	0.0285 (9)	0.0233 (8)	0.0117 (7)	-0.0031 (6)	0.0047 (7)
C30	0.0314 (8)	0.0253 (9)	0.0339 (9)	0.0063 (7)	-0.0050 (7)	0.0054 (7)
C31	0.0349 (9)	0.0308 (9)	0.0353 (10)	0.0040 (7)	-0.0028 (7)	0.0133 (8)
C32	0.0323 (9)	0.0379 (10)	0.0270 (9)	0.0068 (7)	-0.0018 (7)	0.0113 (8)
C33	0.0287 (8)	0.0259 (9)	0.0282 (9)	0.0066 (7)	-0.0031 (6)	0.0042 (7)
C34	0.0347 (9)	0.0244 (9)	0.0329 (10)	0.0096 (7)	-0.0023 (7)	0.0066 (7)

Table 3 : Les distances interatomiques (Å)

O1—C2	1.261 (2)	C8—H8	0.9300
O2—C19	1.273 (2)	C9—H9	0.9300
N1—N2	1.3173 (17)	C13—H13	0.9300
N1—C1	1.3263 (19)	C14—H14	0.9300
N2—C11	1.397 (2)	C15—H15	0.9300
N3—C17	1.148 (2)	C16—H16	0.9300
N2—H2	0.916 (9)	C18—C27	1.459 (2)
N4—N5	1.3162 (18)	C18—C19	1.451 (2)
N4—C18	1.334 (2)	C19—C20	1.432 (3)
N5—C28	1.392 (2)	C20—C21	1.336 (3)
N6—C34	1.151 (2)	C21—C22	1.439 (2)
N5—H5	0.901 (12)	C22—C27	1.409 (2)
C1—C10	1.457 (2)	C22—C23	1.396 (3)
C1—C2	1.465 (2)	C23—C24	1.365 (3)
C2—C3	1.440 (2)	C24—C25	1.387 (3)
C3—C4	1.333 (2)	C25—C26	1.376 (2)
C4—C5	1.440 (2)	C26—C27	1.400 (2)
C5—C6	1.398 (2)	C28—C33	1.385 (2)
C5—C10	1.412 (2)	C28—C29	1.400 (2)
C6—C7	1.368 (2)	C29—C30	1.392 (2)
C7—C8	1.389 (2)	C29—C34	1.442 (2)
C8—C9	1.378 (2)	C30—C31	1.380 (2)
C9—C10	1.396 (2)	C31—C32	1.387 (2)
C11—C16	1.3903 (19)	C32—C33	1.376 (2)
C11—C12	1.401 (2)	C20—H20	0.9300
C12—C13	1.387 (2)	C21—H21	0.9300
C12—C17	1.443 (2)	C23—H23	0.9300
C13—C14	1.376 (2)	C24—H24	0.9300
C14—C15	1.386 (2)	C25—H25	0.9300
C15—C16	1.374 (2)	C26—H26	0.9300
C3—H3	0.9300	C30—H30	0.9300
C4—H4	0.9300	C31—H31	0.9300
C6—H6	0.9300	C32—H32	0.9300
C7—H7	0.9300	C33—H33	0.9300

Table 4 : Les angles de liaisons (°)

N2—N1—C1	118.56 (12)	C14—C15—H15	119.00
N1—N2—C11	119.42 (11)	C16—C15—H15	120.00
C11—N2—H2	120.8 (11)	C11—C16—H16	120.00
N1—N2—H2	119.5 (11)	C15—C16—H16	120.00
N5—N4—C18	117.91 (12)	C19—C18—C27	119.88 (14)
N4—N5—C28	118.70 (12)	N4—C18—C27	116.30 (13)
N4—N5—H5	112.2 (13)	N4—C18—C19	123.82 (14)
C28—N5—H5	129.0 (13)	O2—C19—C18	121.45 (16)
N1—C1—C10	116.45 (12)	O2—C19—C20	120.47 (14)

C2—C1—C10	119.75 (13)	C18—C19—C20	118.08 (15)
N1—C1—C2	123.79 (13)	C19—C20—C21	121.38 (15)
O1—C2—C1	121.04 (14)	C20—C21—C22	122.62 (17)
O1—C2—C3	121.26 (13)	C21—C22—C27	119.33 (15)
C1—C2—C3	117.70 (14)	C23—C22—C27	119.46 (15)
C2—C3—C4	121.48 (14)	C21—C22—C23	121.21 (16)
C3—C4—C5	122.80 (15)	C22—C23—C24	121.13 (17)
C6—C5—C10	119.37 (13)	C23—C24—C25	119.63 (17)
C4—C5—C6	121.21 (15)	C24—C25—C26	120.72 (15)
C4—C5—C10	119.40 (14)	C25—C26—C27	120.53 (16)
C5—C6—C7	121.32 (16)	C22—C27—C26	118.51 (15)
C6—C7—C8	119.39 (15)	C18—C27—C26	122.81 (15)
C7—C8—C9	120.57 (14)	C18—C27—C22	118.67 (13)
C8—C9—C10	120.99 (14)	N5—C28—C29	117.98 (13)
C1—C10—C9	122.83 (13)	N5—C28—C33	122.77 (14)
C5—C10—C9	118.36 (13)	C29—C28—C33	119.25 (15)
C1—C10—C5	118.81 (12)	C28—C29—C30	120.34 (13)
N2—C11—C12	118.15 (12)	C30—C29—C34	119.64 (14)
N2—C11—C16	122.33 (13)	C28—C29—C34	120.02 (14)
C12—C11—C16	119.50 (14)	C29—C30—C31	119.69 (15)
C11—C12—C17	119.62 (14)	C30—C31—C32	119.71 (16)
C13—C12—C17	120.29 (14)	C31—C32—C33	121.05 (14)
C11—C12—C13	120.06 (12)	C28—C33—C32	119.96 (15)
C12—C13—C14	119.88 (14)	N6—C34—C29	179.50 (17)
C13—C14—C15	119.98 (16)	C19—C20—H20	119.00
C14—C15—C16	120.98 (14)	C21—C20—H20	119.00
C11—C16—C15	119.60 (14)	C20—C21—H21	119.00
N3—C17—C12	178.63 (17)	C22—C21—H21	119.00
C4—C3—H3	119.00	C22—C23—H23	119.00
C2—C3—H3	119.00	C24—C23—H23	119.00
C5—C4—H4	119.00	C23—C24—H24	120.00
C3—C4—H4	119.00	C25—C24—H24	120.00
C5—C6—H6	119.00	C24—C25—H25	120.00
C7—C6—H6	119.00	C26—C25—H25	120.00
C6—C7—H7	120.00	C25—C26—H26	120.00
C8—C7—H7	120.00	C27—C26—H26	120.00
C9—C8—H8	120.00	C29—C30—H30	120.00
C7—C8—H8	120.00	C31—C30—H30	120.00
C10—C9—H9	119.00	C30—C31—H31	120.00
C8—C9—H9	120.00	C32—C31—H31	120.00
C12—C13—H13	120.00	C31—C32—H32	119.00
C14—C13—H13	120.00	C33—C32—H32	119.00
C13—C14—H14	120.00	C28—C33—H33	120.00
C15—C14—H14	120.00	C32—C33—H33	120.00

Table 5 : Les angles de torsion (°)

C1—N1—N2—C11	-175.64 (12)	C11—C12—C13—C14	-0.5 (2)
N2—N1—C1—C2	1.2 (2)	C17—C12—C13—C14	-178.41 (14)
N2—N1—C1—C10	179.96 (12)	C12—C13—C14—C15	0.0 (2)
N1—N2—C11—C12	175.62 (12)	C13—C14—C15—C16	0.2 (2)
N1—N2—C11—C16	-2.8 (2)	C14—C15—C16—C11	0.1 (2)
N5—N4—C18—C27	179.18 (13)	N4—C18—C19—O2	-0.5 (2)
C18—N4—N5—C28	177.81 (13)	N4—C18—C19—C20	180.00 (15)
N5—N4—C18—C19	-0.5 (2)	C27—C18—C19—O2	179.83 (14)
N4—N5—C28—C29	178.40 (13)	C27—C18—C19—C20	0.3 (2)
N4—N5—C28—C33	-2.4 (2)	N4—C18—C27—C22	-178.20 (13)
C10—C1—C2—O1	177.94 (13)	N4—C18—C27—C26	1.6 (2)
C10—C1—C2—C3	-1.8 (2)	C19—C18—C27—C22	1.5 (2)
N1—C1—C2—O1	-3.3 (2)	C19—C18—C27—C26	-178.72 (14)
N1—C1—C2—C3	176.96 (13)	O2—C19—C20—C21	178.79 (15)
C2—C1—C10—C9	179.57 (13)	C18—C19—C20—C21	-1.7 (2)
N1—C1—C10—C5	-178.85 (12)	C19—C20—C21—C22	1.2 (2)
N1—C1—C10—C9	0.7 (2)	C20—C21—C22—C23	-179.67 (15)
C2—C1—C10—C5	0.0 (2)	C20—C21—C22—C27	0.7 (2)
O1—C2—C3—C4	-177.83 (15)	C21—C22—C23—C24	-179.01 (14)
C1—C2—C3—C4	1.9 (2)	C27—C22—C23—C24	0.6 (2)
C2—C3—C4—C5	-0.2 (2)	C21—C22—C27—C18	-2.0 (2)
C3—C4—C5—C10	-1.8 (2)	C21—C22—C27—C26	178.21 (14)
C3—C4—C5—C6	179.86 (15)	C23—C22—C27—C18	178.35 (14)
C6—C5—C10—C9	0.6 (2)	C23—C22—C27—C26	-1.4 (2)
C4—C5—C10—C1	1.8 (2)	C22—C23—C24—C25	0.7 (2)
C4—C5—C6—C7	178.66 (14)	C23—C24—C25—C26	-1.1 (2)
C10—C5—C6—C7	0.3 (2)	C24—C25—C26—C27	0.3 (2)
C4—C5—C10—C9	-177.84 (13)	C25—C26—C27—C18	-178.79 (14)

C6—C5—C10—C1	-179.82 (13)	C25—C26—C27—C22	1.0 (2)
C5—C6—C7—C8	-0.7 (2)	N5—C28—C29—C30	179.85 (13)
C6—C7—C8—C9	0.3 (2)	N5—C28—C29—C34	0.6 (2)
C7—C8—C9—C10	0.6 (2)	C33—C28—C29—C30	0.7 (2)
C8—C9—C10—C1	179.42 (14)	C33—C28—C29—C34	-178.65 (14)
C8—C9—C10—C5	-1.0 (2)	N5—C28—C33—C32	-179.13 (14)
C16—C11—C12—C13	0.7 (2)	C29—C28—C33—C32	0.0 (2)
C16—C11—C12—C17	178.68 (13)	C28—C29—C30—C31	-0.8 (2)
N2—C11—C12—C17	0.2 (2)	C34—C29—C30—C31	178.51 (14)
N2—C11—C12—C13	-177.75 (13)	C29—C30—C31—C32	0.2 (2)
C12—C11—C16—C15	-0.5 (2)	C30—C31—C32—C33	0.4 (2)
N2—C11—C16—C15	177.89 (13)	C31—C32—C33—C28	-0.6 (2)

Codes de symétrie: (i)  $-x+1, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y-1, -z$ ; (iii)  $x, y, z+1$ .

Annexes III : Composé (E)-1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol

Table 1 : Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.88455 (10)	0.0348 (3)	0.91871 (6)	0.0302 (5)
O22	0.46944 (10)	0.5866 (3)	0.85810 (8)	0.0412 (7)
N12	0.71060 (12)	0.1448 (3)	0.91349 (6)	0.0196 (5)
N13	0.76073 (11)	0.2825 (3)	0.89137 (6)	0.0205 (5)
C2	0.83087 (14)	-0.0922 (4)	0.93640 (8)	0.0221 (6)
C3	0.85443 (15)	-0.3073 (4)	0.95777 (8)	0.0257 (7)
C4	0.79693 (15)	-0.4408 (4)	0.97746 (9)	0.0244 (7)
C5	0.70855 (14)	-0.3830 (4)	0.97893 (7)	0.0214 (6)
C6	0.65146 (16)	-0.5256 (4)	1.00018 (8)	0.0266 (7)
C7	0.56723 (16)	-0.4703 (4)	1.00171 (9)	0.0296 (7)
C8	0.53960 (15)	-0.2689 (4)	0.98130 (9)	0.0279 (7)
C9	0.59476 (15)	-0.1250 (4)	0.95991 (8)	0.0237 (6)
C10	0.68068 (14)	-0.1781 (4)	0.95840 (7)	0.0186 (6)
C11	0.74111 (14)	-0.0333 (4)	0.93559 (8)	0.0199 (6)
C14	0.72637 (14)	0.4698 (4)	0.86804 (8)	0.0183 (6)
C15	0.78104 (13)	0.6187 (4)	0.84599 (8)	0.0214 (6)
C16	0.74934 (15)	0.8061 (4)	0.82347 (8)	0.0228 (7)
C17	0.66327 (14)	0.8496 (4)	0.82345 (8)	0.0224 (6)
C18	0.60908 (13)	0.7014 (4)	0.84491 (8)	0.0191 (6)
C19	0.64032 (13)	0.5082 (4)	0.86734 (8)	0.0195 (6)
C20	0.51564 (14)	0.7373 (4)	0.84465 (8)	0.0251 (6)
C21	0.48199 (16)	0.9589 (5)	0.82685 (10)	0.0382 (9)
O31	0.93956 (10)	0.5296 (3)	0.64568 (7)	0.0307 (5)
O52	0.52562 (10)	1.0856 (3)	0.70523 (8)	0.0406 (6)
N42	0.76561 (11)	0.6405 (3)	0.65143 (7)	0.0201 (5)
N43	0.81623 (11)	0.7766 (3)	0.67337 (6)	0.0214 (5)
C32	0.88584 (14)	0.4026 (4)	0.62827 (8)	0.0229 (6)
C33	0.90840 (15)	0.1882 (4)	0.60672 (8)	0.0254 (7)
C34	0.85114 (15)	0.0550 (4)	0.58701 (8)	0.0258 (7)
C35	0.76317 (15)	0.1131 (4)	0.58568 (8)	0.0213 (6)
C36	0.70485 (16)	-0.0288 (4)	0.56436 (9)	0.0277 (7)
C37	0.62120 (17)	0.0288 (5)	0.56317 (9)	0.0304 (8)
C38	0.59387 (15)	0.2310 (4)	0.58362 (9)	0.0290 (7)
C39	0.64969 (14)	0.3723 (4)	0.60486 (8)	0.0238 (7)
C40	0.73576 (14)	0.3193 (4)	0.60642 (8)	0.0210 (6)
C41	0.79672 (14)	0.4629 (4)	0.62934 (8)	0.0192 (6)
C44	0.78179 (14)	0.9636 (4)	0.69705 (7)	0.0194 (6)
C45	0.83625 (14)	1.1076 (4)	0.72006 (8)	0.0226 (6)
C46	0.80436 (15)	1.2942 (4)	0.74318 (8)	0.0244 (7)
C47	0.71858 (15)	1.3399 (4)	0.74312 (8)	0.0236 (7)
C48	0.66479 (14)	1.1958 (4)	0.71987 (7)	0.0208 (6)
C49	0.69584 (13)	1.0051 (4)	0.69702 (8)	0.0202 (6)
C50	0.57227 (15)	1.2340 (4)	0.71913 (9)	0.0258 (7)
C51	0.53792 (18)	1.4575 (5)	0.73668 (11)	0.0427 (9)
H3	0.91030	-0.35290	0.95780	0.0310*
H4	0.81450	-0.57680	0.99080	0.0290*
H6	0.67010	-0.66030	1.01360	0.0320*
H7	0.52950	-0.56640	1.01620	0.0360*
H8	0.48300	-0.23120	0.98220	0.0330*
H9	0.57510	0.00840	0.94640	0.0280*
H13	0.81390	0.25850	0.89120	0.0250*
H15	0.83840	0.59160	0.84650	0.0260*
H16	0.78540	0.90390	0.80830	0.0270*
H17	0.64240	0.97870	0.80890	0.0270*
H19	0.60400	0.40710	0.88160	0.0230*
H21A	0.42250	0.96430	0.83130	0.0570*

H21B	0.49410	0.96930	0.79580	0.0570*
H21C	0.50780	1.08560	0.84210	0.0570*
H33	0.96420	0.14220	0.60660	0.0300*
H34	0.86870	-0.08090	0.57360	0.0310*
H36	0.72290	-0.16390	0.55080	0.0330*
H37	0.58310	-0.06660	0.54880	0.0370*
H38	0.53740	0.27010	0.58280	0.0350*
H39	0.63040	0.50570	0.61850	0.0290*
H43	0.86940	0.75250	0.67330	0.0260*
H45	0.89360	1.07890	0.71990	0.0270*
H46	0.84050	1.38980	0.75890	0.0290*
H47	0.69750	1.46590	0.75850	0.0280*
H49	0.65960	0.90700	0.68200	0.0240*
H51A	0.47800	1.45710	0.73420	0.0640*
H51B	0.56040	1.58330	0.71980	0.0640*
H51C	0.55350	1.47470	0.76720	0.0640*

Table 2 : Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de  $U_{eq}$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0210 (8)	0.0295 (9)	0.0401 (10)	-0.0016 (7)	-0.0002 (8)	0.0022 (8)
O22	0.0175 (8)	0.0353 (10)	0.0707 (15)	-0.0053 (7)	-0.0001 (9)	0.0051 (10)
N12	0.0225 (9)	0.0152 (8)	0.0211 (9)	-0.0013 (7)	-0.0015 (8)	-0.0018 (7)
N13	0.0177 (9)	0.0172 (8)	0.0266 (10)	-0.0001 (7)	0.0003 (8)	0.0001 (8)
C2	0.0202 (11)	0.0211 (10)	0.0250 (12)	0.0014 (9)	-0.0047 (9)	-0.0037 (10)
C3	0.0225 (11)	0.0243 (11)	0.0304 (13)	0.0067 (9)	-0.0079 (10)	-0.0060 (10)
C4	0.0276 (12)	0.0204 (11)	0.0252 (13)	0.0072 (10)	-0.0093 (10)	-0.0006 (9)
C5	0.0285 (12)	0.0176 (10)	0.0181 (11)	0.0010 (9)	-0.0042 (9)	-0.0027 (9)
C6	0.0331 (13)	0.0217 (11)	0.0251 (12)	0.0008 (10)	-0.0053 (10)	0.0023 (10)
C7	0.0312 (13)	0.0289 (12)	0.0287 (13)	-0.0090 (10)	-0.0001 (10)	0.0058 (11)
C8	0.0211 (10)	0.0292 (11)	0.0333 (13)	-0.0021 (10)	-0.0004 (10)	0.0014 (10)
C9	0.0252 (11)	0.0216 (10)	0.0243 (11)	0.0017 (9)	-0.0004 (9)	-0.0004 (10)
C10	0.0212 (11)	0.0171 (10)	0.0175 (10)	0.0024 (9)	-0.0032 (9)	-0.0044 (9)
C11	0.0223 (10)	0.0162 (10)	0.0212 (11)	0.0022 (8)	-0.0025 (9)	-0.0031 (9)
C14	0.0197 (11)	0.0153 (9)	0.0198 (11)	0.0009 (8)	-0.0024 (9)	-0.0031 (9)
C15	0.0158 (10)	0.0228 (10)	0.0255 (11)	-0.0005 (8)	-0.0010 (9)	-0.0045 (9)
C16	0.0229 (11)	0.0212 (11)	0.0243 (12)	-0.0050 (9)	0.0019 (10)	0.0012 (10)
C17	0.0268 (11)	0.0189 (10)	0.0215 (11)	-0.0013 (9)	-0.0030 (10)	-0.0001 (9)
C18	0.0140 (10)	0.0217 (10)	0.0216 (11)	0.0012 (8)	-0.0016 (9)	-0.0024 (9)
C19	0.0172 (10)	0.0172 (9)	0.0241 (11)	-0.0030 (8)	0.0005 (9)	-0.0024 (8)
C20	0.0178 (10)	0.0304 (11)	0.0272 (12)	-0.0008 (9)	-0.0006 (9)	-0.0027 (11)
C21	0.0233 (12)	0.0479 (16)	0.0433 (17)	0.0109 (12)	0.0039 (11)	0.0118 (13)
O31	0.0209 (8)	0.0282 (8)	0.0431 (11)	0.0002 (7)	0.0030 (8)	-0.0024 (8)
O52	0.0210 (9)	0.0365 (10)	0.0644 (14)	-0.0070 (8)	0.0033 (9)	-0.0079 (10)
N42	0.0232 (9)	0.0151 (8)	0.0221 (9)	0.0016 (7)	0.0019 (8)	0.0022 (8)
N43	0.0192 (9)	0.0184 (8)	0.0266 (10)	0.0016 (7)	0.0022 (8)	0.0012 (8)
C32	0.0222 (10)	0.0210 (10)	0.0254 (12)	0.0023 (9)	0.0037 (9)	0.0052 (9)
C33	0.0216 (11)	0.0241 (11)	0.0305 (13)	0.0067 (9)	0.0057 (10)	0.0021 (10)
C34	0.0317 (12)	0.0191 (10)	0.0265 (12)	0.0074 (10)	0.0090 (10)	0.0012 (9)
C35	0.0244 (12)	0.0182 (10)	0.0212 (11)	0.0021 (9)	0.0062 (9)	0.0021 (10)
C36	0.0375 (14)	0.0197 (11)	0.0258 (12)	-0.0011 (10)	0.0059 (10)	-0.0031 (10)
C37	0.0320 (13)	0.0283 (12)	0.0310 (14)	-0.0043 (11)	0.0030 (11)	-0.0041 (11)
C38	0.0251 (12)	0.0312 (12)	0.0308 (13)	0.0004 (10)	0.0019 (11)	-0.0018 (11)
C39	0.0214 (11)	0.0221 (11)	0.0279 (12)	0.0020 (9)	0.0032 (10)	-0.0042 (10)
C40	0.0257 (12)	0.0167 (10)	0.0207 (11)	0.0021 (9)	0.0045 (9)	0.0019 (9)
C41	0.0195 (10)	0.0167 (10)	0.0213 (12)	0.0024 (8)	0.0041 (9)	0.0040 (9)
C44	0.0219 (10)	0.0169 (9)	0.0194 (11)	0.0009 (8)	0.0040 (9)	0.0023 (9)
C45	0.0174 (10)	0.0245 (10)	0.0260 (12)	-0.0010 (9)	-0.0006 (9)	0.0005 (9)
C46	0.0226 (11)	0.0239 (11)	0.0266 (12)	-0.0047 (9)	-0.0029 (9)	-0.0033 (10)
C47	0.0246 (12)	0.0204 (10)	0.0257 (12)	0.0014 (9)	0.0029 (10)	-0.0033 (10)
C48	0.0216 (11)	0.0207 (10)	0.0200 (11)	-0.0006 (9)	0.0034 (9)	0.0023 (9)
C49	0.0207 (11)	0.0175 (9)	0.0224 (12)	-0.0025 (8)	0.0019 (9)	0.0001 (9)
C50	0.0204 (12)	0.0296 (12)	0.0274 (13)	0.0010 (10)	0.0045 (10)	-0.0001 (11)
C51	0.0296 (13)	0.0503 (16)	0.0483 (19)	0.0136 (13)	-0.0070 (13)	-0.0217 (14)

Table 3 : Les distances interatomiques (Å)

O1—C2	1.250 (3)	C16—H16	0.9300
O22—C20	1.214 (3)	C17—H17	0.9300
O31—C32	1.247 (3)	C19—H19	0.9300
O52—C50	1.214 (3)	C21—H21B	0.9600
N12—C11	1.324 (3)	C21—H21C	0.9600
N12—N13	1.314 (3)	C21—H21A	0.9600
N13—C14	1.407 (3)	C32—C33	1.450 (4)
N13—H13	0.8600	C32—C41	1.466 (3)

N42—N43	1.310 (3)	C33—C34	1.337 (4)
N42—C41	1.325 (3)	C34—C35	1.445 (4)
N43—C44	1.412 (3)	C35—C40	1.420 (4)
N43—H43	0.8600	C35—C36	1.400 (4)
C2—C11	1.474 (3)	C36—C37	1.377 (4)
C2—C3	1.455 (4)	C37—C38	1.397 (4)
C3—C4	1.341 (4)	C38—C39	1.371 (4)
C4—C5	1.451 (4)	C39—C40	1.409 (3)
C5—C10	1.413 (3)	C40—C41	1.456 (3)
C5—C6	1.389 (4)	C44—C45	1.392 (3)
C6—C7	1.383 (4)	C44—C49	1.393 (3)
C7—C8	1.394 (4)	C45—C46	1.386 (4)
C8—C9	1.375 (4)	C46—C47	1.395 (4)
C9—C10	1.407 (3)	C47—C48	1.389 (3)
C10—C11	1.453 (3)	C48—C50	1.494 (4)
C14—C19	1.392 (3)	C48—C49	1.396 (3)
C14—C15	1.397 (3)	C50—C51	1.505 (4)
C15—C16	1.379 (4)	C33—H33	0.9300
C16—C17	1.397 (3)	C34—H34	0.9300
C17—C18	1.382 (3)	C36—H36	0.9300
C18—C19	1.402 (3)	C37—H37	0.9300
C18—C20	1.506 (3)	C38—H38	0.9300
C20—C21	1.494 (4)	C39—H39	0.9300
C3—H3	0.9300	C45—H45	0.9300
C4—H4	0.9300	C46—H46	0.9300
C6—H6	0.9300	C47—H47	0.9300
C7—H7	0.9300	C49—H49	0.9300
C8—H8	0.9300	C51—H51A	0.9600
C9—H9	0.9300	C51—H51B	0.9600
C15—H15	0.9300	C51—H51C	0.9600
O1…N12	2.854 (4)	C41…C46 <sup>vii</sup>	3.575 (5)
O1…N13	2.580 (3)	C41…C44 <sup>vii</sup>	3.555 (4)
O1…C20 <sup>i</sup>	3.336 (4)	C44…C40 <sup>vi</sup>	3.506 (4)
O1…O22 <sup>i</sup>	3.165 (4)	C44…C41 <sup>vi</sup>	3.555 (4)
O1…C8 <sup>ii</sup>	3.398 (4)	C44…C34 <sup>vi</sup>	3.541 (4)
O1…C21 <sup>i</sup>	3.180 (4)	C44…C35 <sup>vi</sup>	3.485 (4)
O22…C15 <sup>iii</sup>	3.256 (4)	C45…C32 <sup>vi</sup>	3.352 (4)
O22…O1 <sup>iii</sup>	3.165 (4)	C45…C41 <sup>vi</sup>	3.486 (5)
O31…N42	2.856 (3)	C45…O52 <sup>iv</sup>	3.256 (4)
O31…N43	2.575 (3)	C46…C41 <sup>vi</sup>	3.575 (5)
O31…C50 <sup>iv</sup>	3.360 (4)	C47…N42 <sup>vi</sup>	3.357 (4)
O31…C51 <sup>iv</sup>	3.165 (5)	C49…C39 <sup>vi</sup>	3.582 (5)
O31…O52 <sup>iv</sup>	3.180 (4)	C49…C35 <sup>vi</sup>	3.584 (5)
O31…C38 <sup>i</sup>	3.393 (4)	C49…C40 <sup>vi</sup>	3.349 (4)
O52…C45 <sup>v</sup>	3.256 (4)	C50…O31 <sup>v</sup>	3.360 (4)
O52…O31 <sup>v</sup>	3.180 (4)	C51…O31 <sup>v</sup>	3.165 (5)
O1…H21A <sup>i</sup>	2.7100	C2…H13	2.4700
O1…H8 <sup>ii</sup>	2.7300	C4…H36 <sup>iii</sup>	2.7500
O1…H13	1.9100	C5…H36 <sup>iii</sup>	2.7400
O22…H19	2.4900	C7…H3 <sup>xiii</sup>	3.0100
O22…H15 <sup>iii</sup>	2.3600	C8…H3 <sup>xiii</sup>	3.1000
O22…H13 <sup>iii</sup>	2.8200	C15…H46 <sup>vii</sup>	3.0900
O31…H43	1.9000	C15…H47 <sup>vii</sup>	3.0900
O31…H38 <sup>iv</sup>	2.7200	C16…H21A <sup>iv</sup>	3.0800
O31…H51A <sup>iv</sup>	2.7400	C16…H47 <sup>vii</sup>	2.9000
O52…H45 <sup>v</sup>	2.3600	C17…H21C	2.8900
O52…H21B	2.8600	C17…H21B	2.9100
O52…H49	2.4800	C17…H47 <sup>vii</sup>	3.0200
O52…H43 <sup>v</sup>	2.8300	C18…H51C <sup>vii</sup>	2.8300
N12…O1	2.854 (4)	C20…H51C <sup>vii</sup>	2.8600
N12…C4 <sup>vi</sup>	3.379 (4)	C21…H17	2.6200
N12…C5 <sup>vi</sup>	3.380 (4)	C32…H43	2.4600
N12…C17 <sup>vii</sup>	3.301 (4)	C34…H6 <sup>xi</sup>	2.7900
N12…C6 <sup>vi</sup>	3.377 (4)	C35…H6 <sup>xi</sup>	2.7600
N12…C16 <sup>vii</sup>	3.411 (4)	C37…H33 <sup>x</sup>	3.0000
N13…C4 <sup>vi</sup>	3.110 (4)	C38…H33 <sup>x</sup>	3.0800
N13…C5 <sup>vi</sup>	3.384 (4)	C45…H16	3.0300
N13…O1	2.580 (3)	C46…H16	3.0200
N13…C16 <sup>vii</sup>	3.448 (4)	C47…H51C	2.8400
N42…C47 <sup>vii</sup>	3.357 (4)	C47…H51B	2.9800
N42…O31	2.856 (3)	C48…H17	2.9900
N42…C36 <sup>vi</sup>	3.397 (4)	C50…H21B	3.0500
N42…C35 <sup>vi</sup>	3.387 (4)	C51…H47	2.6300
N42…C34 <sup>vi</sup>	3.382 (4)	H3…C7 <sup>xiv</sup>	3.0100

N43...C35 <sup>vi</sup>	3.397 (4)	H3...C8 <sup>xiv</sup>	3.1000
N43...O31	2.575 (3)	H4...H6	2.4500
N43...C34 <sup>vi</sup>	3.118 (4)	H6...H4	2.4500
N12...H9	2.5100	H6...C34 <sup>ix</sup>	2.7900
N12...H19	2.4800	H6...C35 <sup>ix</sup>	2.7600
N42...H39	2.5000	H8...O1 <sup>s</sup>	2.7300
N42...H49	2.4700	H9...N12	2.5100
C2...C15 <sup>vii</sup>	3.301 (4)	H13...C2	2.4700
C3...C15 <sup>vii</sup>	3.598 (5)	H13...H15	2.3900
C4...N13 <sup>vii</sup>	3.110 (4)	H13...O22 <sup>i</sup>	2.8200
C4...C14 <sup>vii</sup>	3.528 (5)	H13...O1	1.9100
C4...N12 <sup>vii</sup>	3.379 (4)	H15...H13	2.3900
C4...C36 <sup>viii</sup>	3.550 (5)	H15...O22 <sup>i</sup>	2.3600
C5...N13 <sup>vii</sup>	3.384 (4)	H16...C46	3.0200
C5...N12 <sup>vii</sup>	3.380 (4)	H16...H21A <sup>iv</sup>	2.4200
C5...C36 <sup>viii</sup>	3.577 (5)	H16...C45	3.0300
C5...C14 <sup>vii</sup>	3.466 (4)	H17...C21	2.6200
C5...C19 <sup>vii</sup>	3.596 (4)	H17...C48	2.9900
C6...C35 <sup>ix</sup>	3.595 (5)	H17...H21B	2.4000
C6...N12 <sup>vii</sup>	3.377 (4)	H17...H21C	2.4500
C6...C34 <sup>ix</sup>	3.578 (5)	H19...O22	2.4900
C8...O1 <sup>s</sup>	3.398 (4)	H19...N12	2.4800
C9...C19 <sup>vii</sup>	3.588 (5)	H21A...O1 <sup>iii</sup>	2.7100
C10...C19 <sup>vii</sup>	3.360 (4)	H21A...H16 <sup>v</sup>	2.4200
C10...C14 <sup>vii</sup>	3.486 (4)	H21A...C16 <sup>v</sup>	3.0800
C11...C14 <sup>vii</sup>	3.541 (5)	H21B...C17	2.9100
C11...C16 <sup>vii</sup>	3.513 (5)	H21B...C50	3.0500
C11...C15 <sup>vii</sup>	3.436 (4)	H21B...O52	2.8600
C14...C4 <sup>vi</sup>	3.528 (5)	H21B...H17	2.4000
C14...C5 <sup>vi</sup>	3.466 (4)	H21C...C17	2.8900
C14...C11 <sup>vi</sup>	3.541 (5)	H21C...H17	2.4500
C14...C10 <sup>vi</sup>	3.486 (4)	H33...C37 <sup>ii</sup>	3.0000
C15...C3 <sup>vi</sup>	3.598 (5)	H33...C38 <sup>ii</sup>	3.0800
C15...O22 <sup>i</sup>	3.256 (4)	H34...H36	2.4700
C15...C2 <sup>vi</sup>	3.301 (4)	H36...H34	2.4700
C15...C11 <sup>vi</sup>	3.436 (4)	H36...C4 <sup>xii</sup>	2.7500
C16...N13 <sup>vi</sup>	3.448 (4)	H36...C5 <sup>xiii</sup>	2.7400
C16...C11 <sup>vi</sup>	3.513 (5)	H38...O31 <sup>iii</sup>	2.7200
C16...N12 <sup>vi</sup>	3.411 (4)	H39...N42	2.5000
C17...N12 <sup>vi</sup>	3.301 (4)	H43...O31	1.9000
C19...C5 <sup>vi</sup>	3.596 (4)	H43...C32	2.4600
C19...C10 <sup>vi</sup>	3.360 (4)	H43...H45	2.3900
C19...C9 <sup>vi</sup>	3.588 (5)	H43...O52 <sup>iv</sup>	2.8300
C20...O1 <sup>iii</sup>	3.336 (4)	H45...H43	2.3900
C21...O1 <sup>iii</sup>	3.180 (4)	H45...O52 <sup>iv</sup>	2.3600
C32...C45 <sup>vii</sup>	3.352 (4)	H46...C15 <sup>vi</sup>	3.0900
C34...N42 <sup>vii</sup>	3.382 (4)	H46...H51A <sup>xv</sup>	2.4800
C34...C6 <sup>vi</sup>	3.578 (5)	H47...C15 <sup>vi</sup>	3.0900
C34...N43 <sup>vii</sup>	3.118 (4)	H47...C16 <sup>vi</sup>	2.9000
C34...C44 <sup>vii</sup>	3.541 (4)	H47...C17 <sup>vi</sup>	3.0200
C35...C44 <sup>vii</sup>	3.485 (4)	H47...C51	2.6300
C35...C6 <sup>vi</sup>	3.595 (5)	H47...H51B	2.5700
C35...N43 <sup>vii</sup>	3.397 (4)	H47...H51C	2.3100
C35...N42 <sup>vii</sup>	3.387 (4)	H49...O52	2.4800
C35...C49 <sup>vii</sup>	3.584 (5)	H49...N42	2.4700
C36...N42 <sup>vii</sup>	3.397 (4)	H51A...O31 <sup>v</sup>	2.7400
C36...C5 <sup>vii</sup>	3.577 (5)	H51A...H46 <sup>xvi</sup>	2.4800
C36...C4 <sup>xii</sup>	3.550 (5)	H51B...C47	2.9800
C38...O31 <sup>iii</sup>	3.393 (4)	H51B...H47	2.5700
C39...C49 <sup>vii</sup>	3.582 (5)	H51C...C18 <sup>vi</sup>	2.8300
C40...C49 <sup>vii</sup>	3.349 (4)	H51C...C20 <sup>vi</sup>	2.8600
C40...C44 <sup>vii</sup>	3.506 (4)	H51C...C47	2.8400
C41...C45 <sup>vii</sup>	3.486 (5)	H51C...H47	2.3100

Table 4 : Les angles de liaisons (°)

N13—N12—C11	120.50 (19)	H21A—C21—H21B	110.00
N12—N13—C14	119.17 (18)	C20—C21—H21A	109.00
N12—N13—H13	120.00	C20—C21—H21B	109.00
C14—N13—H13	120.00	C20—C21—H21C	109.00
N43—N42—C41	119.53 (18)	C33—C32—C41	117.1 (2)
N42—N43—C44	118.67 (17)	O31—C32—C41	121.1 (2)
N42—N43—H43	121.00	O31—C32—C33	121.7 (2)
C44—N43—H43	121.00	C32—C33—C34	121.8 (2)
O1—C2—C11	121.5 (2)	C33—C34—C35	122.8 (2)

O1—C2—C3	121.2 (2)	C34—C35—C36	121.5 (2)
C3—C2—C11	117.3 (2)	C34—C35—C40	119.0 (2)
C2—C3—C4	121.1 (2)	C36—C35—C40	119.6 (2)
C3—C4—C5	123.1 (2)	C35—C36—C37	120.9 (2)
C4—C5—C6	121.0 (2)	C36—C37—C38	119.7 (2)
C6—C5—C10	119.9 (2)	C37—C38—C39	120.5 (2)
C4—C5—C10	119.2 (2)	C38—C39—C40	121.3 (2)
C5—C6—C7	121.0 (2)	C35—C40—C39	118.0 (2)
C6—C7—C8	119.2 (2)	C35—C40—C41	119.1 (2)
C7—C8—C9	121.0 (2)	C39—C40—C41	122.9 (2)
C8—C9—C10	120.4 (2)	N42—C41—C32	124.1 (2)
C5—C10—C9	118.5 (2)	C32—C41—C40	120.1 (2)
C5—C10—C11	119.1 (2)	N42—C41—C40	115.7 (2)
C9—C10—C11	122.4 (2)	N43—C44—C49	121.1 (2)
C2—C11—C10	120.2 (2)	C45—C44—C49	120.8 (2)
N12—C11—C2	123.2 (2)	N43—C44—C45	118.1 (2)
N12—C11—C10	116.5 (2)	C44—C45—C46	119.4 (2)
C15—C14—C19	120.7 (2)	C45—C46—C47	120.6 (2)
N13—C14—C19	121.1 (2)	C46—C47—C48	119.5 (2)
N13—C14—C15	118.24 (19)	C49—C48—C50	117.5 (2)
C14—C15—C16	119.6 (2)	C47—C48—C49	120.5 (2)
C15—C16—C17	120.3 (2)	C47—C48—C50	122.0 (2)
C16—C17—C18	120.2 (2)	C44—C49—C48	119.1 (2)
C19—C18—C20	117.8 (2)	C48—C50—C51	118.9 (2)
C17—C18—C20	122.1 (2)	O52—C50—C48	120.4 (2)
C17—C18—C19	120.1 (2)	O52—C50—C51	120.7 (2)
C14—C19—C18	119.1 (2)	C32—C33—H33	119.00
C18—C20—C21	118.5 (2)	C34—C33—H33	119.00
O22—C20—C18	120.0 (2)	C33—C34—H34	119.00
O22—C20—C21	121.5 (2)	C35—C34—H34	119.00
C4—C3—H3	119.00	C35—C36—H36	119.00
C2—C3—H3	120.00	C37—C36—H36	120.00
C3—C4—H4	118.00	C36—C37—H37	120.00
C5—C4—H4	118.00	C38—C37—H37	120.00
C5—C6—H6	120.00	C37—C38—H38	120.00
C7—C6—H6	119.00	C39—C38—H38	120.00
C6—C7—H7	120.00	C38—C39—H39	119.00
C8—C7—H7	120.00	C40—C39—H39	119.00
C9—C8—H8	120.00	C44—C45—H45	120.00
C7—C8—H8	119.00	C46—C45—H45	120.00
C8—C9—H9	120.00	C45—C46—H46	120.00
C10—C9—H9	120.00	C47—C46—H46	120.00
C16—C15—H15	120.00	C46—C47—H47	120.00
C14—C15—H15	120.00	C48—C47—H47	120.00
C17—C16—H16	120.00	C44—C49—H49	120.00
C15—C16—H16	120.00	C48—C49—H49	120.00
C18—C17—H17	120.00	C50—C51—H51A	109.00
C16—C17—H17	120.00	C50—C51—H51B	109.00
C14—C19—H19	120.00	C50—C51—H51C	109.00
C18—C19—H19	120.00	H51A—C51—H51B	109.00
H21A—C21—H21C	109.00	H51A—C51—H51C	109.00
H21B—C21—H21C	109.00	H51B—C51—H51C	109.00

Table 5 : Les angles de torsion (°)

C11—N12—N13—C14	179.7 (2)	C19—C18—C20—C21	171.1 (2)
N13—N12—C11—C2	-1.2 (3)	C17—C18—C19—C14	0.7 (4)
N13—N12—C11—C10	-178.94 (19)	C20—C18—C19—C14	179.8 (2)
N12—N13—C14—C15	177.8 (2)	C17—C18—C20—O22	169.1 (2)
N12—N13—C14—C19	-1.3 (3)	C17—C18—C20—C21	-9.9 (4)
C41—N42—N43—C44	-179.4 (2)	O31—C32—C33—C34	-178.2 (2)
N43—N42—C41—C32	1.3 (3)	C41—C32—C33—C34	2.7 (3)
N43—N42—C41—C40	179.2 (2)	O31—C32—C41—N42	-6.0 (4)
N42—N43—C44—C45	-179.7 (2)	O31—C32—C41—C40	176.2 (2)
N42—N43—C44—C49	-0.5 (3)	C33—C32—C41—N42	173.1 (2)
C3—C2—C11—C10	4.6 (3)	C33—C32—C41—C40	-4.7 (3)
O1—C2—C11—N12	5.5 (4)	C32—C33—C34—C35	-0.1 (4)
O1—C2—C3—C4	178.7 (2)	C33—C34—C35—C36	179.3 (2)
C11—C2—C3—C4	-2.7 (4)	C33—C34—C35—C40	-0.5 (4)
O1—C2—C11—C10	-176.8 (2)	C34—C35—C36—C37	-179.8 (2)
C3—C2—C11—N12	-173.1 (2)	C40—C35—C36—C37	0.1 (4)
C2—C3—C4—C5	0.1 (4)	C34—C35—C40—C39	-179.8 (2)
C3—C4—C5—C6	-179.3 (2)	C34—C35—C40—C41	-1.5 (3)
C3—C4—C5—C10	0.7 (4)	C36—C35—C40—C39	0.4 (3)
C4—C5—C10—C11	1.3 (3)	C36—C35—C40—C41	178.7 (2)

C4—C5—C6—C7	179.8 (2)	C35—C36—C37—C38	-0.2 (4)
C6—C5—C10—C9	-0.4 (3)	C36—C37—C38—C39	0.0 (4)
C6—C5—C10—C11	-178.8 (2)	C37—C38—C39—C40	0.5 (4)
C10—C5—C6—C7	-0.1 (3)	C38—C39—C40—C35	-0.7 (4)
C4—C5—C10—C9	179.7 (2)	C38—C39—C40—C41	-178.9 (2)
C5—C6—C7—C8	0.4 (4)	C35—C40—C41—N42	-173.8 (2)
C6—C7—C8—C9	-0.2 (4)	C35—C40—C41—C32	4.2 (3)
C7—C8—C9—C10	-0.3 (4)	C39—C40—C41—N42	4.4 (3)
C8—C9—C10—C5	0.6 (3)	C39—C40—C41—C32	-177.7 (2)
C8—C9—C10—C11	179.0 (2)	N43—C44—C45—C46	179.2 (2)
C5—C10—C11—C2	-3.9 (3)	C49—C44—C45—C46	0.0 (3)
C9—C10—C11—N12	-4.5 (3)	N43—C44—C49—C48	-178.2 (2)
C5—C10—C11—N12	173.9 (2)	C45—C44—C49—C48	1.0 (3)
C9—C10—C11—C2	177.7 (2)	C44—C45—C46—C47	-0.7 (4)
N13—C14—C15—C16	-178.9 (2)	C45—C46—C47—C48	0.4 (4)
C19—C14—C15—C16	0.3 (4)	C46—C47—C48—C49	0.6 (3)
C15—C14—C19—C18	-1.3 (4)	C46—C47—C48—C50	179.1 (2)
N13—C14—C19—C18	177.9 (2)	C47—C48—C49—C44	-1.3 (3)
C14—C15—C16—C17	1.3 (4)	C50—C48—C49—C44	-179.9 (2)
C15—C16—C17—C18	-1.9 (4)	C47—C48—C50—O52	-167.2 (3)
C16—C17—C18—C19	0.9 (4)	C47—C48—C50—C51	11.7 (4)
C16—C17—C18—C20	-178.2 (2)	C49—C48—C50—O52	11.3 (4)
C19—C18—C20—O22	-10.0 (4)	C49—C48—C50—C51	-169.8 (2)

Codes de symétrie: (i)  $x+1/2, -y+1, z$ ; (ii)  $x+1/2, -y, z$ ; (iii)  $x-1/2, -y+1, z$ ; (iv)  $x+1/2, -y+2, z$ ; (v)  $x-1/2, -y+2, z$ ; (vi)  $x, y+1, z$ ; (vii)  $x, y-1, z$ ; (viii)  $-x+3/2, y, z+1/2$ ; (ix)  $-x+3/2, y-1, z+1/2$ ; (x)  $x-1/2, -y, z$ ; (xi)  $-x+3/2, y+1, z-1/2$ ; (xii)  $-x+3/2, y, z-1/2$ ; (xiii)  $x-1/2, -y-1, z$ ; (xiv)  $x+1/2, -y-1, z$ ; (xv)  $x+1/2, -y+3, z$ ; (xvi)  $x-1/2, -y+3, z$ .

#### Annexes IV : Composé (E)-1-(5-tertbutyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol

Table 1 : Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.77215 (13)	0.75000	0.56321 (10)	0.0270 (4)
O2	0.31274 (13)	0.75000	0.19510 (10)	0.0277 (4)
N1	0.48377 (15)	0.75000	0.39638 (11)	0.0180 (4)
N2	0.60014 (15)	0.75000	0.37081 (11)	0.0194 (4)
C1	0.50711 (18)	0.75000	0.50553 (13)	0.0164 (4)
C2	0.64717 (17)	0.75000	0.58490 (14)	0.0195 (4)
C3	0.66094 (19)	0.75000	0.69373 (14)	0.0242 (5)
C4	0.53890 (19)	0.75000	0.72205 (14)	0.0240 (5)
C5	0.39521 (18)	0.75000	0.64529 (14)	0.0191 (5)
C6	0.37768 (17)	0.75000	0.53520 (13)	0.0172 (4)
C7	0.23305 (19)	0.75000	0.46054 (15)	0.0258 (5)
C8	0.1138 (2)	0.75000	0.49354 (16)	0.0326 (6)
C9	0.1312 (2)	0.75000	0.60179 (16)	0.0300 (6)
C10	0.2695 (2)	0.75000	0.67614 (15)	0.0246 (5)
C11	0.57989 (18)	0.75000	0.26191 (13)	0.0190 (4)
C12	0.44281 (18)	0.75000	0.17815 (14)	0.0209 (5)
C13	0.44203 (19)	0.75000	0.07401 (14)	0.0259 (5)
C14	0.5727 (2)	0.75000	0.05311 (14)	0.0254 (5)
C15	0.71035 (18)	0.75000	0.13444 (13)	0.0195 (5)
C16	0.70929 (18)	0.75000	0.23809 (14)	0.0203 (5)
C17	0.85759 (19)	0.75000	0.11508 (14)	0.0220 (5)
C18	0.94634 (15)	0.5609 (2)	0.16604 (12)	0.0300 (4)
C19	0.8368 (2)	0.75000	-0.00394 (16)	0.0327 (6)
H1	0.75270	0.75000	0.49850	0.0410*
H2	0.32790	0.75000	0.25930	0.0420*
H3	0.75380	0.75000	0.74610	0.0290*
H4	0.55030	0.75000	0.79390	0.0290*
H7	0.21840	0.75000	0.38810	0.0310*
H8	0.01970	0.75000	0.44290	0.0390*
H9	0.04930	0.75000	0.62290	0.0360*
H10	0.28130	0.75000	0.74810	0.0300*
H13	0.35290	0.75000	0.01770	0.0310*
H14	0.56850	0.75000	-0.01730	0.0310*
H16	0.79880	0.75000	0.29410	0.0240*
H18A	0.89250	0.44160	0.13420	0.0360*
H18B	0.96370	0.56020	0.24120	0.0360*
H18C	1.03870	0.56280	0.15450	0.0360*
H19A	0.78450	0.63120	-0.03610	0.0390*
H19B	0.93110	0.75000	-0.01250	0.0390*

Table 2 : Les paramètres de vibrations dans l'expression de calcul de  $U_{eq}$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0180 (6)	0.0410 (8)	0.0236 (6)	0.0000	0.0091 (5)	0.0000
O2	0.0191 (6)	0.0418 (8)	0.0233 (6)	0.0000	0.0088 (5)	0.0000
N1	0.0201 (6)	0.0172 (7)	0.0188 (7)	0.0000	0.0096 (5)	0.0000
N2	0.0208 (6)	0.0220 (7)	0.0178 (7)	0.0000	0.0096 (5)	0.0000
C1	0.0192 (7)	0.0150 (7)	0.0162 (7)	0.0000	0.0078 (6)	0.0000
C2	0.0174 (7)	0.0202 (8)	0.0219 (8)	0.0000	0.0082 (6)	0.0000
C3	0.0207 (8)	0.0303 (10)	0.0193 (8)	0.0000	0.0040 (6)	0.0000
C4	0.0272 (8)	0.0282 (10)	0.0169 (8)	0.0000	0.0080 (7)	0.0000
C5	0.0224 (8)	0.0173 (8)	0.0198 (8)	0.0000	0.0100 (6)	0.0000
C6	0.0201 (7)	0.0146 (8)	0.0185 (8)	0.0000	0.0086 (6)	0.0000
C7	0.0208 (8)	0.0371 (11)	0.0194 (8)	0.0000	0.0070 (7)	0.0000
C8	0.0188 (8)	0.0494 (13)	0.0298 (10)	0.0000	0.0085 (7)	0.0000
C9	0.0238 (8)	0.0384 (11)	0.0331 (10)	0.0000	0.0165 (8)	0.0000
C10	0.0298 (9)	0.0260 (9)	0.0232 (9)	0.0000	0.0159 (7)	0.0000
C11	0.0212 (7)	0.0197 (8)	0.0177 (8)	0.0000	0.0087 (6)	0.0000
C12	0.0191 (7)	0.0217 (9)	0.0233 (8)	0.0000	0.0093 (6)	0.0000
C13	0.0213 (8)	0.0357 (11)	0.0187 (8)	0.0000	0.0044 (6)	0.0000
C14	0.0296 (9)	0.0324 (10)	0.0160 (8)	0.0000	0.0102 (7)	0.0000
C15	0.0232 (8)	0.0183 (8)	0.0204 (8)	0.0000	0.0117 (7)	0.0000
C16	0.0196 (7)	0.0238 (9)	0.0193 (8)	0.0000	0.0089 (6)	0.0000
C17	0.0248 (8)	0.0242 (9)	0.0218 (8)	0.0000	0.0142 (7)	0.0000
C18	0.0306 (6)	0.0293 (7)	0.0356 (7)	0.0053 (6)	0.0185 (5)	0.0029 (6)
C19	0.0347 (10)	0.0448 (13)	0.0256 (9)	0.0000	0.0194 (8)	0.0000

Table 3 : Les distances interatomiques (Å)

O1—C2	1.340 (2)	C14—C15	1.400 (3)
O2—C12	1.357 (3)	C15—C17	1.537 (3)
O1—H1	0.8200	C15—C16	1.391 (3)
O2—H2	0.8200	C17—C18 <sup>i</sup>	1.536 (2)
N1—C1	1.399 (2)	C17—C18	1.536 (2)
N1—N2	1.288 (2)	C17—C19	1.535 (3)
N2—C11	1.402 (2)	C3—H3	0.9300
C1—C6	1.441 (3)	C4—H4	0.9300
C1—C2	1.405 (3)	C7—H7	0.9300
C2—C3	1.416 (3)	C8—H8	0.9300
C3—C4	1.362 (3)	C9—H9	0.9300
C4—C5	1.416 (3)	C10—H10	0.9300
C5—C6	1.424 (3)	C13—H13	0.9300
C5—C10	1.416 (3)	C14—H14	0.9300
C6—C7	1.413 (3)	C16—H16	0.9300
C7—C8	1.373 (3)	C18—H18A	0.9600
C8—C9	1.400 (3)	C18—H18B	0.9600
C9—C10	1.366 (3)	C18—H18C	0.9600
C11—C12	1.411 (3)	C19—H19A	0.9500
C11—C16	1.397 (3)	C19—H19B	0.9600
C12—C13	1.391 (3)	C19—H19A <sup>i</sup>	0.9500
C13—C14	1.389 (3)		
O1...N1	2.913 (3)	C11...C4 <sup>iii</sup>	3.529 (3)
O1...N2	2.538 (3)	C11...C4 <sup>iv</sup>	3.529 (3)
O1...C9 <sup>ii</sup>	3.338 (4)	C11...C4 <sup>v</sup>	3.529 (3)
O1...C7 <sup>iii</sup>	3.317 (3)	C11...C5 <sup>iv</sup>	3.508 (3)
O1...C7 <sup>iv</sup>	3.317 (3)	C11...C5 <sup>v</sup>	3.508 (3)
O1...C7 <sup>v</sup>	3.317 (3)	C11...C10 <sup>iv</sup>	3.591 (3)
O1...C7 <sup>vi</sup>	3.317 (3)	C11...C10 <sup>v</sup>	3.591 (3)
O1...C9 <sup>vii</sup>	3.338 (4)	C11...C5 <sup>vi</sup>	3.508 (3)
O2...N1	2.630 (3)	C11...C4 <sup>vi</sup>	3.529 (3)
O2...N2	2.960 (3)	C11...C5 <sup>iii</sup>	3.508 (3)
O1...H9 <sup>vii</sup>	2.5200	C11...C10 <sup>iii</sup>	3.591 (3)
O1...H9 <sup>ii</sup>	2.5200	C11...C10 <sup>vi</sup>	3.591 (3)
O2...H18C <sup>viii</sup>	2.8100	C12...C4 <sup>iii</sup>	3.544 (3)
O2...H18C <sup>ix</sup>	2.8100	C12...C4 <sup>iv</sup>	3.544 (3)
N1...O1	2.913 (3)	C12...C4 <sup>v</sup>	3.544 (3)
N1...O2	2.630 (3)	C12...C4 <sup>vi</sup>	3.544 (3)
N2...C5 <sup>iv</sup>	3.311 (3)	C16...C10 <sup>iii</sup>	3.480 (3)
N2...C5 <sup>v</sup>	3.311 (3)	C16...C10 <sup>iv</sup>	3.480 (3)
N2...C5 <sup>iii</sup>	3.311 (3)	C16...C10 <sup>v</sup>	3.480 (3)
N2...O1	2.538 (3)	C16...C10 <sup>vi</sup>	3.480 (3)
N2...O2	2.960 (3)	C11...H1	3.0300
N2...C5 <sup>vi</sup>	3.311 (3)	C14...H19A <sup>i</sup>	2.8200

N1...H2	1.9300	C14...H19A	2.8200
N1...H7	2.5400	C16...H18B	2.7500
N1...H1	2.4900	C16...H18B <sup>i</sup>	2.7500
N2...H1	1.8300	C18...H16	2.8700
N2...H2	2.5400	C19...H14	2.5500
C1...C1 <sup>iv</sup>	3.307 (3)	H1...N1	2.4900
C1...C1 <sup>v</sup>	3.307 (3)	H1...N2	1.8300
C1...C6 <sup>iv</sup>	3.588 (3)	H1...C11	3.0300
C1...C6 <sup>v</sup>	3.588 (3)	H2...N1	1.9300
C1...C1 <sup>iii</sup>	3.307 (3)	H2...N2	2.5400
C1...C1 <sup>vi</sup>	3.307 (3)	H2...H7	2.3200
C1...C6 <sup>iii</sup>	3.588 (3)	H4...H10	2.4600
C1...C6 <sup>vi</sup>	3.588 (3)	H4...H14 <sup>x</sup>	2.4700
C4...C11 <sup>iv</sup>	3.529 (3)	H4...H14 <sup>xi</sup>	2.4700
C4...C11 <sup>v</sup>	3.529 (3)	H7...N1	2.5400
C4...C12 <sup>iv</sup>	3.544 (3)	H7...H2	2.3200
C4...C12 <sup>v</sup>	3.544 (3)	H8...H16 <sup>viii</sup>	2.3700
C4...C11 <sup>iii</sup>	3.529 (3)	H8...H16 <sup>ix</sup>	2.3700
C4...C11 <sup>vi</sup>	3.529 (3)	H9...O1 <sup>viii</sup>	2.5200
C4...C12 <sup>iii</sup>	3.544 (3)	H9...O1 <sup>ix</sup>	2.5200
C4...C12 <sup>vi</sup>	3.544 (3)	H10...H4	2.4600
C5...N2 <sup>iv</sup>	3.311 (3)	H14...C19	2.5500
C5...N2 <sup>v</sup>	3.311 (3)	H14...H4 <sup>xii</sup>	2.4700
C5...C11 <sup>iv</sup>	3.508 (3)	H14...H19A	2.3300
C5...C11 <sup>v</sup>	3.508 (3)	H14...H4 <sup>xiii</sup>	2.4700
C5...N2 <sup>iii</sup>	3.311 (3)	H14...H19A <sup>i</sup>	2.3300
C5...N2 <sup>vi</sup>	3.311 (3)	H16...C18	2.8700
C5...C11 <sup>iii</sup>	3.508 (3)	H16...H8 <sup>ii</sup>	2.3700
C5...C11 <sup>vi</sup>	3.508 (3)	H16...H18B	2.3300
C6...C1 <sup>iv</sup>	3.588 (3)	H16...C18 <sup>i</sup>	2.8700
C6...C1 <sup>v</sup>	3.588 (3)	H16...H8 <sup>vii</sup>	2.3700
C6...C1 <sup>iii</sup>	3.588 (3)	H16...H18B <sup>i</sup>	2.3300
C6...C1 <sup>vi</sup>	3.588 (3)	H18A...H19A	2.4900
C7...O1 <sup>iv</sup>	3.317 (3)	H18A...H18A <sup>xiv</sup>	2.5300
C7...O1 <sup>v</sup>	3.317 (3)	H18B...C16	2.7500
C7...O1 <sup>iii</sup>	3.317 (3)	H18B...H16	2.3300
C7...O1 <sup>vi</sup>	3.317 (3)	H18B...H18B <sup>i</sup>	2.5100
C9...O1 <sup>viii</sup>	3.338 (4)	H18C...O2 <sup>ii</sup>	2.8100
C9...O1 <sup>ix</sup>	3.338 (4)	H18C...H19B	2.4500
C10...C11 <sup>iv</sup>	3.591 (3)	H18C...O2 <sup>vii</sup>	2.8100
C10...C11 <sup>v</sup>	3.591 (3)	H18C...H18C <sup>i</sup>	2.4700
C10...C16 <sup>iv</sup>	3.480 (3)	H19A...C14	2.8200
C10...C16 <sup>v</sup>	3.480 (3)	H19A...H14	2.3300
C10...C11 <sup>iii</sup>	3.591 (3)	H19A...H18A	2.4900
C10...C11 <sup>vi</sup>	3.591 (3)	H19B...H18C	2.4500
C10...C16 <sup>iii</sup>	3.480 (3)	H19B...H18C <sup>i</sup>	2.4500
C10...C16 <sup>vi</sup>	3.480 (3)		

Table 4 : Les angles de liaisons (°)

C2—O1—H1	110.00	C15—C17—C18 <sup>i</sup>	109.60 (10)
C12—O2—H2	110.00	C18—C17—C18 <sup>i</sup>	108.81 (14)
N2—N1—C1	115.96 (14)	C18 <sup>i</sup> —C17—C19	108.24 (11)
N1—N2—C11	117.14 (14)	C18—C17—C19	108.24 (11)
N1—C1—C6	116.50 (15)	C15—C17—C18	109.60 (10)
N1—C1—C2	123.67 (16)	C2—C3—H3	120.00
C2—C1—C6	119.84 (15)	C4—C3—H3	120.00
O1—C2—C3	116.90 (16)	C3—C4—H4	119.00
O1—C2—C1	123.09 (16)	C5—C4—H4	119.00
C1—C2—C3	120.01 (16)	C6—C7—H7	120.00
C2—C3—C4	120.31 (17)	C8—C7—H7	120.00
C3—C4—C5	121.97 (16)	C7—C8—H8	119.00
C4—C5—C10	121.23 (16)	C9—C8—H8	119.00
C6—C5—C10	119.70 (16)	C8—C9—H9	120.00
C4—C5—C6	119.07 (16)	C10—C9—H9	120.00
C5—C6—C7	117.77 (16)	C5—C10—H10	119.00
C1—C6—C5	118.80 (15)	C9—C10—H10	120.00
C1—C6—C7	123.43 (15)	C12—C13—H13	120.00
C6—C7—C8	120.85 (17)	C14—C13—H13	120.00
C7—C8—C9	121.32 (19)	C13—C14—H14	119.00
C8—C9—C10	119.38 (19)	C15—C14—H14	119.00
C5—C10—C9	120.99 (18)	C11—C16—H16	119.00
C12—C11—C16	119.46 (16)	C15—C16—H16	118.00
N2—C11—C12	125.48 (16)	C17—C18—H18A	110.00
N2—C11—C16	115.06 (15)	C17—C18—H18B	110.00

C11—C12—C13	118.22 (17)	C17—C18—H18C	109.00
O2—C12—C13	118.99 (16)	H18A—C18—H18B	109.00
O2—C12—C11	122.79 (16)	H18A—C18—H18C	109.00
C12—C13—C14	120.85 (17)	H18B—C18—H18C	109.00
C13—C14—C15	122.27 (16)	C17—C19—H19A	109.00
C16—C15—C17	119.75 (15)	C17—C19—H19B	110.00
C14—C15—C16	116.19 (17)	C17—C19—H19A <sup>i</sup>	109.00
C14—C15—C17	124.06 (15)	H19A—C19—H19B	109.00
C11—C16—C15	123.01 (16)	H19A—C19—H19A <sup>i</sup>	111.00
C15—C17—C19	112.28 (15)	H19A <sup>i</sup> —C19—H19B	109.00

Table 5 : Les angles de torsion (°)

C1—N1—N2—C11	180.000 (10)	C6—C5—C10—C9	0.000 (10)
N2—N1—C1—C2	0.000 (10)	C1—C6—C7—C8	180.000 (10)
N2—N1—C1—C6	180.000 (10)	C5—C6—C7—C8	0.000 (10)
N1—N2—C11—C12	0.000 (10)	C6—C7—C8—C9	0.000 (10)
N1—N2—C11—C16	180.000 (10)	C7—C8—C9—C10	0.000 (10)
N1—C1—C2—O1	0.000 (10)	C8—C9—C10—C5	0.000 (10)
N1—C1—C2—C3	180.000 (10)	N2—C11—C12—O2	0.000 (10)
C6—C1—C2—O1	180.000 (10)	N2—C11—C12—C13	180.000 (10)
C6—C1—C2—C3	0.000 (10)	C16—C11—C12—O2	180.000 (10)
N1—C1—C6—C5	180.000 (10)	C16—C11—C12—C13	0.000 (10)
N1—C1—C6—C7	0.000 (10)	N2—C11—C16—C15	180.000 (10)
C2—C1—C6—C5	0.000 (10)	C12—C11—C16—C15	0.000 (10)
C2—C1—C6—C7	180.000 (10)	O2—C12—C13—C14	180.000 (10)
O1—C2—C3—C4	180.000 (10)	C11—C12—C13—C14	0.000 (10)
C1—C2—C3—C4	0.000 (10)	C12—C13—C14—C15	0.000 (10)
C2—C3—C4—C5	0.000 (10)	C13—C14—C15—C16	0.000 (10)
C3—C4—C5—C6	0.000 (10)	C13—C14—C15—C17	180.000 (10)
C3—C4—C5—C10	180.000 (10)	C14—C15—C16—C11	0.000 (10)
C4—C5—C6—C1	0.000 (10)	C17—C15—C16—C11	180.000 (10)
C4—C5—C6—C7	180.000 (10)	C14—C15—C17—C18	-120.32 (10)
C10—C5—C6—C1	180.000 (10)	C14—C15—C17—C19	0.000 (10)
C10—C5—C6—C7	0.000 (10)	C16—C15—C17—C18	59.68 (10)
C4—C5—C10—C9	180.000 (10)	C16—C15—C17—C19	180.000 (10)

Codes de symétrie: (i)  $x, -y+3/2, z$ ; (ii)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iv)  $-x+1, y-1/2, -z+1$ ; (v)  $-x+1, y+1/2, -z+1$ ; (vi)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (vii)  $x+1, -y+3/2, z$ ; (viii)  $x-1, y, z$ ; (ix)  $x-1, -y+3/2, z$ ; (x)  $x, y, z+1$ ; (xi)  $x, -y+3/2, z+1$ ; (xii)  $x, y, z-1$ ; (xiii)  $x, -y+3/2, z-1$ ; (xiv)  $x, -y+1/2, z$ .

# Résumé

L'objet principal de cette thèse repose sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés azoïques. L'étude structurale et la caractérisation physico-chimique de ces composés a été réalisée en utilisant plusieurs techniques telles que : l'Infra Rouge, la résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ) du proton (RMN $^1\text{H}$ ), l'analyse élémentaire et l'étude structurale par diffraction des rayons X par les monocristaux.

La voie de synthèse par la méthode classique de la diazotation d'une amine primaire suivi d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol nous a permis d'obtenir quatre nouveaux composés azoïques.

Le (E)-1-(2-phenylazo)-2-naphtol a été obtenu par la diazotation de l'aniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol. Ce produit cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique avec un volume de  $1235.80 (18) \text{ \AA}^3$ . Les paramètres de maille sont :

$$a = 13.0800 (12) \text{ \AA}, b = 13.5170 (13) \text{ \AA}, c = 7.0080 (4) \text{ \AA}, \beta = 94.140 (6)^\circ$$

Le (E)-1-(2-cyanophenylazo)-2-naphtol a été obtenu par la diazotation du 2-cyanoaniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P-1$  du système triclinique, avec un volume de  $1312.92 (11) \text{ \AA}^3$  et les paramètres de maille :

$$a = 7.1296 (3) \text{ \AA}, b = 12.9532 (7) \text{ \AA}, c = 15.6181 (8) \text{ \AA}.$$

$$\alpha = 111.562 (2)^\circ, \beta = 90.536 (2)^\circ, \gamma = 100.779 (2)^\circ.$$

Le (E)-1-(3-acetylphenylazo)-2-naphtol a été obtenu par la diazotation du 3-acetylaniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol. Ce produit cristallise dans le groupe d'espace  $Pca2_1$  du système orthorhombique avec un volume de  $2798 (3) \text{ \AA}^3$ . Les paramètres de maille sont :

$$a = 15.965 (5) \text{ \AA}, b = 5.807 (5) \text{ \AA}, c = 30.185 (5) \text{ \AA}.$$

Le (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphtol a été obtenu par la diazotation de 5-tert-butyl-2-hydroxyaniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/m$  du système monoclinique, avec un volume de  $804.3 (8) \text{ \AA}^3$  et les paramètres de maille :

$$a = 9.696 (5) \text{ \AA}, b = 6.606 (5) \text{ \AA}, c = 13.385 (5) \text{ \AA}, \beta = 110.249 (5)^\circ.$$

Mots-Clés : Synthèse, Colorants azoïques, Azonaphtol, Diazotation, Copulation, chromophores, DRX.

# Abstract

This thesis deals with synthesis and characterization of new azo compounds. The structural studies and physico-chemical characterizations of these compounds was carried out using several techniques such as: IR, nuclear magnetic resonance of carbon (NMR<sup>13</sup>C), nuclear magnetic resonance of proton (NMR<sup>1</sup>H), elemental analysis and structural study by X-ray single-crystal diffraction techniques.

The synthesis by the conventional method of diazotizing a primary amine followed by the coupling of the  $\beta$ -naphthol led us to obtain four novel azo compounds.

The (E)-1-(2-phenylazo)-2-naphthol was obtained by diazotation of aniline followed by copulation with  $\beta$ -naphthol, this compound crystallizes in the Monoclinic space group  $P2_1/c$ , with the volume of 1235.80 (18) Å<sup>3</sup> and unit cell parameters:

$$a = 13.0800 (12) \text{ \AA}, b = 13.5170 (13) \text{ \AA}, c = 7.0080 (4) \text{ \AA}. \beta = 94.140 (6)^\circ$$

The (E)-1-(2-cyanophenylazo)-2-naphthol was obtained by diazotation of 2-cyanoaniline followed by copulation with  $\beta$ -naphthol, this compound crystallizes in the Triclinic space group P-1, with the volume of 1312.92 (11) Å<sup>3</sup> and unit cell parameters:

$$a = 7.1296 (3) \text{ \AA}, b = 12.9532 (7) \text{ \AA}, c = 15.6181 (8) \text{ \AA}.$$

$$\alpha = 111.562 (2)^\circ, \beta = 90.536 (2)^\circ, \gamma = 100.779 (2)^\circ.$$

The (E)-1-(3-acetyl)-2-naphthol was obtained by diazotation of 3-cyanoaniline followed by copulation with  $\beta$ -naphthol, this compound crystallizes in the Orthorhombic space group  $Pca2_1$ , with the volume of 2798 (3) Å<sup>3</sup> and unit cell parameters:

$$a = 15.965 (5) \text{ \AA}, b = 5.807 (5) \text{ \AA}, c = 30.185 (5) \text{ \AA}.$$

The (E)-1-(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylazo)-2-naphthol was obtained by diazotation of 5-tert-butyl-2-hydroxyaniline followed by copulation with  $\beta$ -naphthol, this compound crystallizes in the Monoclinic space group  $P2_1/m$ , with the volume of 804.3 (8) Å<sup>3</sup> and unit cell parameters :

$$a = 9.696 (5) \text{ \AA}, b = 6.606 (5) \text{ \AA}, c = 13.385 (5) \text{ \AA}, \beta = 110.249 (5)^\circ.$$

**Key words:** Synthesis, Azo dyes, Azonaphthol, Diazotation, Coupling, Chromophore, XRay diffraction.

## ملخص

الهدف الأساسي لهذه الأطروحة مبني على تحضير و وصف مركبات الأزويك الجديدة. إستعملنا عدة تقنيات لدراسة بنية هذه المركبات و خصائصها منها: مطياف الأشعة تحت الحمراء، الرنين المغناطيسي النووي (RMN) للكربون، للبروتون، التحليل الأساسي و جهاز حيود الأشعة السينية (RX)

طريقة تحضير هذه المركبات يعتمد على الطريقة الجد مستعملة و هي diazotaion لأمين أولي متبوعة ب copulation بال-2-نافتول قادتنا الى الحصول على أربع مركبات جديدة.

المركب 1-(2- فينيل أزو)-2-نافتول الذي يتم اصطناعه ابتداء من الأنيلين متبوعا بال 2-نافتول، المركب يتبلور في المجموعة الفضائية  $P2_1/c$  للنظام البلوري المونوكلينيك بحجم مقرب  $1235.80 (18) \text{ \AA}^3$  و أبعاد الخلية التالية :

$a = 13.0800 (12) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.5170 (13) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.0080 (4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.140 (6)^\circ$   
المركب 1-(2-سيانو فينيل أزو)-2-نافتول الذي يتم اصطناعه ابتداء من 2-سيانوأنيلين متبوعا بال 2-نافتول، المركب يتبلور في المجموعة الفضائية  $P-1$  للنظام البلوري التريكلينيك بحجم مقرب  $1312.92 (11) \text{ \AA}^3$  و أبعاد الخلية التالية :

$a = 7.1296 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.9532 (7) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.6181 (8) \text{ \AA}$ .  
 $\alpha = 111.562 (2)^\circ$ ,  $\beta = 90.536 (2)^\circ$ ,  $\gamma = 100.779 (2)^\circ$ .

المركب 1-(3-اسيتيل فينيل أزو)-2-نافتول الذي يتم اصطناعه ابتداء من 3-اسيتيلوأنيلين متبوعا بال 2-نافتول، المركب يتبلور في المجموعة الفضائية  $Pca2_1$  للنظام البلوري الأظوغمبيك بحجم مقرب  $2798 (3) \text{ \AA}^3$  و أبعاد الخلية التالية :

$a = 15.965 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.807 (5) \text{ \AA}$ ,  $c = 30.185 (5) \text{ \AA}$ .

المركب 1-(2-ترسيوبوتيل-2-هيدروكسي فينيل أزو)-2-نافتول الذي يتم اصطناعه ابتداء من 2-ترسيو-بوتيل-2-هيدروكسي أنيلين متبوعا بال 2-نافتول، المركب يتبلور في المجموعة الفضائية  $P2_1/m$  للنظام البلوري المونوكلينيك بحجم مقرب  $804.3 (8) \text{ \AA}^3$  و أبعاد الخلية التالية :

$a = 9.696 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.606 (5) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.385 (5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.249 (5)^\circ$

الكلمات المفتاحية: اصطناع- الأزوملونات- الأزوناقتول- الأشعة السينية.