

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE -1-

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de
Doctorat en Sciences
Chimie Inorganique - Option Cristalochimie

THEME :

Etude de structures organiques colorantes
sanito – dynamiques potentielles

M^{me} Assia MILI Epouse HABBATI

Devant le jury d'examen :

Professeur Assabaa.R	Université des frères Mentouri. Constantine Présidente
Professeur Rouag .D.A	Université des frères Mentouri. Constantine Rapporteur
Professeur Bendjedou.L	Université des frères Mentouri. Constantine Examinatrice
Professeur Benalicherif.N.E	Ecole polytechnique de Constantine Examineur
Professeur Bouaoud. S.E	Université Larbi ben M'hidi. Oum El Bouaghi Examineur
Professeur Mokhtari.M.E	Université Larbi ben M'hidi. Oum El Bouaghi Examineur

Soutenu le : 25 /05/2017

Dédicaces

A mes parents

Les piliers de ma vie. Je vous dois tout. Vous êtes de véritables modèles de courage et de persévérance. Merci pour votre soutien, merci pour toutes vos prières et merci pour votre devise :

“Quand tu commences quelque chose, tu dois aller jusqu’au bout”

A mon mari Tarek

Les mots me manquent pour te remercier pour ton soutien moral et psychologique et pour ta compréhension.

Merci aux deux soleils de ma vie Billel et Mohamed que j’ai négligés de temps en temps.

A ma sœur bien-aimée Mounia et nos quatre étoiles étincelantes Chérine, Meissène, Amira Rîmes et Rayane

Merci pour votre présence dans ma vie

A mes très chers frères Ghazali, Redha et Fares

Mes trois astres qui ont toujours su me faire relativiser les choses tout en me soutenant avec bienveillance. Merci.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale (UR-CHEMS) de l'Université des frères Mentouri Constantine 1.

C'est avec émotion que j'achève ce travail et mes premières pensées vont à feu monsieur **Abdelkader Bouchoul** qui n'a pas pu assister à l'aboutissement de cette thèse. Rabi yarahmou en son vaste Paradis.

L'achèvement de ce travail n'aurait pas été possible sans l'encadrement et le soutien de Monsieur **Djamil Azzeddine Rouag**. Je tiens à lui exprimer mes plus vifs remerciements pour avoir marqué ma formation par son professionnalisme, sa rigueur et sa disponibilité.

Je suis grandement reconnaissante à Madame **Rachida Assabaa** pour ses conseils avisés et ses commentaires judicieux. Merci d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur **Salah Eddine Bouaoud** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Que Madame **Lamia Bendjedou** veuille recevoir l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Monsieur **Nourredine Benali-Cherif** me fait l'honneur de juger ma thèse; Qu'il veuille agréer l'expression de ma gratitude.

Je suis particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur **Mahieddine Mokhtari** en acceptant d'être membre de ce jury. Je l'en remercie vivement.

Je n'omettrais pas d'adresser mes sincères remerciements à Monsieur **Ali Boudjaada**, Directeur du laboratoire de Cristallographie du Département de Physique de Constantine, pour m'avoir toujours ouvert les portes du laboratoire pour toutes sortes d'analyses et notamment la diffraction RX et la spectroscopie IR.

Enfin, je suis très reconnaissante envers tous mes camarades du laboratoire pour le soutien amical et chaleureux et plus spécialement, Souheila, Ahlam, nabila et Ali pour leur aide précieuse. Merci à mes collègues du département de Chimie pour leurs encouragements et leur amitié. Je m'abstiens de les nommer : la liste est trop longue.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I

Bibliographie

Première partie: Structures organiques colorantes (SOC)

I.1. Introduction	1
I.2. Relation entre la structure moléculaire et la couleur des composés	2
I.3. Classification des structures organiques colorantes	2
I.3.1. La classification chimique	3
I.3.2. La classification tinctoriale	3
I.4. Les substances azoïques	4
I.4.1. Généralités	4
I.4.2. Méthodes de préparation	5
a. Diazotation	5
b. Copulation diazoïque	8
I.5. Les composants de copulation	10
I.5.1. Les dérivés du benzène	10
a. Les amines	10
b. Les dérivés hydroxy	11
c. L'acide salicylique	11
I.5.2. Le méthylphénylpyrazolone	11
I.5.3. Le dérivé acétoacétanilide	12
I.5.4. La quinoline-2,4-diol (2,4-dihydroxyquinoline)	12
I.5.5. Les dérivés du naphthalène	13
a. Les naphthylamines	13
b. Les naphthols	16
I.6. Autres méthodes de synthèse des composés azoïques	17
I.7. Les catégories des colorants azoïques	17
I.7.1. Les monoazoïques	17
I.7.2. Les diazoïques	18
I.7.3. Les polyazoïques	20
I.8. Les azoïques aliphatiques	20
I.9. Les structures des azoïques	22
I.10. Les propriétés des composés azoïques	25
I.11. Les techniques de caractérisation utilisées	26
I.11.1. Les techniques spectroscopiques (IR, UV, RMN)	26
I.11.2. La diffraction des rayons X sur monocristal	27
I.12. Propriétés et applications des structures organiques colorantes	30
I.12.1. Toxicité et impact sur l'environnement	30
a. Toxicité	30
b. Epidémiologie	31

c. Danger environnemental	31
d. Les colorants azoïques interdits	31
e. Élimination des colorants	32
I.12.2. Les colorants textiles	33
a. Bref aperçu sur l'entreprise COTITEX	33
b. Aspects écologiques des produits textiles	33
c. Procédé d'utilisation des colorants chez COTITEX	34
I.12.3. Les colorants alimentaires	39
a. Les différents types de colorants alimentaires	39
b. Classification des colorants alimentaires	40
c. Exemple d'un nouveau substitut naturel	42
d. Stabilité des colorants alimentaires	43
e. Biocinétique des colorants alimentaires	44
I.12.4. Les colorants alimentaires autorisés en Algérie	48
I.12.5. L'industrie pharmaceutique	49
a. Le procédé d'enrobage des comprimés	49
b. Conception et contrôle du procédé d'enrobage	49
I.12.6. Les industries cosmétique et photographique	50
I.12.7. Conclusion	51

Deuxième partie : Les complexes azoïques

I.1. Définition	52
I.2. Stabilité des composées de coordination	52
I.3. Les différents types de complexes	53
I.4. Ligands	54
I.4.1. Types de ligands	54
I.4.2. Ligands L	54
I.4.3. Ligands X (Radicalaires)	55
I.4.4. Ligands L_nX_m	56
I.4.5. Ligands Z	58
I.4.6. Ligands chélatants	60
I.4.7. Ligands pontants	60
I.5. Géométrie des complexes	60
I.5.1. La coordinence ou nombre de coordination	60
I.5.2. Isomérisation	63
a. Isomérisation Cis-Trans	63
b. Isomérisation fac-mer	64
c. Isomérisation Δ et Λ	64
I.6. Structures organiques colorantes à base de métaux	65

Références I

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de structures organiques colorantes (SOC)

II.1. Introduction	73
II.2. Synthèse des SOC	73
II.2.1. Protocole expérimental	73
a. Diazotation	73

b. Copulation	73
II.2.2 Les mécanismes réactionnels	74
a. Mécanisme de la réaction de diazotation	74
b. Mécanisme de la réaction de copulation avec le β -Naphthol	74
II.3. Caractérisations de la première substance organique colorante SOC1	77
(E)-1-(3-Formylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl) diazen-1-ium	
II.3.1. Spectroscopie IR	77
II.3.2. RMN	77
II.3.3. Etude solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazo par spectroscopie UV	79
II.3.4. Etude structurale de SOC1 par diffraction des rayons X	83
a. Unité asymétrique	85
b. Les liaisons hydrogène	88
c. L'interaction π - π stacking	91
II.4. Caractérisations de la deuxième substance organique colorante SOC2	92
(E)-1-[(2,5-dimethoxyphenyl)azo]-2-naphthol	
II.4.1. Spectroscopie IR	92
II.4.2. RMN	92
II.4.3. Etude solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazo par UV	94
II.4.4. Etude structurale de SOC2 par diffraction des rayons X	96
a. L'unité asymétrique	97
b. Les liaisons hydrogène	99
c. L'interaction π - π stacking	100
II.5. Caractérisations de la troisième substance organique colorante SOC3	101
(E)-1-[(2-méthoxyphényl)diazényl]-2-naphthol	
II.5.1. Spectroscopie IR	101
II.5.2. RMN	101
II.5.3. Etude solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazo par UV	103
II.5.4. Etude structurale de SOC3 par diffraction des rayons X	104
a. L'unité asymétrique	105
b. Les liaisons hydrogène	109
c. L'interaction π - π stacking	111
II.6. Étude comparative	112
II.7. Conclusion	113
Références II	

Chapitre III

Synthèse et étude structurale de complexes colorés à base de cuivre et de palladium

III.1. Introduction	116
III.2. Synthèse	117
III.3. Caractérisation structurale	118
III.4. Le complexe à base de cuivre	118
Chloro{(E)-1-[(2-méthoxyphényl)diazényl]naphthalen-2-olate}cuivre(II)	
III.4.1. Spectres IR	118
III.4.2. Spectres RMN	119
III.4.3. Etude cristallographique	119

a. Résolution et affinement de la structure	120
b. L'unité asymétrique	121
c. Liaisons hydrogène	125
III.5. Le complexe à base de Palladium	127
Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2olate}palladium	
III.5.1. Spectres IR	128
III.5.2. Spectres RMN	128
III.5.3. Etude cristallographique	129
a. Résolution et affinement de la structure	129
b. L'unité asymétrique	130
c. Liaisons hydrogène	134
III.6. Conclusion	135
Références III	
Conclusion Générale	
Annexes	
Publications	
Résumés	

Introduction générale

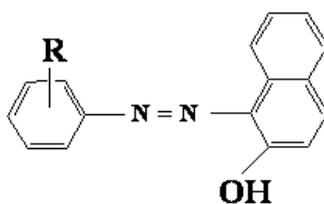
Le but de cette thèse est l'obtention de nouvelles substances colorantes, leur caractérisation structurale ainsi que la mise en évidence des relations existant entre la couleur et les propriétés structurales.

Les colorants synthétiques ont été découverts vers 1860 par le chimiste anglais, d'origine allemande, Johan Griess ^[1]. La majorité des colorants connus sont de type azoïque c'est-à-dire qu'ils contiennent un ou plusieurs groupements azoïques (-N=N-). De ce fait, ils sont dits mono, di ou polyazoïques. Les plus commercialisés contiennent, en général, un groupe azo unique.

Au cours des deux dernières décennies, de très nombreuses publications scientifiques ont vu le jour ^{[2]-[3]}, mettant en évidence différentes classes de structures organiques colorantes. Il s'en est suivi une importante production industrielle que l'on estime à plus de 700.000 tonnes pour 100.000 types de colorants ^[4] dont la plus grande partie est utilisée dans la teinture des textiles ^[5].

Notre travail comprend deux étapes :

- La première consiste en l'élaboration et l'étude de structures organiques colorantes (SOC) de formule générale:



Où **R** = H, F, Cl, OCH₃, SH, Br, CH₃, SO₃H, NO₂.....

- Au cours de la seconde étape, les SOC préparées servent de ligands dans la synthèse de complexes à base de cuivre et de palladium.

Les SOC sont des molécules organiques aromatiques ou pseudo-aromatiques insaturées. Le squelette de ces molécules est constitué d'un cycle benzénique et d'un cycle naphтол, reliés par un pont azoïque (-N=N-). Elles sont obtenues par le traitement d'amines primaires aromatiques, selon deux réactions successives: la diazotation et la copulation diazoïque.

Les SOC appartiennent à une classe très importante de produits chimiques du fait de leurs propriétés commercialement intéressantes^[6] telles que la solubilité et la stabilité.

L'une des spécificités des colorants azoïques est de pouvoir colorer durablement le support sur lequel elles sont appliquées. Une molécule SOC est constituée, généralement, d'une partie responsable de la couleur appelée chromophore, d'un groupe auxochrome qui influence l'intensité et la fixation de la coloration, et d'un groupe solubilisant qui améliore la solubilité du colorant.

Les SOC sont utilisées pour la coloration de diverses matières telles que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, les produits pharmaceutiques, parapharmaceutiques, etc.

Par ailleurs, les complexes métalliques dont les ligands sont des molécules colorantes ont montré une activité biologique^{[7]-[8]}. Leurs caractéristiques électroniques et géométriques font d'eux l'objet d'un intérêt de plus en plus croissant. En effet, ces composés présentent des propriétés prometteuses pour d'éventuelles applications dans les domaines de l'optique non linéaire, de l'impression, du stockage moléculaire et de l'oncologie^{[9]-[10]-[11]}.

Notre manuscrit est constitué de trois chapitres :

- **Le premier chapitre, de nature bibliographique**, comporte deux parties. La première porte sur les structures organiques colorantes (SOC), leur définition, leur historique et leur classification. Le procédé de synthèse ainsi que les différentes techniques de caractérisation y sont également exposés. D'autre part, nous avons présenté l'étude de la toxicité des composés azoïques, leur impact sur l'environnement ainsi que l'étude de l'effet des paramètres physico-chimiques sur la rétention des colorants dans le domaine textile (stage au complexe Cotitex de Batna), alimentaire, pharmaceutique cosmétique et photographique.

La deuxième partie est consacrée à une présentation générale des complexes métalliques incluant leur nomenclature, leur classification, leur géométrie ainsi que les règles de stabilité qui les régissent.

- **Le deuxième chapitre**, présente les voies de synthèse de trois structures organiques colorantes inédites (SOC1, SOC2, SOC3) ainsi que leur caractérisation structurale par différentes méthodes : spectroscopie infrarouge (IR), résonance magnétique nucléaire (RMN), ultraviolet-visible (UV-VISIBLE) et diffraction des rayons X. On conclue ce chapitre par une étude comparative.

- **Le troisième chapitre**, présente la synthèse et la détermination structurale de deux nouveaux complexes obtenus par la complexation du cuivre et du palladium avec la substance colorante SOC3.

Les résultats discutés et comparés sont regroupés dans la conclusion générale qui présente également les ouvertures et perspectives de ce travail.

- Références -

- [1]: Encyclopédie Universalis V.12 CD ROM.
- [2]: Bougueria et al. Acta Cryst. (2013). E69, o1335–o1336.
- [3]: Chetoui et al. Acta Cryst. (2013). E69.
- [4]: Nigam P., Robinson T., Mc mullan G., Marchant R., J. Bioresource Technology, 77, 247-255, (2001) .
- [5]: Bauer C., Jacques P., Kalt A., j. Photochem. Photobiol. A : chem., 140 , 87-92 (2001).
- [6]: Kennedy, A.R.; Kirkhouse, J.B.A.; McCarney, K.M.; Puissegur, O.; Smith, W.E.; Staunton, E.; Teat, S.J.; Cherryman, J.C.; James, R. Chem. Eur. J. (2004), 10, 4606–4615.
- [7]: Thomas, A.M.; Nethaji, M; Chakravarty, A.R. J. Inorg. Biochem. (2004), 98, 1087–1097.
- [8]: Reed, J.E.; Arnal, A.A.; Neidle, S.; Vilar, R. J. Am. Chem. Soc. (2006), 128, 5992–5993.
- [9]: Dharmalingam, V.; Ramasamy, A.K.; Balasuramanian, V. E-J. Chem. (2011), 8, S211–S224.
- [10]: Khedr, A.M.; Gaber, M.; Abd El-Zaher, E.H. Chin. J. Chem. (2011), 29, 1124.
- [11]: Kirkan, B.; Gup, R. Turk. J. Chem. (2008), 32, 9–17.

Chapitre I

Bibliographie

Première Partie

Structures organiques colorantes (SOC)

I.1. Introduction

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm)^[1]. 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 chromophores^[2], 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, plus la couleur est intense.

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons π et/ou des doublets libres dits non liants (électrons n), sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi 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 déplace le maximum d'absorption vers le visible. De manière générale, les structures organiques colorantes 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 π diminue tandis que l'activité des électrons π 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, il se joint à la conjugaison du système π . La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées^[3]. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante dans le (**tableau I-1**).

Tableau I-1: Classement des groupes chromophores et auxochromes	
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
-N = N : groupe azoïque	-NH ₂ : Amino
-N = O : groupe nitroso	-NHCH ₃ : Methylamino
-C = O : groupe cétonique ou carbonyle	-N(CH ₃) ₂ : Dimethylamino
-C=C : groupe vinyl	-OH: Hydroxyle
-NO ₂ : groupe nitro	-OR: Alkoxyl
-C=S : thiocarbonyle	Groupes donneurs d'électrons

En matière d'application, les structures organiques colorantes (SOC) ont une importance capitale. Elles représentent plus de la moitié des colorants préparés dans le monde. Leurs structures se caractérisent par le groupe fonctionnel azo $-N=N-$ unissant deux radicaux alkyles ou aryles identiques ou non (azoïques symétriques ou dissymétriques)^[4].

Le groupe azo peut exister de manière multiple dans une même molécule ; on a affaire alors à des diazoïques, des trisazoïques et plus généralement des polysazoïques.

La méthode la plus courante pour la préparation des colorants azoïques consiste en une étape de diazotation d'une amine primaire aromatique suivie d'une étape de copulation du sel de diazonium obtenu, sur un phénol ou une amine^[5].

I.2. Relation entre la structure moléculaire et la couleur des composés

La théorie de Witt, établie en 1876, stipule que la coloration est due à la présence de groupements insaturés appelés *chromophores* et de groupements *auxochromes* ionisables. Cet ensemble forme ce qu'on appelle un ensemble *chromogène*. Cette théorie a été développée par la suite grâce aux connaissances de la mécanique quantique. En effet, selon le principe de la dualité onde-corpuscule de la lumière, l'absorption de l'énergie lumineuse par un atome ou une molécule est illustrée par la relation suivante :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = E_e - E_f$$

$E_e - E_f$: la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental,

h : la constante de Planck,

c : la vitesse de la lumière et λ : la longueur d'onde de la radiation.

I.3. Classification des structures organiques colorantes

La classification des colorants repose sur leur constitution chimique ou sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (fibres textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) ^[6].

Le classement selon la structure chimique s'appuie sur *la nature du chromophore* qui constitue l'élément indispensable à la coloration de la molécule. Un groupe chromophore est constitué d'une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus fréquemment des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques ^[7].

Les *auxochromes* sont des groupements ionisables de type : $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$...qui assurent la solubilité dans l'eau et la création d'une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat-support.

La classe tinctoriale est définie en fonction de la nature des auxochromes :

- Le groupe *amino*, par exemple, caractérise un *colorant basique*.
- Le groupe *sulfonique*, un *colorant acide* (même en présence de groupes amino).

I.3.1. La classification chimique

Par rapport à leur structure chimique (fonction) et la nature du chromophore, il y'a lieu de distinguer les principales familles colorantes ^{[8]-[9]}:

- Azoïques - Anthraquinoniques – Indigoïdes - Polyméthaniques - Diphénylméthane et triphénylméthane - Phtalocyanines - Nitrés et nitrosés - Xanthène...etc.

I.3.2. La classification tinctoriale

La classification tinctoriale se base sur les différentes fonctions chimiques qui déterminent le domaine d'application des matières colorantes. Chaque domaine d'application se caractérise par des paramètres spécifiques. Le teinturier, par exemple, s'intéressera à la solubilité du colorant dans le bain de teinture, sa relation avec les diverses fibres et la nature de la fixation. En effet, la liaison colorant-substrat peut être de type ionique, covalente, hydrogène ou de Van der Waals ^[10].

Il existe plusieurs catégories tinctoriales :

- ❖ **Les colorants acides ou anioniques** sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates. Ces colorants permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
- ❖ **Les colorants basiques ou cationiques** sont des sels d'amines organiques solubles dans l'eau. Les liaisons se forment entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants qui ne sont plus utilisés dans la teinture de la laine et de la soie, ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.
- ❖ **Les colorants de cuve** sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation du colorant sous sa forme insoluble initiale. Ils sont caractérisés par la résistance aux agents de dégradation et sont également utilisés, pour la teinture d'articles spécifiques comme les jeans.

- ❖ **Les colorants directs** englobent des charges électrostatiques positives ou négatives qui attirent les charges des fibres. Ils se caractérisent par leur affinité pour les fibres cellulosiques en raison de la structure plane de leurs molécules.
- ❖ **Les colorants à mordants** comprennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
- ❖ **Les colorants réactifs** contiennent des groupes chromophores issus des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Ils sont appelés ainsi en raison de la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils sont utilisés dans la teinture du coton, de la laine et des polyamides.
- ❖ **Les colorants dispersés ou plastosolubles** sont peu solubles dans l'eau. Leur application s'effectue par dispersion d'une poudre fine dans un bain chauffé pour une meilleure diffusion et fixation dans les fibres synthétiques.
- ❖ **Les colorants développés** ne sont pas solubles. Ils se constituent directement sur la fibre. En premier lieu, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour être diffusés dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, permet le développement du colorant azoïque.
- ❖ **Les pigments naturels** ne sont pas considérés comme des colorants. Ils sont insolubles dans l'eau, ne présentent aucune affinité pour les matières textiles et ne peuvent être appliqués à la surface des fibres qu'à l'aide d'un liant. Cependant, les pigments présentent un intérêt particulier car ils sont de plus en plus utilisés dans le domaine de l'impression textile, mais également en teinture pour la réalisation d'articles dits délavables.

I.4. Les substances azoïques

I.4.1. Généralités

Les structures organiques colorantes (SOC) constituent la famille la plus importante en matière d'application puisqu'ils représentent plus de 55% de la production mondiale des matières colorantes. Leurs diverses structures, connues et étudiées ^[11], se basent sur le squelette de l'azobenzène relié, par un ou plusieurs chromophores azo $-N=N-$ ^[11], à des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques.

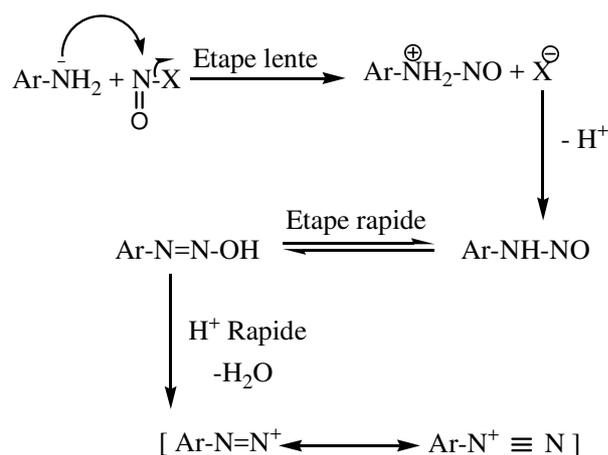
L'introduction dans de tels édifices, de substituants électro-donneurs sur un cycle et de substituants électro-accepteurs sur l'autre, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut influencer à volonté sur la couleur et sur la qualité des teintures [12].

I.4.2. Méthode de préparation

La méthode la plus usuelle et la plus courante de préparation des substances azoïques comporte la *diazotation* d'une amine primaire aromatique suivie d'une *copulation* du sel de diazonium formé sur un substrat aromatique [13].

a. Diazotation

On synthétise les structures organiques colorantes à partir des amines aromatiques. Le groupe amine est transformé en ion diazonium, électrophile très fort qui peut faire une substitution sur un aromatique activé. La diazotation est la transformation d'une amine primaire en un sel de diazonium selon le schéma réactionnel :



Sel diazonium

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

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



Si l'acidité du milieu croit, l'agent nitrosant est, dans un premier temps, l'acide nitreux protoné $\text{ON}^+ \text{OH}_2$, puis finalement l'ion nitrosonium NO^+ .

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

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

La méthode la plus générale consiste à dissoudre l'amine dans une solution d'HCl à 0°C et d'y ajouter, sous agitation, la quantité stœchiométrique de NaNO₂.

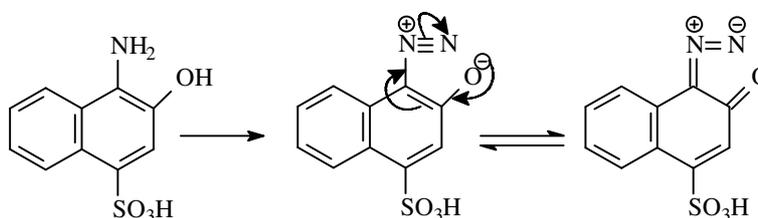
La réaction globale peut s'écrire :



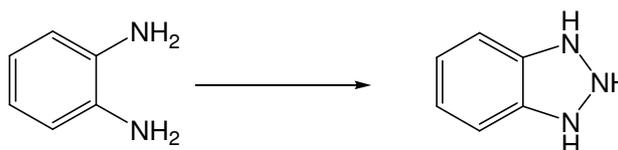
Néanmoins, il existe des variantes de ce procédé qu'on applique aux composés aminosulfoniques ou aminophénols.

Dans le cas de certains aminophénols très sensibles à l'action oxydante de l'acide nitreux, il y a lieu de recourir souvent à des techniques spéciales.

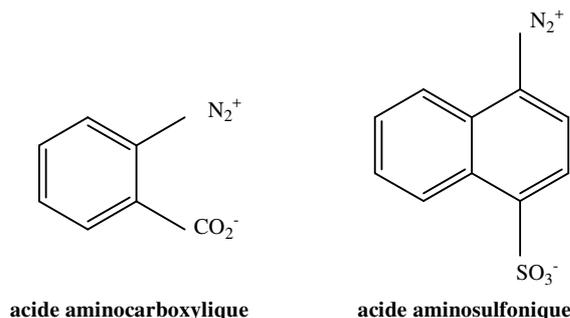
Ainsi, en solution aqueuse portée à 20°C et fortement agitée, et en absence d'acide minéral, l' amino-1-hydroxy-2-sulfo-4-naphtalène, intermédiaire important, est diazoté, par le nitrite de sodium.



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



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

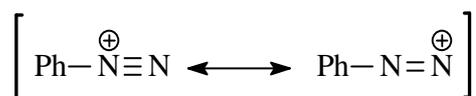


b. Copulation diazoïque

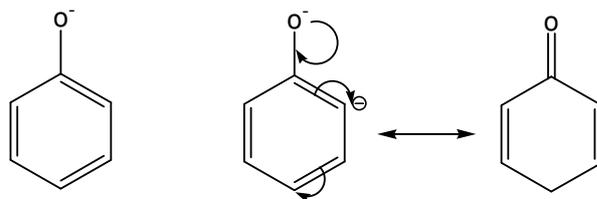
On appelle copulation diazoïque la réaction des sels de diazonium avec :

- Les composés aromatiques hydroxylés et leurs éthers ;
- Les amines aromatiques ;
- Les substances renfermant des groupes – CH₂ – actifs comme les β-dicétones et les acétoacétanilides ;
- Les hydrocarbures insaturés comme les diènes conjugués, le styrène, le pentaméthylbenzène etc...

La *copulation* diazoïque peut être considérée comme une substitution électrophile par un cation diazonium. Par conséquent, les positions où le couplage se produit sont celles où il y a une densité accrue d'électrons, généralement sur les atomes de carbone des systèmes aromatiques et, dans certains cas, sur des atomes de carbone actifs d'une chaîne aliphatique comme dans l'acétoacétanilide. Dans le cas du chlorure de benzenediazonium, le cation de diazonium peut être représenté comme hybride de résonance selon la formule suivante:

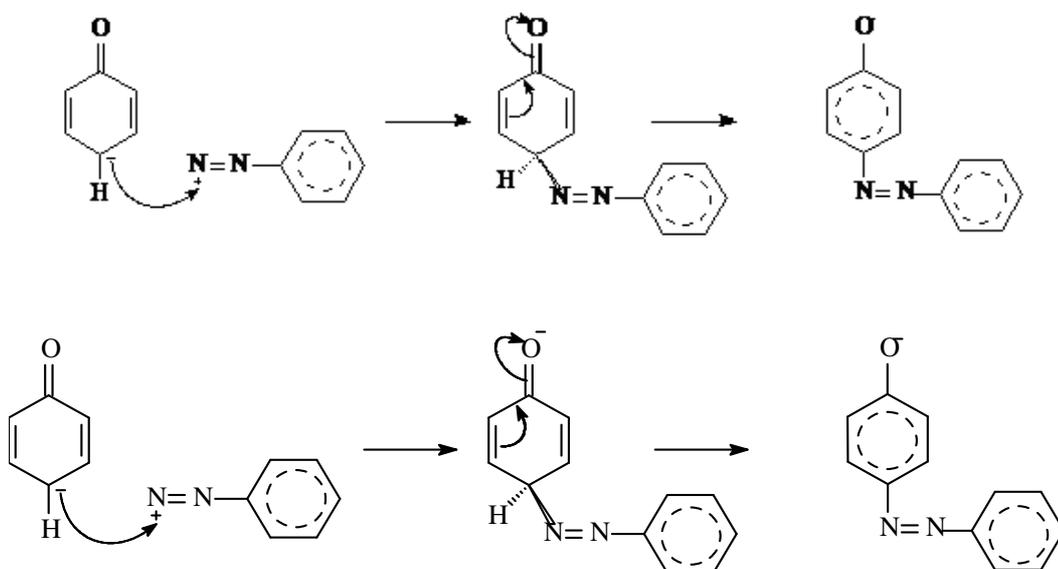


Par rapport à NO₂⁺ ou SO₃⁺, le cation de diazonium est un électrophile faible. Pour que la réaction de copulation ait lieu, les groupes électro donneurs puissants tels que -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, doivent être présents dans le système aromatique du copulant. Ainsi quand l'aniline diazotée est ajoutée à une solution de phénol dans la soude caustique, l'anion de phenoxide est l'espèce réactive dont résulte le composé azoïque :

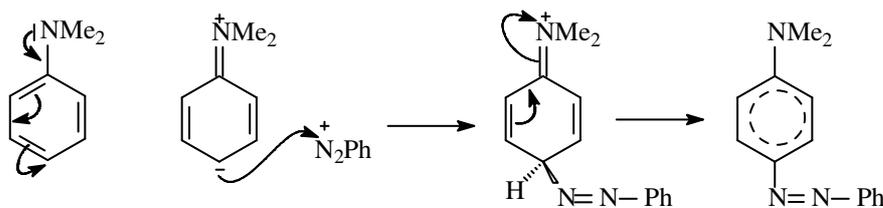


Ion phénoxyde

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

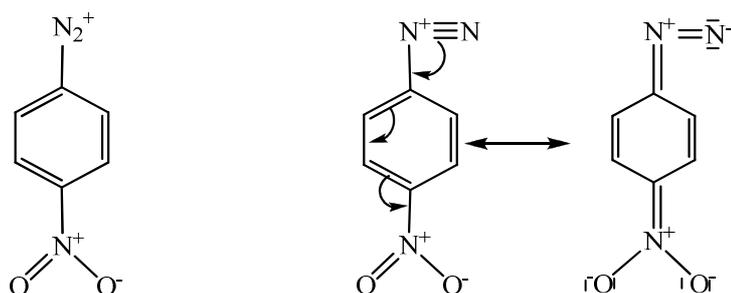


Avec des amines aromatiques tertiaires, le mécanisme est analogue:



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

Lorsque les groupes électro attracteurs, en particulier $-\text{NO}_2$, sont en position ortho ou para par rapport au groupe 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:



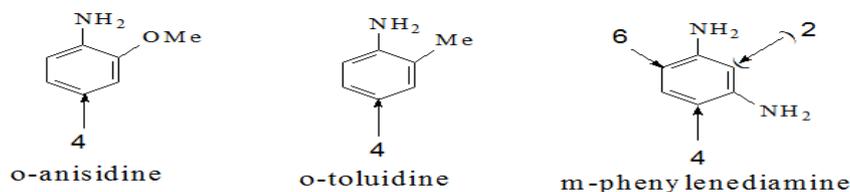
On peut observer cet effet d'augmentation du caractère électrophile dans le cas du cation de 2,4-dinitrobenzenediazonium mais il est encore plus significatif pour le cation 2,4,6-trinitrobenzenediazonium car ces cations s'associent aisément avec l'anisole.

I.5. Les composants de copulation

I.5.1. Les dérivés du benzène

a. Les amines

Les amines aromatiques primaires sont souvent utilisées comme copulants.



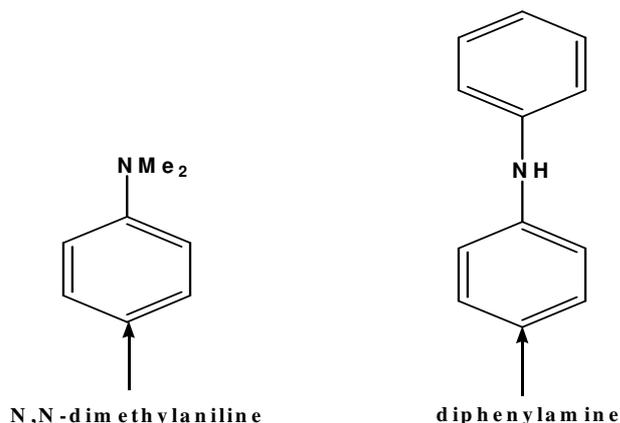
Les sites (2, 4 et 6) indiquent la position habituelle de couplage.

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 utilisant l'acide méthanesulphonique ($\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$); ce qui permet à l'amine de réagir avec le formaldéhyde et le bisulfate. Les composés résultants^[15] sont du type :



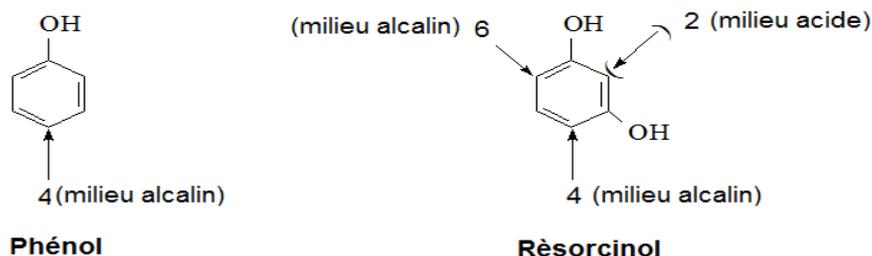
Le couplage peut s'effectuer dans des conditions alcalines et le groupe acide méthanesulphonique peut être ensuite enlevé par hydrolyse (protection de l'amine).

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



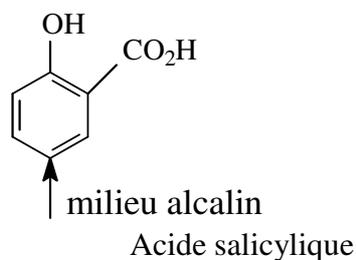
b. Les dérivés hydroxy

Le phénol et le résorcinol sont des composants de copulation importants. Le couplage se fait principalement en position 4 (milieu alcalin) pour le phénol et pour le résorcinol en position 4,6 (milieu alcalin), ou en position 2 (milieu acide) ^[16].



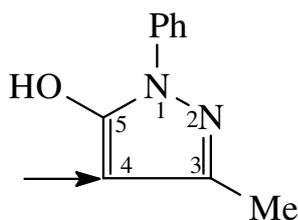
c. L'acide salicylique

C'est un copulant largement répandu, particulièrement pour les colorants chromables, produits sous 179 colorants azoïques énumérés dans l'index de couleur, 72 étant disazoïques et 75 trisazoïques ^[17].



I.5.2. Le méthylphénylpyrazolone

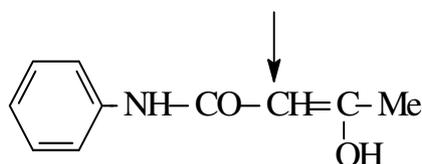
Le 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolone est un copulant hétérocyclique illustré sous sa forme énoïde:



Il couple en position 4 et est utilisé dans la fabrication d'un certain nombre de colorants directs comme les colorants métallisés et les colorants azoïques.

D'autres pyrazolones, où le phényle est remplacé par Cl, SO₃H, H...et les groupes autres que -CH₃ sont présents en position-3, sont employées dans une certaine mesure, comme composants de copulation.

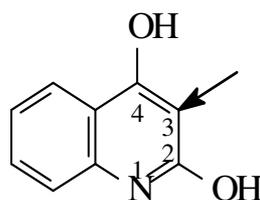
I.5.3. Le dérivé acétoacétanilide



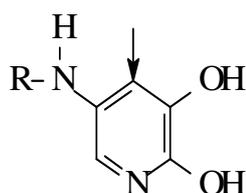
Cet intermédiaire a des utilisations importantes dans les synthèses de colorants car il permet de former un certain nombre de colorants directs. Il est également employé comme composant azoïque d'accouplement.

I.5.4. La quinoline-2,4-diol (2,4-dihydroxyquinoline)

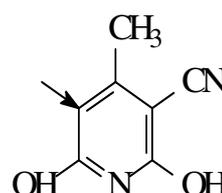
Ce dérivé subit la copulation dans la position 3 et est utile pour la préparation des colorants contenant le chrome.



Deux dérivés de la dihydroxypyridine sont également utilisés:



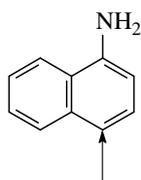
R= alkyle



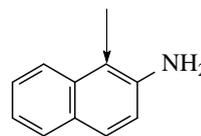
I.5.5. Les dérivés du naphthalène

a. Les naphthylamines

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



1-naphtylamine



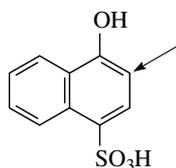
2- naphtylamine

Le 2-naphthylamine, connu comme un carcinogène puissant, n'est plus fabriqué de nos jours alors que le 1-naphthylamine est utilisé comme diazoïque ou copulant, ou sous les deux formes à la fois.

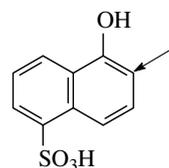
Les dérivés acides sulfoniques des naphthylamines, particulièrement ceux qui contiennent plus d'un groupe $-SO_3H$, ne sont pas cancérogènes et sont généralement appliqués dans la fabrication de colorants azoïques ^[18].

Les exemples de ces dérivés du naphthalène, les plus intensivement utilisés comme composants de copulation, sont énumérés ci-dessous :

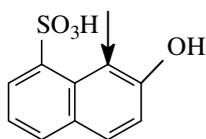
-Acides de naphtolmonosulphonique



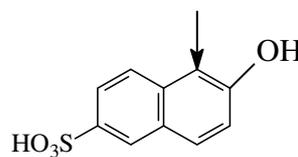
Acide 1-naphtol-4-sulphonique



Acide 1-naphtol-5-sulphonique

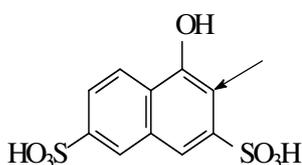


Acide 7-hydroxynaphthalene-1-sulfonique

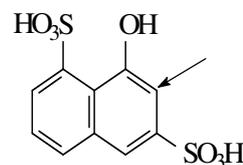


Acide 6-hydroxynaphthalene-2-sulfonique

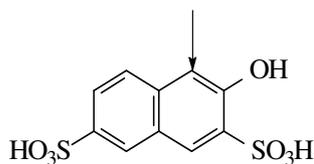
- Acides de naphtoldisulphonique



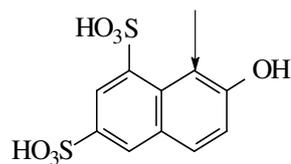
acide 4-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonique



acide 8-hydroxynaphthalene-1,6-disulfonique

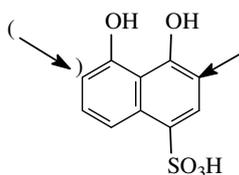


acide 3-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonique

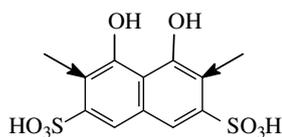


acide 7-hydroxynaphthalene-1,3-disulfonique

- Acides de dihydroxynaphthalenesulphonique



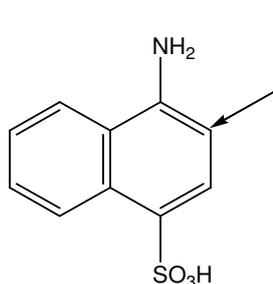
acide 4,5-dihydroxynaphthalene-1-sulfonique



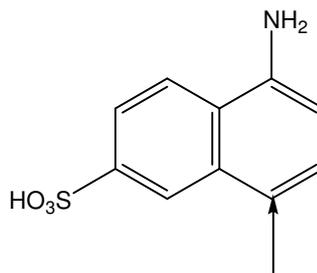
acide 4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonique

-Acides de naphthylaminesulphonique

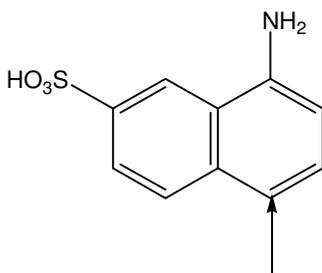
La présence de fonctions amines primaires dans les copulants permet la création d'un chromophore azo supplémentaire sur la structure de base (extension).



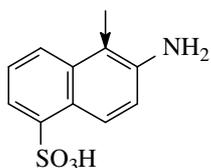
acide 4-aminonaphthalene-1-sulfonique



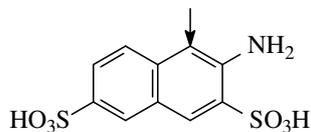
acide 5-aminonaphthalene-2-sulfonique



acide 8-aminonaphthalene-2-sulfonique



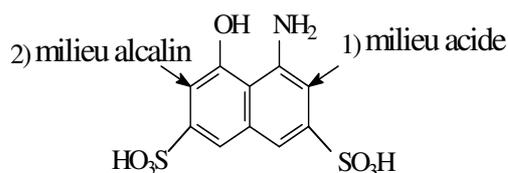
acide 6-aminonaphthalene-1-sulfonique



acide 3-aminonaphthalene-2,7-disulfonique

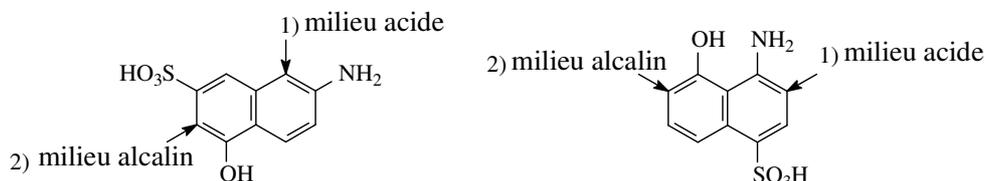
- Acides d'aminonaphtolsulphonique

L'une des plus importantes classes est l'acide 4-amino-5-naphtalene-2,7-disulphonique dont sont issues des centaines de dérivés de colorants azoïques dont certains sont extensivement employés comme colorants de laines, de coton et de cuir. Cet acide peut coupler deux fois: un premier couplage en milieu acide et un deuxième en milieu alcalin.



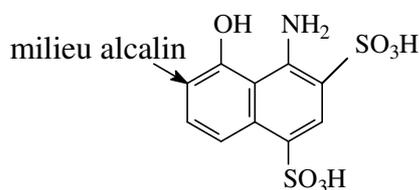
acide 4-amino-5-hydroxynaphtalene-2,7-disulfonique

L'acide 7-amino-4-hydroxynaphtalene-2-sulfonique, qui est utilisé substantiellement dans les cotons, est un composant qui se couple deux fois, de même que l'acide 4-amino-5-hydroxynaphtalene-1-sulfonique qui est également employé en quantité assez significative dans l'industrie des textiles.

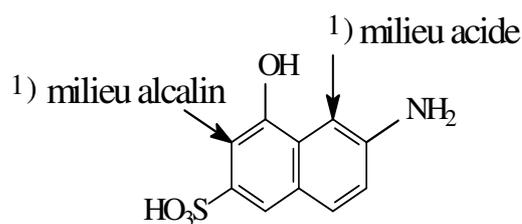


acide 7-amino-4-hydroxynaphtalene-2-sulfonique acide 4-amino-5-hydroxynaphtalene-1-sulfonique

Deux autres composants, bien connus, de copulation sont :



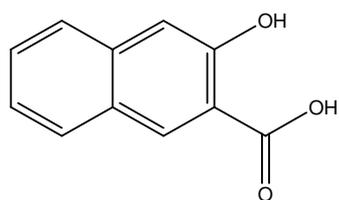
acide 4-amino-5-hydroxynaphtalene-1,3-disulfonique



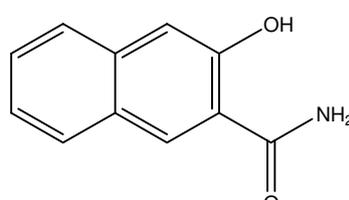
acide 6-amino-4-hydroxynaphthalene-2-sulfonique

b. Les naphthols

Le 2-naphthol est le plus important. L'acide du dérivé 2-hydroxy-3-naphthoïque est un composant utilisé dans des couleurs de développement photographique et conduit au 2-hydroxy-3-naphthylamides largement répandu.

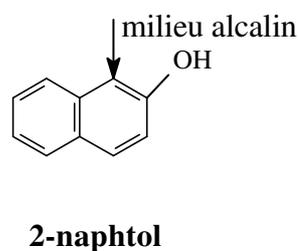
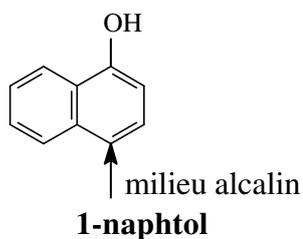


acide 2-hydroxy-3-naphthoïque

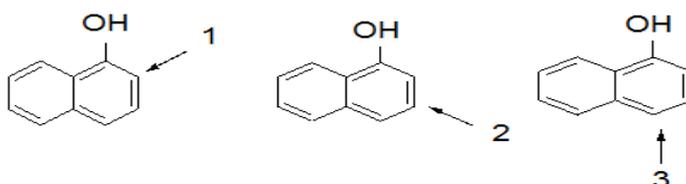


2-hydroxy-3-naphthylamide

Le 1-naphthol couplera, dans des conditions fortement alcalines, en position-2, particulièrement les diazo-oxydes ^[19].



La copulation diazoïque avec le 1-naphthol donne un mélange de trois colorants différents :

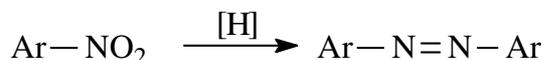


La séparation des colorants obtenus, à partir de copulation avec le 1-naphthol, peut être réalisée par la chromatographie sur couche mince ou sur colonne.

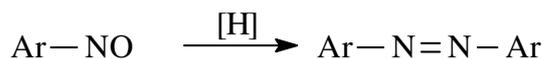
I.6. Autres méthodes de synthèse des composés azoïques

D'autres méthodes de préparation de colorants azoïques peuvent être résumées ainsi :

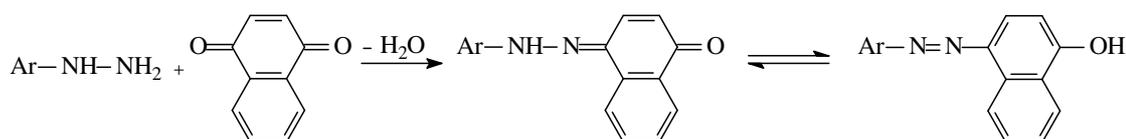
a) Réduction des dérivés nitroaromatiques en milieu alcalin ^[20]



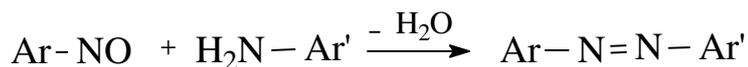
b) Réduction des composés nitrosés par LiAlH_4 ^[15]



c) Condensation d'hydrazines et de quinones



d) Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés ^[21]



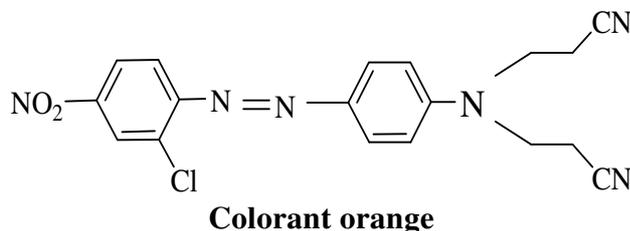
I.7. Les catégories des colorants azoïques

I.7.1. Les monoazoïques

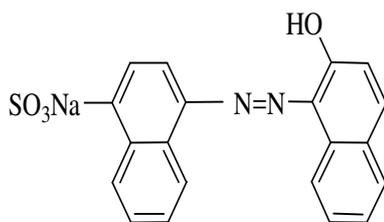
Ce sont des colorants de formule générale $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{Y}$, sachant que X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques ^[22].

Parmi les colorants de cette catégorie, il y a :

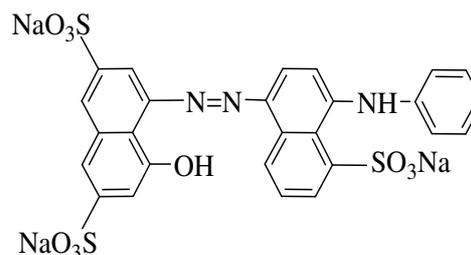
- Les colorants monoazoïques utilisés pour la teinture des polyesters, des polyamides...etc



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

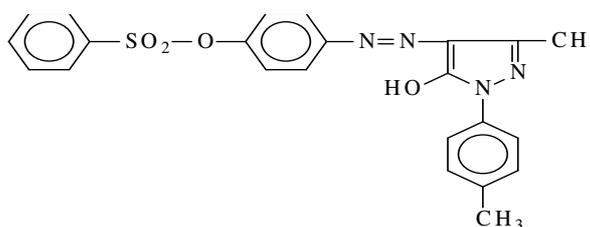


Colorant rouge



Colorant bleu

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



Colorant jaune

Actuellement, l'importance des colorants basiques pour les fibres acryliques est considérable. Les fabricants de colorants utilisent des appellations commerciales au lieu des noms chimiques : Lyrca mine (Francolor) , Deorlene (Ciba) , Maxilon (Geigy)...

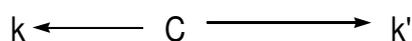
I.7.2. Les diazoïques

Les azoïques résultent des deux opérations successives :

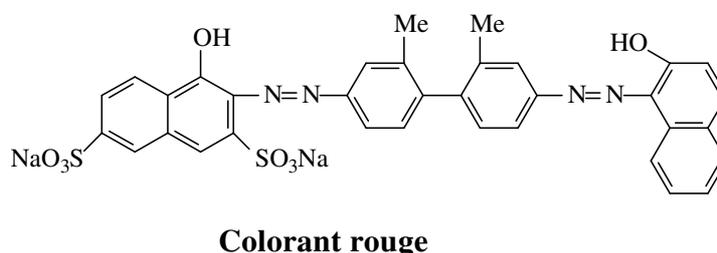
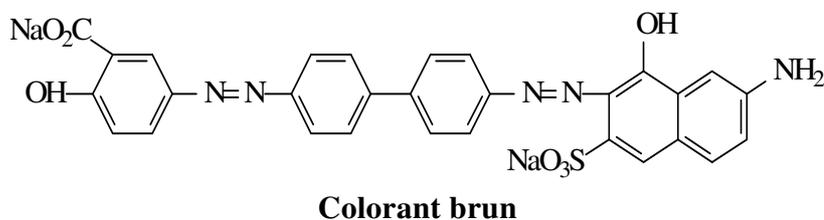
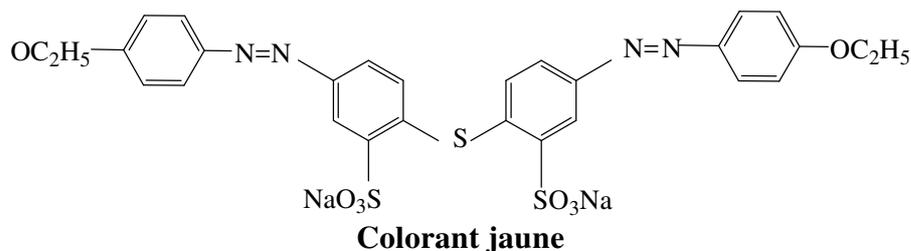
- la diazotation d'une amine primaire aromatique ou hétérocyclique qui aboutit à un sel de diazonium ou diazoïque ;

- le sel de diazonium obtenu est copulé: on obtient un aminoazoïque avec une amine primaire, secondaire ou tertiaire K et un hydroxyazoïque avec un phénol ou un énoï K'. On schématise ces réactions par le symbole $C \rightarrow K$ ou $C \rightarrow K'$, dans lequel la flèche part de l'amine diazotée et aboutit au copulant ^[23].

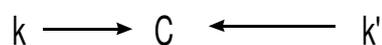
Si C contient deux groupes amines primaires, il peut subir deux diazotations et conduire alors à des diazoïques primaires ($K = K'$ ou $K \neq K'$) :



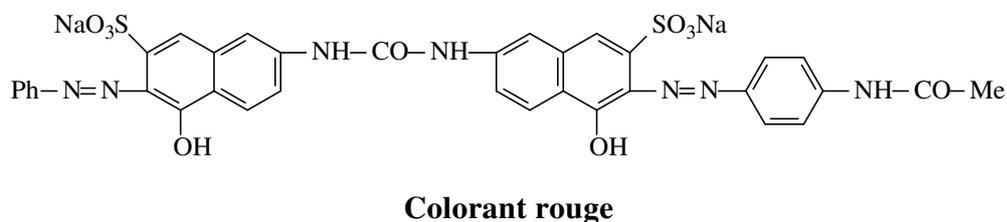
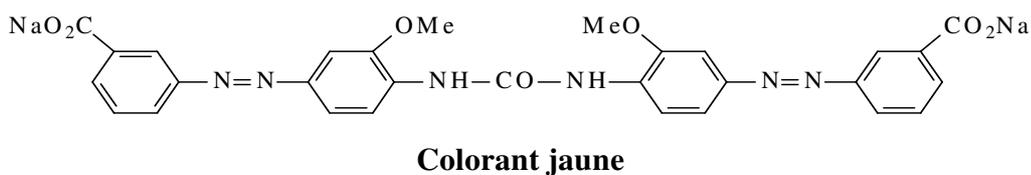
C'est le cas des dérivés diamines du diphenyle et des composés analogues.



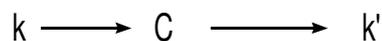
D'autres diazoïques primaires résultent de la copulation sur un même composant de deux molécules de sels de diazonium identiques ou non et sont schématisés par :

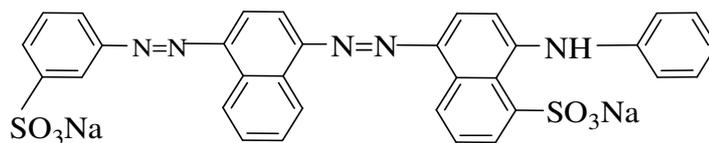


L'ordre et les conditions des deux copulations successives ne sont pas indifférents ^[24].

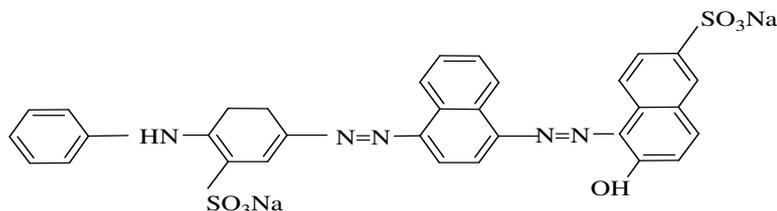


On nomme diazoïques secondaires ceux qui résultent de la diazotation d'un aminoazoïque suivie d'une copulation sur un second composant :

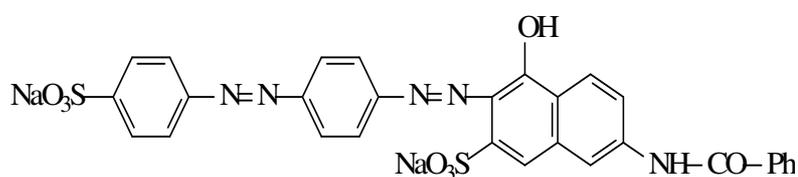




Colorant bleu



Colorant noir



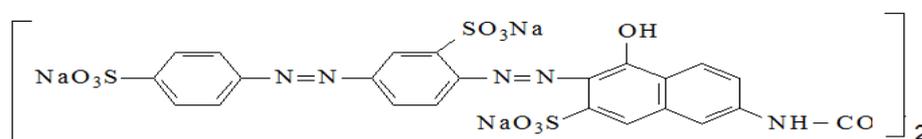
Colorant rouge

I.7.3. Les polyazoïques

Ce sont des colorants qui possèdent trois groupes $-N=N-$ ou plus. De formule structurale relativement complexe, ils sont préparés par plusieurs méthodes.

L'une d'entre elles consiste en la diazotation de diazoïques suivie d'une copulation sur un noyau composé azoïque, ou d'une copulation par action du phosgène (dichlorure de méthanyle $COCl_2$) sur un colorant amino-diazoïque.

Un exemple important de cette catégorie est donné par le colorant rouge, obtenu en diazotant l'acide 6-amino-3,4-azodibenzènesulphonique et en l'accouplant à l'acide N-acetyl-J. Le groupe acétyle est hydrolysé avant l'étape de phosgénation ^[25].

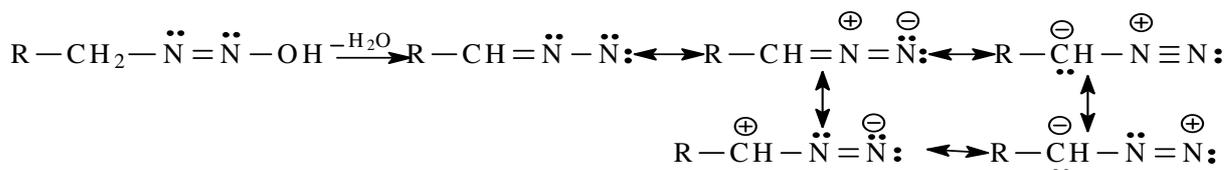


Colorant rouge

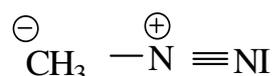
I.8. Les azoïques aliphatiques

Outre les colorants azoïques, dérivés des séries aromatiques et hétérocycliques, les azoïques aliphatiques sont des réactifs parfois utiles car ils subissent une déshydratation

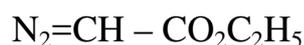
immédiate. Néanmoins, leur importance est sans commune mesure avec celle des colorants azoïques.



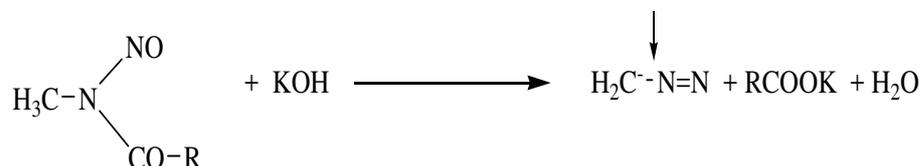
Différentes entités ont été isolées, en particulier le diazométhane CH_2N_2 de couleur jaune. Le diazométhane agit surtout comme réactif nucléophile, grâce à sa charge négative partielle ^[1]



L'aminocétate d'éthyle (ester du glycolle) a permis à Curtius^[17] de préparer le premier diazodérivé aliphatique: l'ester diazoacétique.

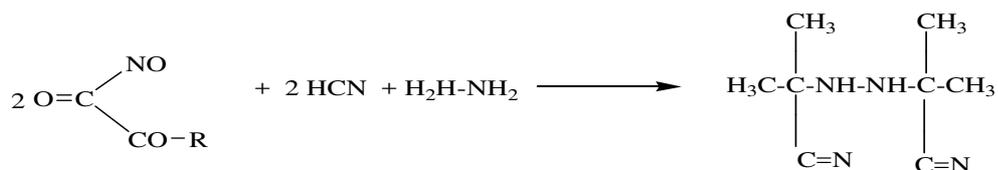


L'action des alcalis sur les dérivés N-nitrosés conduit aux diazoalcanes, particulièrement au diazométhane.



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

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



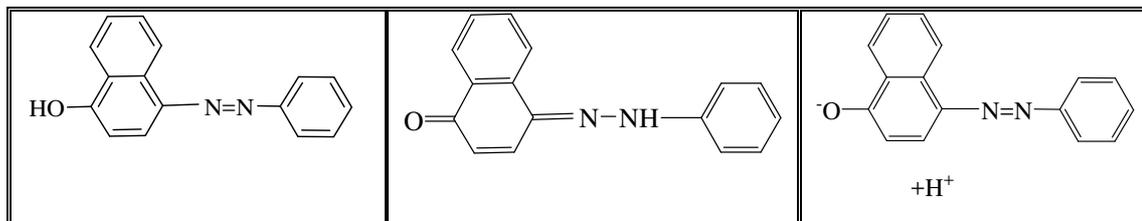
Ces azoïques ont acquis une notable importance car leur décomposition homolytique conduit à deux radicaux libres qui servent à initier, entre autres, les réactions de polymérisation.



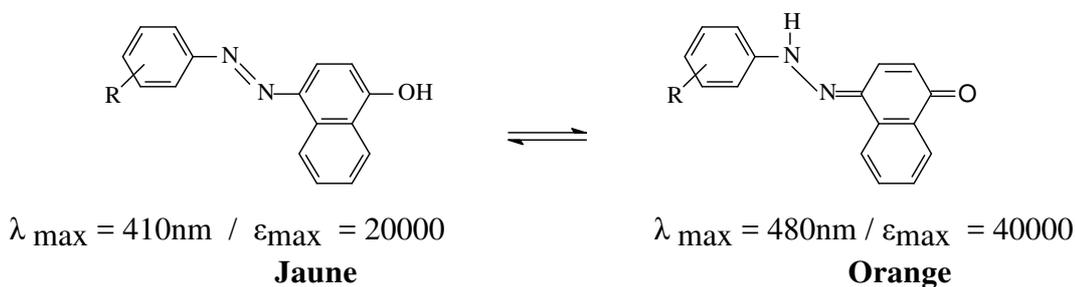
I.9. Les structures des azoïques

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

Dans les hydroxyazoïques existe en général un équilibre mobile azoïque (a) \rightleftharpoons hydrazone (b) très rapidement établi, mais qui est déplacé par les solvants en fonction de leur polarité et du pH. Par contre, les ions formés par l'une ou l'autre forme (a) ou (b) sont mésomères et ne constituent donc qu'un seul et unique produit ^{[26]-[27]}.



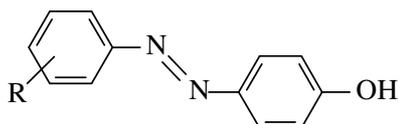
La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et Collaborateurs^[28]. L'étude a été réalisée sur un colorant orange obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphthoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque avec R = H et l'hydrazone avec R = H. On a alors supposé qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie.



Cette découverte a incité les chercheurs à s'investir dans l'étude des phénomènes de tautomérie azo/hydrazone, un phénomène intéressant qui présente une extrême importance pour les colorants azoïques commerciaux. En effet, les tautomères développent différentes couleurs, différentes propriétés, différents profils toxicologiques et une puissance tinctoriale variable.

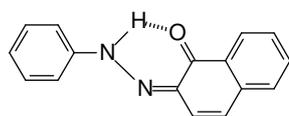
Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux existent sous la forme tautomère la plus abondante qui est généralement la forme hydrazone.

Les colorants hydroxyazo présentent des coexistences des tautomères azo et hydrazone, variables en fonction du milieu. Les colorants d'azophénol existent presque totalement sous la forme azoïque, excepté quelques cas spéciaux [29].

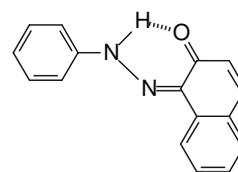


Les énergies des formes azo et hydrazone des colorants du 4-phénylazo-1-naphtol étant semblables, les deux formes sont présentes. Les proportions relatives des tautomères sont souvent influencées par le solvant et les substituants.

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

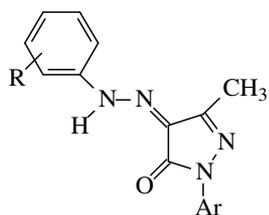


(a)

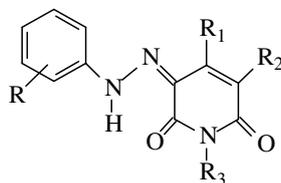


(b)

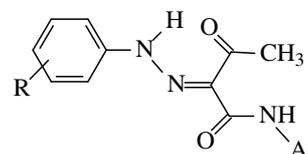
Les classes importantes des colorants qui existent totalement sous la forme hydrazone sont les azopyrazolones (c), les azopyridones (d), et les azoacetoacetanilides (e).



(c)

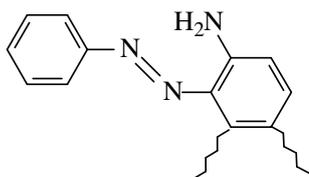
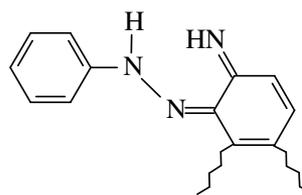


(d)

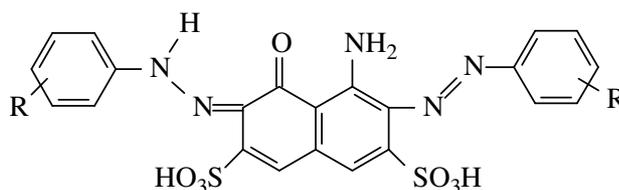


(e)

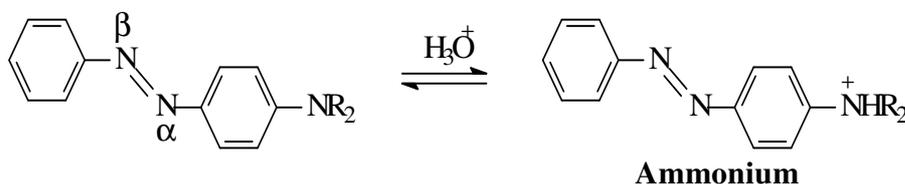
Tous les colorants d'aminoazo existent exclusivement sous forme azoïque et on n'a observé aucune forme imino. Cette situation provient vraisemblablement de l'instabilité relative du groupe imino.

**Azo****Imino (instable)**

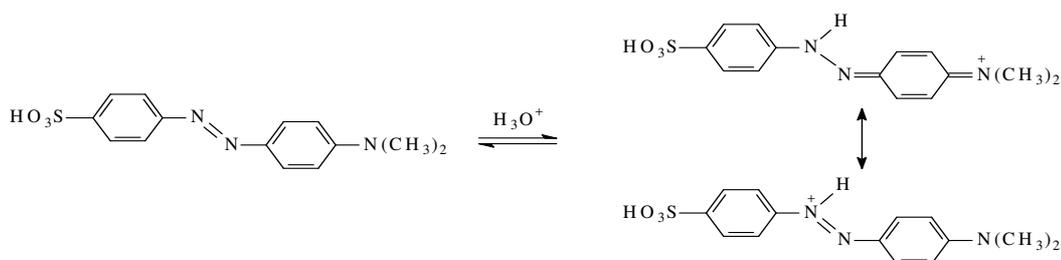
Pour les colorants diazoïques dérivés des aminonaphtols, on observe une dualité telle que l'un des groupes se présente sous forme azo alors que l'autre prend la forme hydrazo :



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

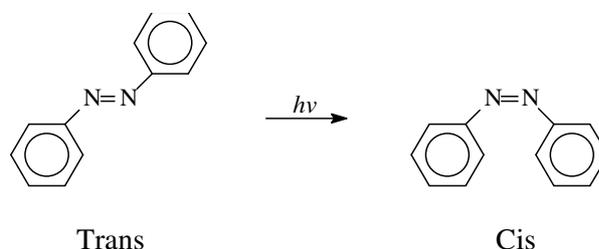
**Ammonium**

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

**Méthyle orange****Rouge de méthyle**

I.10. Les propriétés des composés azoïques

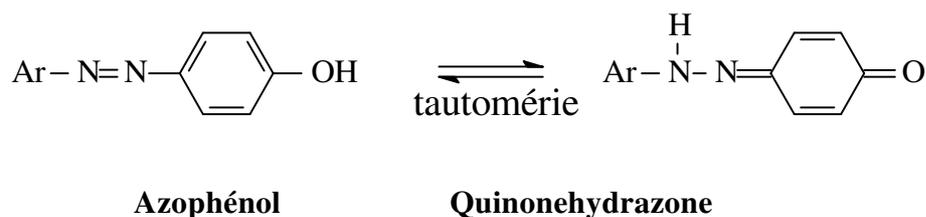
L'azobenzène possède deux formes isomères: cis et trans. La forme cis, instable, s'obtient à partir de la forme trans par photoisomérisation ^[30].



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

Tableau I-2: la Transition $\pi \rightarrow \pi^*$		
	λ_{\max}	ϵ
Trans azobenzène	319	22000
Cis azobenzène	280	5260

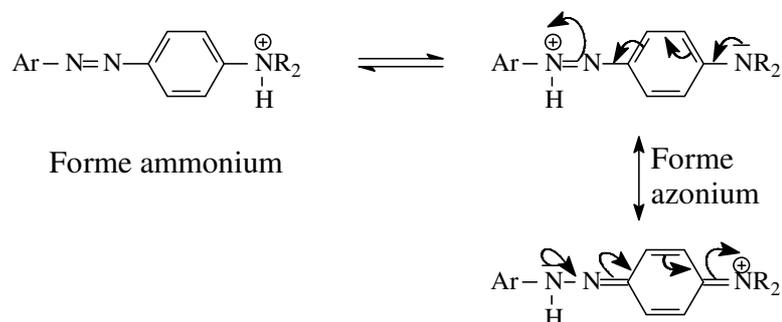
L'introduction d'un groupe hydroxy en ortho ou en para de la fonction azoïque crée la possibilité de tautomérie azophénol-quinonehydrazone, étudiée par voie spectroscopique :



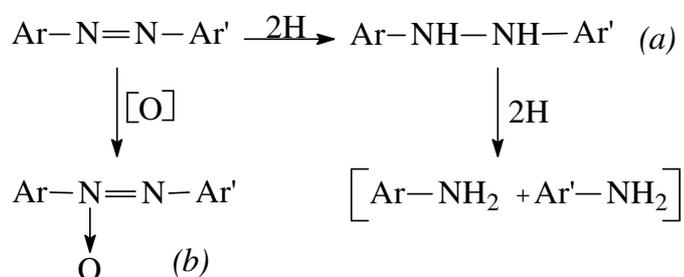
Par ailleurs, quand ils sont dissous dans des acides forts, les cis et trans azobenzène sont protonés avec formation d'acides conjugués de conformations différentes ^[31]:



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



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



I.11. Les techniques de caractérisation utilisées

La caractérisation des molécules a été possible grâce à des techniques performantes et puissantes : la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectrophotométrie ultraviolet-visible et la diffraction des rayons X.

I.11.1. Les techniques spectroscopiques (IR, UV, RMN)

Les caractéristiques spectroscopiques dans l'infrarouge dues à la liaison -N=N- ne sont pas établies avec certitude, notamment dans le cas où des groupes C=N sont aussi présents. La fréquence de vibration de la liaison N=N se situe, pour quelques composés azoïques, dans

l'intervalle 1630-1575 cm^{-1} , mais elle est souvent absente pour les dérivés azoïques symétriques.

Les composés azoïques, possèdent quelques caractéristiques spectrales UV-Visible intéressantes. En effet, des études approfondies sur les spectres azoïques ont permis de démontrer que le déplacement des bandes d'absorption est lié à l'électronégativité des substituants et la valeur de σ sa constante de Hammett que nous essayerons d'exposer et de traiter sur quelques exemples de structures organiques colorantes [32].

Les bandes RMN ^1H et ^{13}C aident à identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques [33].

I.11.2. La diffraction des rayons X sur monocristal

La cristallographie est la méthode d'analyse la plus adaptée dans la mesure où elle procure des informations précises sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace.

Pour remonter à la structure tridimensionnelle à partir des intensités diffractées, ces dernières sont traitées, corrigées par des facteurs physiques et soumis à des transformées de Fourier et des itérations d'affinement par moindres carrés jusqu'à ce que le modèle calculé de la molécule coïncide avec le modèle attendu.

Lorsqu'un cristal est soumis à un flux de rayons X, un phénomène de diffraction a lieu aboutissant à la création de nouveaux faisceaux de rayons X sous des angles et des intensités bien spécifiques.

Les angles de diffraction sont reliés par la loi de Bragg $n \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ et reflètent la géométrie du réseau direct (système cristallin, paramètres de maille). Les taches de diffraction forment le réseau réciproque.

Les intensités des faisceaux diffractés portent l'information sur le contenu atomique de la maille qui compose le cristal. Il est défini comme la convolution de cette maille par le réseau direct.

L'analyse structurale peut se diviser en six étapes :

- Sélection et montage d'un monocristal.
- Etude préliminaire.
- Collecte des données.
- Résolution de la structure.
- Affinement de la structure.
- Analyse, interprétation et présentation des résultats.

a. Sélection et montage d'un monocristal

L'utilisation d'un bon microscope pour le choix du monocristal est nécessaire car cette étape est primordiale. Le monocristal doit être un cristal unique, exempt de macles avec des faces parfaites. L'idéal serait une forme sphérique car cette forme fait disparaître les effets d'absorption. Le cristal choisi doit avoir une forme régulière et des dimensions acceptables : ni trop grand ni trop petit. S'il est trop volumineux, il est possible de procéder à une opération de taille avec une pointe métallique acérée, sous microscope.

b. L'étude préliminaire

Cette étape consiste à placer le cristal sur une tête goniométrique que l'on positionne sur le diffractomètre. Le cristal est ensuite centré afin qu'il tourne bien sur lui-même en coïncidence avec le centre du diffractomètre. Après le centrage, on collecte les réflexions qu'on indexe pour déterminer la matrice d'orientation et accéder aux paramètres de maille et au système cristallin.

c. Collecte des données

Une fois les paramètres de maille et la matrice d'orientation déterminés, on définit les conditions d'enregistrements pour obtenir les données avec une très grande précision en évitant au maximum les erreurs. Aussi il faut que l'appareillage soit stable et positionné.

d. Résolution de la structure

La résolution d'une structure cristalline est le résultat d'approximations basées sur le fait que la réception du motif structural et l'image de diffraction sont liées entre eux par les sommations de Fourier. Une structure est supposée résolue lorsque tous les atomes sont localisés dans la maille. Au début d'une résolution structurale, les modules des facteurs de structure sont supposés connus. Par contre, les positions des atomes et les phases sont inconnues.

La localisation des positions des atomes permet un premier calcul des phases et l'accès à une carte de densité électronique plus précise à partir de laquelle on pourra positionner les autres atomes et calculer les autres phases.

La résolution structurale peut se faire suivant deux méthodes :

- La méthode de Patterson qui donne des informations sur les positions atomiques.
- La méthode directe qui fournit des informations sur les phases et permet de calculer une série de Fourier.

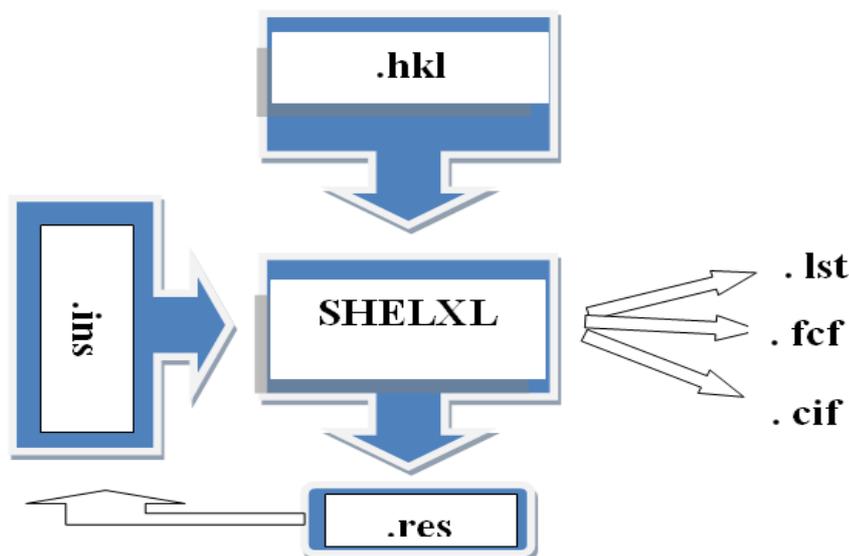
Les deux programmes utilisés pour la résolution structurale sont **SHELIXS-86**^{[34]-[35]} et **Sir** qui existent sous différentes versions.

- le **SHELIXS-86** est le **SHELIXS-87** sont des versions anciennes qui permettent d'obtenir la structure. Par contre, **Sir 97** et **92** sont utilisés pour de petites molécules ne contenant pas d'atome lourd. Ces programmes interprètent le motif et affectent des atomes aux pics. Ils sont sensibles au contenu de la maille et peuvent ne pas trouver la structure. L'ensemble de ces programmes possède une sortie au fichier (**.res**) au format **SHELIXS-87** qui peut être éditée et transformée en un fichier d'instruction (**.ins**).

e. Affinement de la structure

Après ces quatre étapes, on obtient les coordonnées atomiques avec une partie de la structure. L'assignation des atomes peut être correcte comparativement à d'autres. Les coordonnées sont très souvent approximatives et une grande partie de la structure reste à déterminer : atomes légers, hydrogène, solvant, désordres, etc.

L'organigramme qui suit résume le fonctionnement du **SHELIXS-87**^[36].



Organigramme du fonctionnement de SHELIXL

Pour l'affinement, deux fichiers sont nécessaires : le fichier (**.hkl**) qui contient les réflexions et le fichier (**.ins**) obtenu 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**) apparaît. Les fichiers (**.cif**) et (**.fcf**) sont utilisés à la fin lorsque la structure est totalement résolue pour réaliser une publication.

I.12. Propriétés et applications des structures organiques colorantes

I.12.1. Toxicité et impact sur l'environnement

Les colorants représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques organiques rencontrés dans toutes les sphères de la vie quotidienne.

La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes/an dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection.

Ces rejets (composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et traces de métaux), sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile, voire quasiment impossible, l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, même après traitement par les techniques traditionnelles.

a. Toxicité

Certains produits chimiques sont toxiques, mais nous nous intéressons dans ce qui suit à la toxicité des azoïques. Les effets cancérigènes des composés azoïques influent par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique^[37] des organismes des mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composés amino cancérigènes^[38].

Il a été établi qu'un métabolite issu de la dégradation du colorant azoïque " Bleu direct 14" par une bactérie de la peau humaine est cancérigène^[39] et que treize (13) colorants dérivés du diazo benzène possèdent une activité antifongique^[40].

Une étude sur différentes classes de colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques. Or, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés aux déformations oxydatives dans des conditions environnementales d'aérobie.

La toxicité des azoïques n'est pas un fait nouveau^[41]. Dès 1895, on a observé une augmentation du nombre de cancers de la vessie chez des ouvriers de l'industrie textile, liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques^[42]. Depuis, des travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal^{[43]-[44]}.

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

b. Epidémiologie

Si de nombreuses professions s'exposent au contact des composés organiques colorants (par l'intermédiaire des produits industriels colorés), seulement deux d'entre elles ont fait l'objet d'études épidémiologiques, en raison des nombreux cas rapportés de dermatoses professionnelles, essentiellement des dermatites allergiques au colorant (DAC) ^[45], et plus rarement des réactions d'urticaire^[46]. Ce sont les professionnels (coiffeurs, ouvriers textiles, imprimeurs...) qui sont les plus exposés aux colorants (fabrication, transport, manipulation, port d'uniformes...)^{[47]-[48]}.

c. Danger environnemental

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux, introduits en quantité trop importante, peuvent devenir toxiques pour la faune et la flore. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau ^[49].

L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales.

Il a été établi qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain. Les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture ^[50].

De ce fait, plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude du problème des effets des colorants déversés dans le milieu naturel. Le but de ces études visait l'élimination des colorants.

d. Les colorants azoïques interdits

La réglementation concerne les articles textiles et les cuirs teints avec des colorants azoïques qui peuvent libérer par réaction chimique une ou plusieurs amines aromatiques potentiellement cancérigènes au-delà d'une concentration supérieure à 30 ppm (**tableau 3**). Il est donc primordial de réaliser des tests pour déterminer la nature exacte du colorant et la présence ou non d'amines aromatiques interdites.

Les articles textiles et les cuirs concernés par cette réglementation, sont ceux susceptibles d'entrer en contact direct et prolongé avec la peau humaine ou la cavité buccale comme :

- les vêtements, les articles de literie, les serviettes de toilettes, les postiches, perruques, chapeaux, couches et autres articles d'hygiène ou sacs de couchage,
- les chaussures, les gants, bracelets de montre, sacs à main, portemonnaie/portefeuilles, porte documents, dessus de chaises, portemonnaies portés au cou,...
- tous les jouets comportant des accessoires en tissu ou en cuir.

Tableau I-3: Liste des amines aromatiques dont la présence est limitée
Chemical Abstracts Service (CAS)

Numéro CAS	Substances	Numéro CAS	Substances
92-67-1	biphényl-4-ylamine 4-aminobiphényl xénylamine	119-93-7	3,3'-diméthylbenzidine 4,4'-bi-o-toluidine
92-87-5	Benzidine	838-88-0	4,4'-méthylènedi-o-toluidine
95-69-2	4-chloro-o-toluidine	120-71-8	6-méthoxy-m-toluidine p-crésidine
91-59-8	2-naphtylamine	101-14-4	4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline) 2,2'-dichloro-4,4'-méthylènedianiline
97-56-3	o-aminoazotoluène 4-amino-2', 3-diméthylazobenzène 4-o-tolylazo-o-toluidine	101-80-4	4,4'-oxydianiline
99-55-8	5-nitro-o-toluidine	139-65-1	4,4'-thiodianiline
106-47-8	4-chloroaniline	95-53-4	o-toluidine 2-aminotoluène
615-05-4	4-méthoxy-m-phénylènediamine	95-80-7	4-méthyl-m-phénylènediamine
101-77-9	4,4'-méthylènedianiline 4,4'-diaminodiphénylméthane	137-17-7	2,4,5-triméthylaniline
91-94-1	3,3'-dichlorobenzidine 3,3'-dichlorobiphényl-4,4'-ylènediamine	90-04-0	o-anisidine 2-méthoxyaniline
119-90-4	3,3'-diméthoxybenzidine o-dianisidine	60-09-3	4-amino azobenzène

e. Élimination des colorants

Les procédés classiques, utilisés par les stations de traitement des eaux usées, sont rarement adaptés à l'élimination des colorants. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution au lieu de la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent excessifs pour une application à grande échelle ^[51].

I.12.2. Les colorants textiles

Pour une compréhension meilleure de l'application des colorants textiles, nous avons suivi, de visu, le procédé industriel utilisé par le complexe national COTITEX. Un stage de courte durée a été effectué au niveau de l'unité sise à la zone Industrielle Kechida Batna.

a. Bref aperçu sur l'entreprise COTITEX

Le complexe COTITEX de Batna fait partie du Groupe TEXMACO, issu de la restructuration de l'ex SONITEX. Ce groupe gère 24 filiales spécialisées dans la filature, le tissage et le finissage pour les matières en coton synthétique et mélange.

La capacité de production du groupe des principales matières produites en 2014 est la suivante :

- coton : 34.000 tonnes.
- Laine et mélange : 8000 tonnes.
- Acrylique : 12.000 tonnes.
- Jute : 8000 tonnes.
- Fil à coudre : 2.000 tonnes.
- Tissu laine : 100 millions ml

Le complexe Cotitex-Batna, l'une des filiales du Groupe Cotitex, a été créé dans les années 60. S'étalant sur une superficie de près de 4 hectares au niveau de la zone industrielle de Batna, l'usine englobe trois départements spécialisés dans la filature, le tissage et le finissage.

A l'instar des entreprises du secteur public, et notamment de la branche des textiles, cette entreprise a vu la capacité de sa production annuelle décroître d'année en année dans les années 90. De 25 millions de mètres linéaires produits auparavant, la production a chuté à 8 millions de mètres linéaires. L'entreprise qui produisait des couvertures et des couettes ne produit aujourd'hui que le tissu destiné à la confection de tenues pour l'armée.

Concernant l'emploi, le nombre de salariés a chuté de 1200 à 120 salariés. Néanmoins, ce complexe a connu un nouveau souffle avec la contractualisation de nouveaux marchés avec le secteur de la défense nationale.

b. Aspects écologiques des produits utilisés dans le domaine textile

Les lois sur la protection de l'environnement, entrant en application dans la plupart des pays industrialisés, concernent dans une large mesure l'industrie textile. En Allemagne, la réglementation relative au déversement des eaux résiduaires dans les canalisations publiques, stipule qu'une autorisation est nécessaire lorsque la quantité et la concentration de certaines substances dépassent les valeurs seuils fixées. Cela concerne sept (07) métaux lourds, quatre

(04) hydrocarbures volatils ainsi que le chlorure lié organiquement, le chlore libre et les colorants.

D'après la nouvelle loi sur les détergents, les agents d'encollage, les produits de débouillissage, les stabilisants de blanchiment, les séquestrants, les adoucissants et les agents d'apprêts, font partie des mouillants et des détergents. On exige que tous ces produits soient biodégradables ou bio éliminables.

Les entreprises textiles faisant partie de l'association TEGEWA ont renoncé volontairement depuis l'an 2000 aux produits auxiliaires contenant des APEO (alkyl phénols éthoxylés) car leur biodégradation entraîne l'apparition de métabolites toxiques pour les poissons.

Lors du développement de produits auxiliaires pour le traitement préalable, on doit tenir compte de cette nouvelle situation. La tâche primordiale consiste à élaborer des produits spéciaux efficaces à base de composants biodégradables sans que la qualité et la rentabilité ne soient altérées.

Dans le cas des mouillants et des détergents, la transition s'est effectuée de façon excellente. De même, il a été possible d'élaborer des produits d'extraction et des stabilisants de blanchiment non polluants, c'est-à-dire bio éliminables.

c. Procédé d'utilisation des colorants chez COTITEX ^[52]

La marchandise textile est en coton ou polyester /coton de couleur blanche. Le procédé de l'entreprise englobe les étapes suivantes :

1 – l'extraction et le débouillissage (blanchiment), dont le but est d'éliminer les substances d'accompagnement qui sont constituées d'agents d'encollage, d'impuretés et d'ébrasures métalliques provenant des étapes antérieures de traitement du coton.

Les agents d'encollage sont des substances macromoléculaires, formatrices de films protecteurs que l'on colle aux textiles. Nous distinguons les agents d'encollage naturels et les agents d'encollage synthétiques résumés dans le (**tableau I-4**).

Le coton brut arrive encollé et comporte 8-12% d'impuretés naturelles telles que les hémicelluloses, les pectines, les cires, les protéines, le calcium, le magnésium...

L'étape *extraction-débouillissage* a pour objectif le nettoyage et le blanchiment. Elle comprend plusieurs opérations: le désencollage, le mouillage, la saponification, le rinçage et le séchage.

Le **désencollage** consiste à débarrasser le textile du film encollé. Produits de désencollage.

Le **mouillage** consiste à imbiber le coton grâce à des produits auxiliaires (**tableau I-5**). Au cours de cette opération, on utilise de grandes quantités d'eau pour s'assurer d'une bonne solvatisation des fibres et d'un désencollage optimal. Les produits auxiliaires sont, en général, des substances à faible poids moléculaire, de nature chimique et de fonctions différentes. Les adoucissants, les lubrifiants, les mouillants, les humidifiants, les solubilisants, les fongicides, les agents de charge et les antistatiques font partie de cette catégorie.

Lors de la **saponification**, la soude caustique à 100°C permet d'éliminer les impuretés et de libérer les groupes réactifs de cellulose bloqués par des substances étrangères afin d'augmenter le degré du blanc.

Le caisson est ensuite acheminé vers la **laveuse** (où il est lavé avec un détergent) pour éliminer les restes du bain de débouillissage. Après un rinçage soigneux, le tissu est **séché** rigoureusement.

Agents d'encollage naturels	<ul style="list-style-type: none"> - Amidon et dérivés : produits à base d'amidon natif, dégradés et modifiés chimiquement - Dérivés de la cellulose : carboxyméthylcellulose (CMC), cellulose de méthyle, oxyéthylcellulose - Agents d'encollage à base de protéines : colle, gélatine
Agents d'encollage synthétiques	Polyester, polyacrylates, alcools de polyvinyle, copolymères styrène, acide maléique

Nom Commercial	Code
KOLASOL (1g) / SANDOZINE (1g) / PRIMASOL (2g)	IND / EH / NF
EULYSINE	S
MERPON / DEKOL / MERPON	NX / SN / DPE
FLOLUX / PRIMASOL	AM / AMK

2- La teinture et l'impression :

Le tissu est teint dans une solution de colorants de cuve qui sont très résistants aux traitements physico-chimiques; c'est pourquoi ils sont employés très largement dans la teinture et l'impression des tissus de fibres cellulosiques et protéiniques. Parmi les colorants de cuve, il y a les dérivés de l'indigo, du naphthalène, de l'antraquinone, de l'antracène et d'autres compositions polycycliques. Toutes ces combinaisons ont obligatoirement les groupements cétoniques [= C = O]. Les colorants de cuve sont produits sous forme de poudres et de pâtes spécialement préparées.

L'utilisation des colorants sous forme de pâte facilite le procédé d'impression. La pâte contient les colorants dispersés : glycérine, dispersateur, agent mouillant, antiseptique et les produits qui augmentent la stabilité de ces pâtes au stockage.

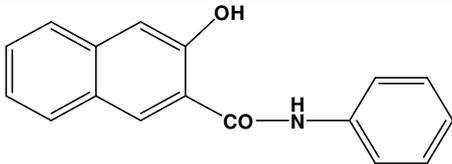
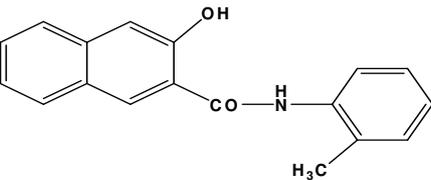
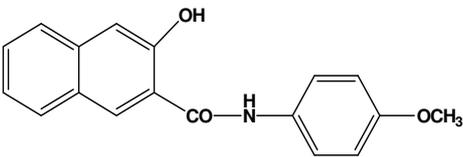
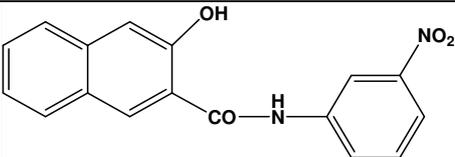
Les colorants d'impression utilisés par COTITEX, sont des colorants azoïques insolubles, largement employés pour l'impression des fibres de coton et viscose. Ce sont des colorants que l'on peut réaliser à même la fibre, en faisant réagir deux (02) composants : un copulant et un diazoïque. Pour cela, deux procédés d'impression sont employés :

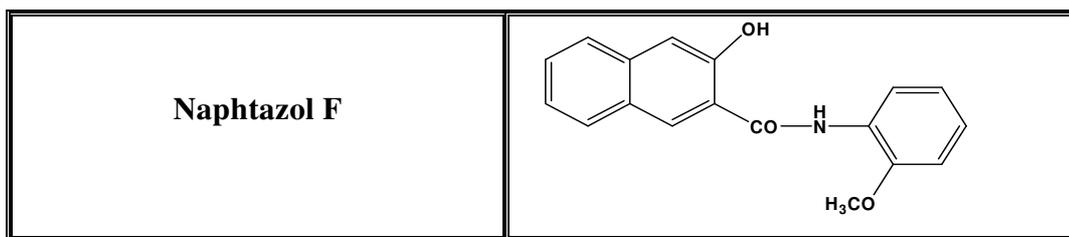
- L'impression par la pâte diazoïque sur le tissu naphtolé (traité par un naphazol)
- L'impression par le mélange de la substance azoïque et diazoïque stabilisée.

Selon le premier procédé, le tissu est traité préalablement par la solution de naphazol (**tableau I-6**) à la température de 50°C puis séché.

Exemple d'une recette d'impression :

- Naphtazol **10g/l**
- Huile d'alizarine à 50% **20g/l**
- NaOH à 30% 15ml
- Eau chaude entre 70 et 80°C **150 ml**
- Eau froide **1 litre**

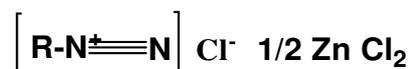
Tableau I-6: Naphtazol A et ses dérivés	
Naphtazol A	
Naphtazol D	
Naphtazol R L	
Naphtazol B	



D'autres copulants peuvent être utilisés dans l'impression diazoïque comme les sels diazoïques métalliques ou organiques préparés et stabilisés à partir de diazols.

Par exemple :

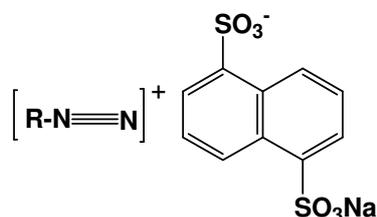
- 1) Sels double de chlorure de diazoamine et de chlorure de Zn



- 2) Fluoborate de diazoamine



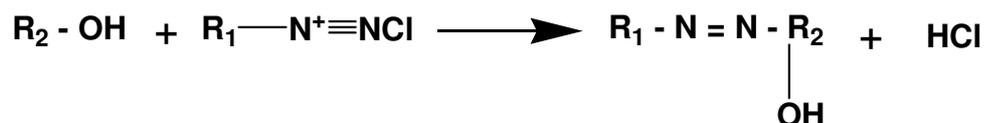
- 3) Arylsulfonate de diazonium



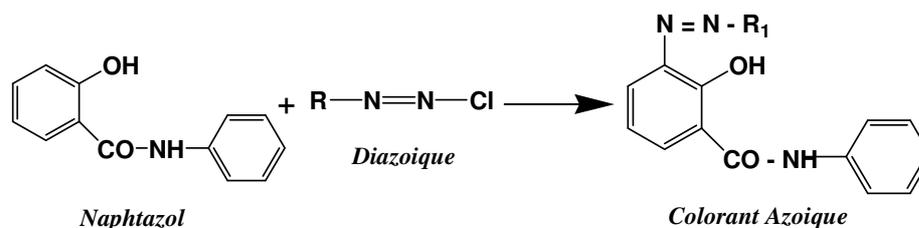
Exemple d'une recette d'impression :

- Diazol **30 à 40g/l**
- Eau tiède entre 35 et 40°C 150l
- Mélange neutre d'acétate de Na et d'acide acétique
- Epaisseur amidon **800 ml**

Les colorants se forment sur le tissu au cours de l'impression selon la réaction :



La copulation du Naphtazol (utilisé par COTITEX) avec le sel de diazoïque correspond au mécanisme général de diazotation - copulation suivant :



Le tissu imprimé est séché, puis lavé dans une solution faible de l'alcali pour éliminer les restes du naphtazol. Il est ensuite rincé deux fois à l'eau chaude puis à l'eau froide.

3 – Le thermocollage ou thermo-fixation :

Cette opération consiste à fixer les colorants synthétiques à une température que l'on fixe selon les dérivés du Naphtazol A utilisés (**tableau I-6**).

4 – Le développement :

Le tissu est acheminé vers l'équipement adéquat pour y subir le développement suivant :

- Le tissu est introduit dans une chambre dite vaporiseuse pour y subir le vaporisage à une température entre 103 et 105°. Il est ensuite rincé à l'eau froide pour éliminer les restes du bain puis oxydé pendant dix (10) minutes par une eau oxygénée à 35%. Pour détacher les restes de tous les colorants non fixés, le textile est soumis à un savonnage intensif à 98°C pendant 10 minutes puis à un rinçage à l'eau additionnée d'acide acétique à 80% pour neutraliser la couleur.

5 – L'apprêtage est la dernière opération qui consiste à donner au tissu certaines propriétés désirables, à savoir : infroissabilité, imperméabilité, bon toucher, etc...Le tissu est imprégné dans une solution de siligen SIC (adoucissant), fixapret eco (agent infroissable), polyavin PEN(adoucissant facilitant la couture).

6 – Le calandrage : opération de repassage pour rendre le tissu plus brillant.

7 – L'irrétrécissement : opération qui consiste à garder les dimensions voulues et éviter le rétrécissement.

Tableau I-7: Colorants utilisés dans l'entreprise	
Nom Commercial	Code
JAUNE BEZATHREN	F3GC
BRUN BEZATHREN	BR
GRIS BEZATHREN	CL
BRUN JAUNE BEMACRON	S2RFL
ACARLATE BEMACRON	SBWFL
BLEU BEMACRON	SBGL

I.12.3. Les colorants alimentaires

Il est admis, depuis un certain temps, que parmi les facteurs qui déterminent notre penchant pour tel ou tel aliment, figure la couleur en plus bien entendu, du goût et de l'odorat.

Le choix de l'aliment dépend à la fois de facteurs conscients et inconscients. Nous choisissons des aliments ayant un bon goût, mais également très désirables par leurs couleurs, d'où l'utilisation de plus en plus importante des colorants. Ces colorants alimentaires sont largement utilisés dans notre quotidien, pour colorer les pâtisseries, les produits laitiers, les boissons, les confiseries, les gâteaux secs, les flans...

En 1889, l'importance de leur production a amené les pouvoirs publics à réglementer l'addition de ces substances colorantes aux aliments.

C'est entre 1906 et 1933 que plusieurs chercheurs ont montré la cancérisation par divers azoïques, spécialement par le D-diméthylamino-azobenzène dit "jaune de beurre" car il servait à donner sa couleur jaune à la margarine.

Entre 1940 et 1960, les toxicologues ont réalisé de nombreux tests biologiques; ces derniers ont abouti à une sérieuse remise en cause de la plupart des colorants. Par conséquent les autorités nationales et internationales sont régulièrement conseillées par les instances scientifiques où siègent des chercheurs toxicologues.

Depuis 1985, la recherche des effets des colorants admis est sans doute moins intense mais persiste, notamment sur le plan des allergies. Les recherches s'orientent actuellement vers d'autres colorants extraits de végétaux ou produits par des microorganismes^[53].

En Algérie, un premier texte réglementaire régissant l'utilisation des colorants alimentaires a vu le jour en 1992. Il s'agit du décret exécutif 92-25 du 13 janvier 1992. Il a fallu attendre l'année 2012 pour l'actualisation de ce cadre réglementaire par le décret exécutif 12-214 du 15 Mai 2012 qui fixe la liste des additifs alimentaires autorisés.

a. Les différents types de colorants alimentaires

On peut distinguer trois types de colorants alimentaires: les colorants naturels et les colorants de synthèse fabriqués par l'industrie chimique. L'origine des colorants provient des éléments ci après:

- Les végétaux comestibles : carotte (orange), betterave (rouge)... .
- Les extraits d'origine animale ou végétale comme le rouge cochenille provenant d'un insecte d'Amérique centrale (*Coccus Cacti*), stigmate de crocus (*safran*)... .

- Les résultats de la transformation de substances naturelles : le caramel dont la coloration provient de la dégradation partielle du saccharose (brunissement).

Etant donné l'emploi massif des colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les politiques publiques se sont attachées à réglementer leur utilisation et les classer.

Cependant, cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement ou depuis peu de temps. Leur utilisation touche des domaines divers tels que :

- La confiserie (bonbons, dragées, pâtes de fruits...).
- La pâtisserie (gâteaux, tartes, biscuits secs).
- La siroperie et limonaderie.
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune) ^[54].

Le consommateur accorde une très grande importance à cette propriété sensorielle (il est bien connu qu'il "mange avec les yeux", mais il "achète aussi avec les yeux"), qu'il utilise pour apprécier ^[55]:

- L'identité/authenticité des denrées.
- La qualité.
- La fraîcheur.

L'industrie est ainsi obligée de normaliser la couleur de certaines préparations, quel que soit le degré de maturité des fruits utilisés (concentré de tomate, jus de fruits...).

b. Classification des colorants alimentaires

Les colorants alimentaires sont classés :

➤ **selon leur origine**

1. Colorants naturels

Leur origine est presque exclusivement végétale à l'exception de la cochenille. La référence au caractère naturel ne peut être admise pour les colorants s'ils sont modifiés par voie chimique ^[56].

2. Colorants de synthèse

Ils appartiennent à des séries chimiques diverses dont les dérivés de triphényl-méthane, ou des dérivés azoïques.

3. Colorants minéraux

Ils sont destinés au traitement en surface ou à certains usages uniquement de produits alimentaires (**tableau I-8**) ^[57].

Système international de numérotation adopté par l'Algérie (SIN)	Substances	Utilisations
170	Carbonate de calcium	Croutes de fromages, charcuteries, confiseries, décors de pâtisseries
171	Oxyde de titane	Croutes de fromages, charcuteries, confiseries, décors de pâtisseries, gommages à mâcher
172	Oxyde et hydroxyde de fer	Croutes de fromages, charcuteries, confiseries, décors de pâtisseries
173	Aluminium	Croutes de fromages, charcuteries, confiseries, décors de pâtisseries
174	Argent	Croutes de fromages, charcuteries, confiseries, décors de pâtisseries
175	Or	Croutes de fromages, charcuteries, confiseries, décors de pâtisseries
180	Pigment rubis	Croutes de fromages

➤ selon leurs doses journalières admissibles

Le comité mixte FAO (Organisation des Nations Unies pour l'agriculture et l'alimentation) / OMS (Organisation mondiale de la santé), a classé les colorants en cinq catégories ^[58].

1. Catégorie A (DJA spécifiée)

La dose journalière acceptable (DJA) représente la quantité d'une substance qu'un individu moyen de 60 Kg peut théoriquement ingérer quotidiennement, sans risque pour la santé. Elle est généralement exprimée en mg de substance par Kg du poids corporel.

La DJA est, à l'heure actuelle, le meilleur outil pour exprimer la relation entre l'innocuité d'un additif et la consommation par l'homme. Elle représente une estimation de la toxicité chronique (à long terme). Elle est attribuée à une substance, suite à un examen approfondi de l'ensemble des données toxicologiques, biologiques et métaboliques disponibles.

Valeur des doses admises (mg/kg/jour) pour certains colorants :

- Rouge de cochenille 0-4
- Jaune orangé S 0-2.5
- Indigotine 0-5
- Jaune de quinoléine 0-10
- Tartrazine 0-7.5 ^[59]

2. Catégorie B (DJA non spécifiée)

Une ‘‘DJA non spécifiée’’ est l’expression employée lorsqu’il n’est pas jugé indispensable d’attribuer une DJA chiffrée à une substance. C’est le cas d’une substance dont les données des études toxicologiques, biochimiques et cliniques ont conclu que la consommation d’une substance ne présente pas de danger pour la santé (chlorophylles, rouge de betterave...).

3. Catégorie C (DJA temporaire)

Une DJA temporaire est fixée en attendant que les données complémentaires soient fournies dans un délai déterminé. Cette mesure suppose que les données toxicologiques sont suffisantes pour assurer la sécurité d’emploi de l’additif pendant la période d’application de la DJA temporaire (caramel préparé par les procédés à l’ammoniaque 0-100mg/kg/jour).

4. Catégorie D (DJA indéterminée)

Elle s’applique pour les colorants pour lesquels on ne possède pratiquement aucune donnée toxicologique (Xanthophylles, anthocyanes).

5. Catégorie E

Elle concerne les colorants qui se sont révélés nocifs et qui ne doivent pas être ajoutés aux denrées alimentaires.

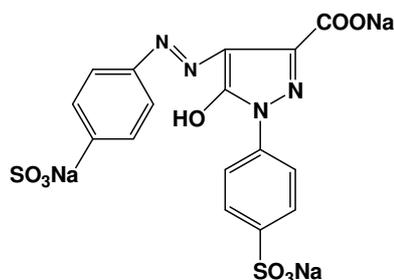
- Auramine- Orange SS- Chrysoïdine- Fushine
- Jaune de beure-Jaune AB
- Rouge écarlate- Soudan I et II
- Vert guinée B- Ponceau SX et 3R
- Rouge de méthyle- Jaune naphthol S.

c. Exemple d’un nouveau substitut naturel

L’enjeu de la synthèse des colorants alimentaires est d’autant plus important que les réglementations sont particulièrement strictes et en évolution constante avec les nouvelles données sur la toxicité ^[60].

La Tartrazine est un colorant synthétique qui comporte un groupement «azo» et qui donne la couleur jaune. Si cet additif est autorisé dans la plupart des pays d'Europe, il est interdit en Autriche, Finlande, Norvège et Suisse.

Les industriels essayent actuellement de trouver des colorants de remplacement, mais ce n'est pas si simple. A titre d'exemple, la tartrazine peut être substituée par des colorants jaunes naturels comme la curcumine, le carotène et la riboflavine. Cependant, ils sont peu ou pas du tout solubles en milieu aqueux. L'eau étant l'élément essentiel d'un bon nombre d'aliments, ces colorants sont impropres à remplacer la tartrazine^[25].



Structure chimique du tartrazine (E 102)

Le caramel pose également des difficultés ; brun, orange, clair ou foncé, il n'est malheureusement jamais jaune. De plus, il est toujours difficile de maîtriser sa coloration.

Le développement de la synthèse de nouveaux colorants se révèle de plus en plus nécessaire et utile face à ce défi. Les POP (produits d'oxydation de la phloridzine) se présentent comme les candidats potentiels au remplacement de la tartrazine.

d. Stabilité des colorants alimentaires

Les colorants alimentaires les plus menacés d'instabilité sont les pigments naturels qui sont particulièrement sensibles à la composition de l'aliment, aux conditions des procédés, d'emballage...

Les principaux facteurs qui interviennent sont récapitulés dans le (tableau I-9).

Tableau I-9: Différents facteurs qui influent sur la stabilité des colorants alimentaires ^[57]		
Facteurs	Effets	Remèdes
Lumières	Décoloration	Conservation à l'abri de la lumière
Ph	Dépôts à pH bas Changement de couleur	Micro encapsulation
Chaleur	Changement de couleur	Modification de procédés
Oxydation	Dégradation et décoloration	Micro encapsulation anti oxydante
Métaux	Décoloration, dépôt de ca ⁺⁺	Agents chélatants
So ₂	Décoloration	Diminuer le SO ₂ , et le remplacer

e. Biocinétique des colorants alimentaires

Le mécanisme d'action et le degré de toxicité sont conditionnés par les propriétés physicochimiques du colorant. Le caractère liposoluble ou hydrosoluble va conditionner sa vitesse d'absorption, son affinité de distribution, son aptitude à la métabolisation, à l'excrétion ou la rétention.

1. Absorption

En tant que substances présentes dans l'alimentation, les colorants vont se retrouver dans le tube digestif où ils vont subir l'action des sucs digestifs et de la flore intestinale.

L'absorption gastrique ou intestinale dépendra du caractère physico-chimique du colorant :

- **Gastrique** : concerne beaucoup plus les colorants à caractère acide, car ils seront non ionisés. Selon les théories de l'absorption intestinale, les composés hautement polaires sont faiblement absorbés dans le tube digestif. Si les molécules des colorants ne sont, en général, que très peu absorbés, il n'en est pas de même pour les métabolites produits au cours de l'azoréduction microbienne. Ainsi 95% de la dose orale de tartrazine seraient absorbés par cette voie chez le rat et l'on retrouve dans l'urine après 48 heures : 1% de tartrazine, 22 % d'acide D-acétamidobezéne sulfonique, 74 % d'acide sulfonilique 5 ^[61].

Chez l'enfant, l'absorption des colorants est importante et ce pour deux raisons :

- ✓ L'achlorydrie du contenu stomacal (diminution de la concentration en HCl) entraîne une vitesse d'absorption.
- ✓ L'immaturation hépatique entraîne une mauvaise dégradation qui a pour conséquence l'accumulation des colorants^[62].

2. Biotransformation

a) Action de la flore intestinale

La flore intestinale semble jouer un rôle important sur les colorants azoïques grâce à la présence d'une activité azo-réductasique dont le résultat est la rupture de la $-N=N-$ faisant apparaître des amines cycliques qui peuvent, à leur tour, être absorbés ou métabolisés.

La vitesse de dégradation est assez rapide mais varie selon le composé : 44 % de la tartrazine seraient dégradés en 4 heures, alors que 90 % de méthylage (non autorisé) le seraient dans le même temps dans la lumière digestive^[27].

L'action de la flore bactérienne peut être considérée comme une action métabolique.

b) Catabolisme hépatique

Si les molécules des colorants sont absorbées par la muqueuse intestinale, elles sont transportées par voie sanguine et atteignent très rapidement le foie. Ce dernier fait subir à ces molécules, des dégradations qui ont lieu essentiellement au niveau des microsomes. Ces réactions sont surtout des réductions de $-N-$ désalkylation, des hydroxylations ou des conjugaisons.

3. Elimination

La voie urinaire est la principale voie d'élimination des colorants où 80 à 95 % de leurs métabolites à caractère hydrosoluble, sont ainsi éliminés plus ou moins rapidement, soit inchangés, soit sous forme de leurs métabolites et / ou de leurs dérivés conjugués.

La bile représente aussi une voie d'excrétion, environ 5 % de la dose ingérée sont déversés par la bile dans le duodénum. Les colorants peuvent être éliminés par les selles, ou subir une réabsorption au niveau de l'intestin, si bien qu'une circulation entérohépatique s'établit. Ce phénomène assure aux colorants une longue durée de vie dans l'organisme, leur élimination définitive sera assurée par le rein^[62].

4. Aspects toxicologiques des colorants alimentaires^[63]

Si la plupart des colorants alimentaires sont des molécules organiques, ils peuvent être de nature minérale comme le bleu de cobalt ou le jaune de chrome. Certains d'entre eux peuvent se révéler toxiques d'où leur classification comme additifs à utilisation contrôlée^[64].

a) Sur le plan cancérigène

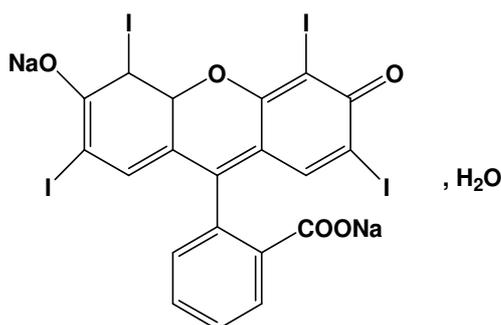
Les colorants azoïques autorisés comme additifs alimentaires sont des composés sulfonés hydrosolubles. Théoriquement, ils ne devraient pas être cancérigènes parce qu'ils sont éliminés rapidement et leur métabolisme ne fait apparaître que des dérivés (amines sulfonés, carboxyles ou hydroxylés).

Ce sont les dérivés liposolubles tels que le jaune de beurre, qui se sont révélés comme très carcinogènes ^[61].

b) Sur le plan mutagène

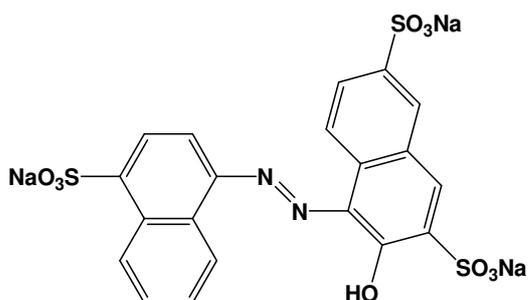
Les effets mutagènes ont été recherchés pour les colorants sur la bactérie *Escherichia coli* présente dans l'intestin. Aucun effet mutagène n'a été noté pour les produits autorisés, et cela, dans une large gamme de doses.

Seule l'érythrosine a fait preuve d'une activité mutagène due à la molécule ^[65] du xanthène. Des modifications induites par divers colorants ont été observées sur la synthèse de l'ARN et sur la configuration de la chromatine nucléaire des hépatocytes chez le rat.



Structure chimique de l'érythrosine (E 127)

L'amarante par exemple, tout comme d'autres azoïques, stimule *in vitro* la synthèse de l'ARN dans les noyaux cellulaires hépatiques, bien qu'il y ait une inhibition de l'ARN polymérase. Les noyaux traités montrent également une haute susceptibilité à l'ADNase et présente une dissociation de l'hétérochromatine.



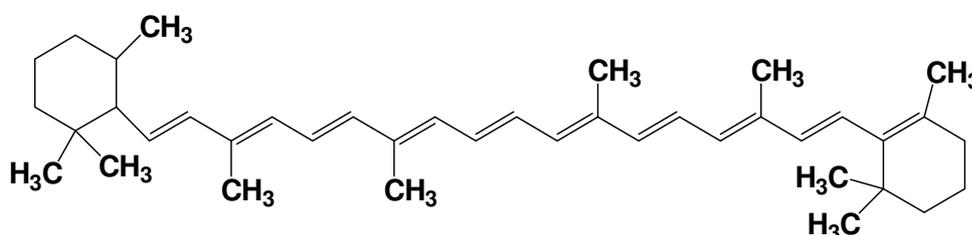
Structure chimique de l'amarante (E 123)

Cependant toutes ces analyses ont été réalisées in vitro et d'après les auteurs, il reste à relier les résultats à une toxicité in vivo.

c) Sur le plan allergène

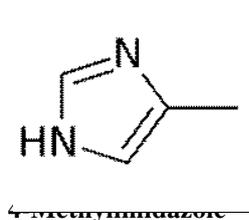
Les colorants naturels sont connus pour être à l'origine de quelques allergies, notamment le carotène, le rouge de betterave et la chlorophylle. Il n'est donc pas impossible que certaines allergies aux fruits soient liées à la présence de substances colorantes.

Néanmoins, certains cas ont été soulevés, notamment les caroténoïdes de par leur activité provitaminique A. Leur ingestion à de fortes quantités par l'homme n'induit pas d'hypervitaminose A, mais entraîne une hyper-caroténémie en colorant la peau en jaune ^[66].



Structure chimique de la β – Carotène

Aucune discrimination toxicologique n'est justifiée entre le caramel produit par chauffage du saccharose et les caramels de commerce à l'exception du caramel préparé par les procédés à l'ammoniaque ou aux sels d'ammonium. Ces préparations peuvent produire des dérivés imidazoliques, en particulier le 4-méthylimidazole ($\text{CH}_3\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2$) qui présente des propriétés convulsivantes ^[67].



Pour les colorants de synthèse, chez les individus ayant des désordres allergiques complexes ou combinés, l'intolérance à la tartrazine semble être élevée puisque :

- 44 malades sur 112 participants aux tests, développent des troubles caractéristiques.
- lorsque les tests de tartrazine sont réalisés chez des individus sans terrain allergique connu, aucune réaction ne se développe.

On peut souligner ainsi deux éléments : d'une part, la tartrazine est effectivement capable de déclencher des réactions allergiques ; d'autre part, ce sont les personnes sujettes à d'autres réactions similaires qui y sont assez spécifiquement sensibles ^{[66]-[68]}.

d) Autres

- Action cathartique

L'action cathartique (effet laxatif) de certains azoïques a été mise en évidence dès 1950 aux USA (diarrhées violentes des enfants ayant mangé des confiseries et du pop corn coloré par l'orange I, le soudan I jaune AB, et l'orange SS ^[69]).

- Action sur les enzymes

Les résultats d'expériences entreprises in vitro, ont démontré que certains colorants diminuent, voire même inhibent l'activité de certains enzymes ^[69]. Nous avons classé les effets des colorants sur l'activité des enzymes dans le (**tableau I-10**).

Tableau I-10: Action perturbatrice des colorants sur l'activité enzymatique	
ENZYME	COLORANT
Digestion des sucres	Enrythrosine , Orange G, vert brillant
Enzymes lypolitiques du pancréas	AuramineO, Vert brillant.
Pepsine, trypsine	Indigotine, tartrazine, jaune naphtol, noir brillant, orange SX , ponceau3R ,vert brillant
Déshydrogénases	Vert brillant.
Catalase	Auramine O, orange GG
Aldolase	Jaune de beurre (para-diméthylamino-azo-benzene)
Arginase	Vert brillant

I.12.4. Les colorants alimentaires autorisés en Algérie

Le but du rajout des colorants alimentaires peut être résumé comme suit :

- compenser les pertes de couleur dues à l'environnement extérieur.
- renforcer les couleurs naturelles ;
- ajouter de la couleur à des aliments sans couleur ou qui auraient des couleurs différentes.

A titre d'exemple, les colorants alimentaires autorisés en Algérie par le décret exécutif 12-214 du 15 Mai 2012, sont dotés du numéro SIN (système international de numérotation) qui est composé de trois chiffres, celui des centaines est le 1 et celui des dizaines correspond à leur couleur.

- **0** pour le jaune / **1** pour l'orange / **2** pour le rouge / **3** pour le bleu / **4** pour le vert / **5** pour le brun / **6** pour le noir / **7** pour les colorants minéraux / **8** pour les colorants spéciaux.

Tableau I-11: Les colorants autorisés en Algérie	
SIN	Nom de l'additif alimentaire
100	Curcumines Colorant
101(i)	Riboflavine, synthétique Colorant
110	Jaune FCF
122	Azorubine (Carmoisine)
140	Chlorophylles Colorant
143	Vert solide FCF
151	Noir brillant (Noir PN)

I.12.5. L'industrie pharmaceutique ^[70]

a. Le procédé d'enrobage des comprimés

L'enrobage des substances pharmaceutiques à l'état solide sert très souvent comme support de dosage, soit sur la surface externe des comprimés soit sur les plaquettes ou emballages fournis avec les capsules en gélatine. L'enrobage est utilisé à de nombreuses fins :

- Il protège le comprimé (ou le contenu de la capsule) des acides stomacaux
- Il protège la paroi stomacale des médicaments agressifs tels que l'aspirine à revêtement entérique
- Il procure une libération retardée du médicament
- Il aide à conserver la forme du comprimé

Idéalement, le comprimé devrait libérer graduellement la substance médicamenteuse et le médicament devrait être à même d'être digéré hors estomac. L'enrobage peut être spécialement formulé pour réguler la vitesse de dissolution du comprimé et déterminer l'endroit où les substances médicamenteuses actives doivent être absorbées dans le corps après leur ingestion. De nombreux facteurs peuvent influencer les propriétés finales des comprimés pharmaceutiques :

- Composition chimique
- Procédé d'enrobage
- Temps de séchage
- Surveillance de l'environnement et du stockage

b. Conception et contrôle du procédé d'enrobage

L'enrobage des comprimés est effectué dans un espace contrôlé, à l'intérieur d'un tambour rotatif perforé. Des déflecteurs angulaires montés sur le tambour et un flux d'air permettent de mélanger la couche de comprimés.

De ce fait, les comprimés sont soulevés et se déplacent des parois du tambour vers le centre, exposant ainsi toutes les surfaces des comprimés à un enrobage déposé / diffusé en quantité encore plus grande.

L'enrobage liquide par pulvérisation est ensuite séché sur les comprimés par de l'air chauffé administré à travers la couche de comprimés depuis un ventilateur. Le débit d'air est régulé selon la température et le volume pour obtenir des taux de séchage et d'extraction contrôlés, et maintenir la pression du tambour légèrement inférieure à celle de la pièce.

Le matériel dédié à l'enrobage des comprimés peut comporter des pistolets pulvérisateurs, panneaux d'enrobage, panneaux de polissage, réservoirs à solution, mélangeurs et mixeurs, homogénéisateurs, broyeurs, pompes péristaltiques, ventilateurs, enveloppes à vapeur, tubulures de chauffage et d'évacuation, échelles et filtres. Les procédés d'enrobage des comprimés peuvent inclure un enrobage en sucre (tous les mélanges d'eau purifiée, dérivés de cellulose, polyvinyl, gommés et sucre) ou une pellicule protectrice (eau purifiée, dérivés de cellulose).

Le procédé d'enrobage est généralement une tâche effectuée par lot et elle se compose des phases suivantes :

- Identification des lots et choix de la formule (enrobage en sucre ou pellicule protectrice)
- Chargement / Préparation (toutes les matières premières doivent être dosées avec précision et précaution).
- Pulvérisation (l'application et le laminage sont effectués simultanément)
- Séchage
- Refroidissement
- Déchargement

Un système de contrôle doit permettre une certaine souplesse dans la conduite des tâches de contrôle. Ces tâches précises et réitérables sont inhérentes à l'environnement du procédé d'enrobage, et comporte les fonctions suivantes :

- Contrôle précis en boucle, avec programmation des profils de points de consigne.
- Système de gestion des formules pour une paramétrisation facile.
- Contrôle séquentiel pour les stratégies de contrôle complexe.
- Collecte sécurisée des données en ligne à partir du système de recouvrement pour analyse.
- Afficheur pour opérateur local avec des graphiques explicites et un accès contrôlé aux paramètres.

Le Panel de supervision Eycon™ représente une solution idéale pour le procédé de recouvrement des comprimés.

I.12.6. L'industrie cosmétique et photographique

Les complexes métalliques des azoïques.

Le champ de l'industrie des vernis celluloseux recherche des produits facilement solubles dans les solvants. Ils sont utilisés pour réaliser des vernis intensément colorés et résistants à la lumière. Pour y parvenir, on a recours aux complexes métalliques (Cr, Co, etc.) de ligands azoïques, de groupes SO₃H et CO₂H ou de groupes sulfoniques salifiés par des bases organiques. C'est à ce type qu'appartiennent, par exemple, les colorants « Zapon » utilisés pour les laques d'automobiles. Il y a également les exemples de complexes métalliques 1:2 (1 atome de métal pour deux molécules de colorants) comme c'est le cas du chrome +5.

I.12.7. Conclusion

Nous pouvons conclure à ce stade de l'étude que les structures organiques chromogènes constituent un domaine d'investigation et d'intérêt très important vues les multiples applications agro-sanito-industrielles potentielles^[71].

A l'inverse des médicaments, les substances organiques colorantes commerciales ne sont pas des produits chimiques purs et leur constitution n'est souvent pas divulguée par l'industrie. Leurs appellations sont généralement triviales et parfois aléatoires et constituent souvent des marques déposées et protégées ne donnant aucune indication sur la structure mais caractérisant la nuance et la technique d'application. Des lettres attirent l'attention sur une nuance (**R** : rouge ; **2R** : plus rouge ...) ou une qualité (**L** : résiste à la lumière)^[72].

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

Deuxième partie

Les complexes azoïques

I.1. Définition

Le complexe de coordination est défini comme un édifice poly-atomique composé d'un ou de plusieurs cations (en général métalliques) entouré de ligands (coordinats). On définit ces derniers comme des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, pour former des liaisons chimiques.

La nature et la charge des composants du complexe, déterminent si ce dernier est neutre, chargé positivement ou négativement. En général, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être des ions, des atomes ou des molécules sont soit neutres, soit chargés négativement (ou positivement).

I.2. Stabilité des composées de coordination

Règle des 18 électrons ^{[73]-[74]}

Les composés stables ou isolables à base des métaux de transition obéissent à une règle semi-empirique analogue à la règle de l'octet : le métal tend à accepter de la part des ligands qui l'entourent, le nombre d'électrons nécessaires pour compléter sa couche de valence à un nombre optimal d'électrons (NE=18) pour qu'il acquiert la configuration électronique du gaz rare le plus proche.

Pour effectuer le décompte des électrons d'un complexe, il faut connaître le nombre d'électrons de valence apportés par le métal de transition et le nombre d'électrons apportés par les ligands (coordinats) entourant ce métal. En général, la structure électronique d'un atome de métal de transition isolé est du type $(n - 1) d^x ns^2$, à quelques exceptions près comme le chrome ($3d^5 4s^1$). Conventionnellement, on place tous les électrons de valence dans la sous-couche d et on dit que le métal est d^{x+2} . Le **tableau I-12** récapitule le décompte ainsi obtenu.

Tableau I-12: Configuration des éléments du groupe 10 en fonction du degré d'oxydation		
Groupe 10	Groupe 10	Degré d'oxydation n
Ni (3d)	0	10
	I	9
Pd (4d)	II	8
	III	7
Pt (5d)	IV	6

Le décompte des électrons apportés par les ligands dépend de la nature des ligands: L, X et Z. Dans ce décompte, il faut évidemment tenir compte de la charge globale du complexe quand celui-ci est ionique.

Cette règle est bien suivie dans le cas de petits ligands à champ fort et des métaux à bas degré d'oxydation. Si on considère la première période des éléments de transition, les orbitales 3d, 4s et 4p ont des énergies voisines et peuvent conduire à des liaisons entre le métal et les ligands. C'est le cas pour les éléments V, Cr, Mn, Fe et Co qui donnent lieu, en général, à des complexes où l'atome métallique est entouré de 18 électrons. Cependant, cette règle supporte un grand nombre d'exceptions^[37]. À gauche du tableau périodique (Sc et Ti par exemple), les orbitales 3d sont d'énergie plus élevée que celle des orbitales 4s et 4p. Pour les éléments situés à l'autre extrémité de ces périodes (Ni, Cu et Zn), les orbitales 3d sont d'énergie trop faible pour que leur électrons soient des électrons de valence. Dans le cas d'une géométrie plan-carré, le nombre optimal passe à 16. Pour les métaux de configuration électronique d^8 , on rencontre plus ou moins fréquemment de tels complexes à 16 électrons et à géométrie plan carré ; c'est le cas en particulier du Rh(I), le Ni(II), le Pd(II) et le Pt(II).

I.3. Les différents types de complexes

Le nombre d'ions (ou atomes) centraux détermine la classification des complexes. Si les ligands sont organisés autour d'un seul ion central, il s'agit de complexes monométalliques ou mononucléaires. Si l'entité complexe comporte plus d'un centre métallique, on parle de complexes polymétalliques (**figure 1**).

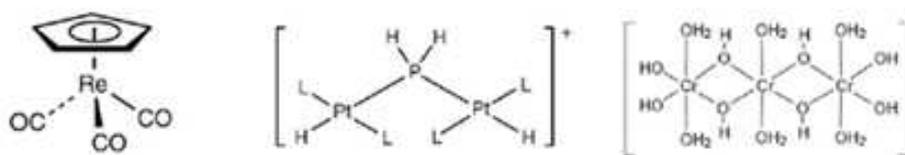


Figure 1

Si les centres métalliques manquent d'une liaison métal-métal sera faible. Le complexe résultant est dit agrégat (cluster) (**figure 2**).

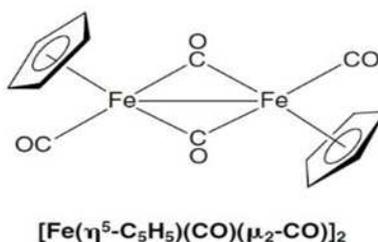


Figure 2

Dans le domaine de la chimie organométallique et inorganique, il existe une grande variété de structures bi^[75] et polymétalliques^{[76]-[77]}, avec ou sans liaisons métal-métal, avec ou sans ligands pontants et avec un nombre d'atomes de métal qui peut varier entre deux et plusieurs centaines. Dans ce qui suit, nous n'aborderons que les complexes monométalliques.

I.4. Ligands

Un ligand est un atome, un ion ou une molécule qui porte des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux.

I.4.1. Types de ligands

Tous les ligands sont, de manière conventionnelle, considérés comme neutres. Il existe alors deux classes^[78] de ligands. La distinction principale est liée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal: s'il apporte une paire d'électrons, c'est un ligand de type **L** et s'il n'en apporte qu'un seul, il est de type **X** ou **Z**.

Cependant, certains ligands peuvent apporter plus de 2 électrons au métal. La notation précédente, introduite par M.L.H. Green, se généralise et on parlera alors de ligands **L_n X_m**.

I.4.2. Ligands L

Le cas le plus simple est celui des molécules qui se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'une paire libre portée par l'un de leurs atomes. La liaison métal-ligand est assurée par les deux électrons apportés par le ligand. On peut citer, par exemple, les amines **NR₃** et les phosphines **PR₃** qui portent une paire libre sur l'atome d'azote ou de phosphore et la molécule d'eau ou d'éther (**OR₂**) qui peuvent se coordonner au métal grâce à l'une des deux paires libres de l'atome d'oxygène. Le monoxyde de carbone est aussi un ligand de type **L** par l'intermédiaire de la paire libre portée par l'atome de carbone (**figure 3**).

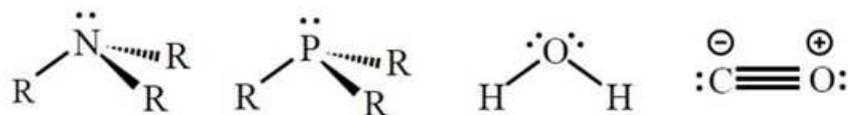


Figure 3

Il existe d'autres cas dans lesquels les deux électrons apportés caractérisent une liaison entre deux atomes du ligand **L**, et non plus une paire libre. Ça peut être une liaison π , comme dans la molécule d'éthylène, ou, plus curieusement, une liaison sigma, comme pour la molécule de dihydrogène (**figure 4**) ou de C_2H_4 .

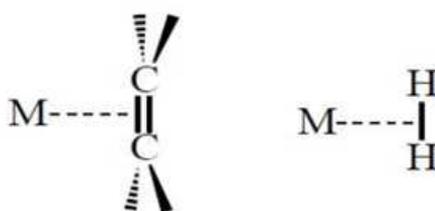


Figure 4

Dans ces exemples, deux atomes du ligand sont liés de façon équivalente au centre métallique, d'où une haptacité du ligand égale à 2. Ce type de liaison est noté par la lettre grecque η , la nomenclature utilisée étant respectivement $\eta^2-C_2H_4$ ou η^2-H_2 .

I.4.3. Ligands X (Radicalaires)

Ces ligands apportent un seul électron dans la sphère de coordination du métal. À l'état neutre, les ligands **X** sont des radicaux et la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand et par un électron du métal. L'hydrogène (**H**) est un ligand **X**, de même que les halogènes (**F**, **Cl**, **Br**, **I**), les radicaux alkyles (**CR₃**), amido (**NR₂**), alkoxyles (**OR**), cyano (**CN**) etc... (**figure 5**).

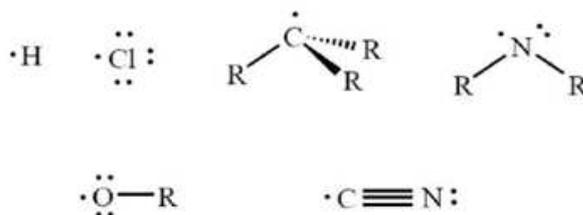


Figure 5

I.4.4. Ligands L_nX_m

Les ligands peuvent s'écrire sous la forme L_nX_m quand ils impliquent, pour leur coordination au métal, n paires d'électrons et m électrons célibataires. À l'état fondamental, l'atome d'oxygène possède deux électrons non appariés (**figure 6**). Il s'agit d'un ligand de type X_2 , qui sera lié à un métal de transition pour constituer un complexe « oxo ». Il en est de même pour les ligands sulfido (S) et imido (N-R) (**figure 7**).

L'azote atomique, avec trois électrons célibataires, est un ligand X_3 (**figure 7**) qui mène à la formation de complexes «nitrido».

Dans chaque cas, on retient tous les électrons célibataires portés par l'atome lié au métal.

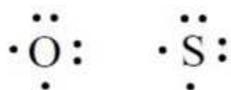


Figure 6

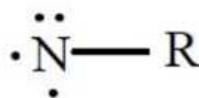


Figure 7

Une famille importante de molécules qui jouent le rôle de ligands L_nX_m est celle des polyènes conjugués qui forment avec le métal les «complexes π », c'est-à-dire des complexes dans lesquels le système π du ligand interagit avec le centre métallique. A titre d'exemple, le ligand cyclopentadiényle C_5H_5 (noté Cp) dont une structure de Lewis (**figure 8**) montre que le système π contient cinq électrons (deux liaisons π et un électron célibataire).

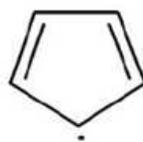


Figure 8

Si ce ligand se coordonne au métal de manière que les cinq atomes de carbone soient à égale distance du centre métallique (coordination $\eta^5-C_5H_5$), les cinq électrons π seront impliqués dans les liaisons métal-ligand, ce qui conduit à décrire le cyclopentadiényle comme un ligand L_2X . Deux représentations graphiques sont alors possibles suivant le type de description localisée ou délocalisée du système (**figure 9**).

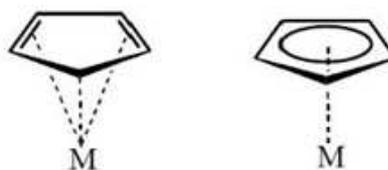


Figure 9

Deux autres modes de coordination peuvent être envisagés pour le ligand cyclopentadiényle et sont observés dans certains complexes. Si trois électrons π seulement (une double liaison et l'électron célibataire), sont apportés dans la sphère de coordination du métal, C_5H_5 jouera le rôle d'un ligand **LX**. Dans ce cas, seuls trois atomes de carbone sont liés au métal, le mode de coordination étant alors $\eta^3-C_5H_5$ (**figure 10**).

Enfin, le métal peut être lié au seul centre radicalaire (ligand **X**) conduisant à une coordination $\eta^1-C_5H_5$ (**figure 11**). Dans ce cas, nous parlerons de complexe π puisque le centre métallique n'interagit qu'avec un seul atome de carbone du cycle avec lequel il constituera une liaison sigma. Nous concluons que le ligand cyclopentadiényle est ambivalent (**tableau I-14**).

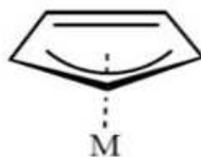


Figure 10



Figure 11

Cette diversité du mode de coordination existe pour les autres polyènes conjugués. Ainsi, le butadiène peut se comporter comme un ligand **L₂** si les électrons des deux liaisons sont impliqués (η^4 -butadiène, **figure 12**) ou comme un ligand **L** avec une seule liaison π en interaction (η^2 -butadiène, **figure 13**).

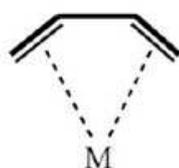


Figure 12

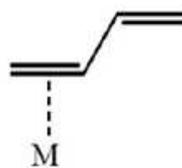


Figure 13

De la même façon, le benzène peut se coordonner en η^6 (ligand **L₃**), en η^4 (ligand **L₂**) ou en η^2 (ligand **L**) (**figure 14**). Dans les modes de coordination η^4 et η^2 , les six atomes de carbone ne sont plus équivalents (quatre et deux sont respectivement liés au métal), ce qui perturbe la conjugaison des électrons π . Cela se traduit par une perte de la planéité du cycle.

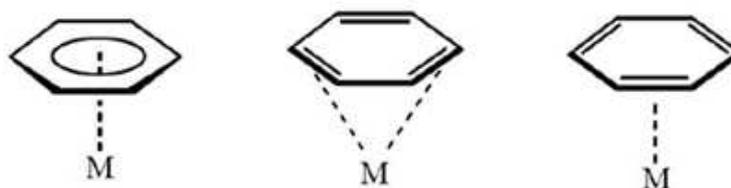


Figure 14

Les ligands peuvent se lier à un centre métallique par plusieurs sites sans que les électrons impliqués ne soient conjugués. Nous parlerons, dans ce cas, de ligands polydentates (bidentates, tridentates), par opposition aux ligands monodentates tels que PR_3 , CR_3 , etc.

A titre d'exemple, le ligand 1,2-bis (diméthylephosphino) éthane est un ligand bidentate puisqu'il peut se coordonner par ses deux sites phosphino (**figure 15**). Chaque site porte une paire libre et se comporte comme un ligand L_2 vis-à-vis du métal. Le ligand 1,2-dioxyéthane ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) est aussi un ligand bidentate (**figure 16**), mais chaque atome d'oxygène n'apporte qu'un électron au métal (ligand X_2).

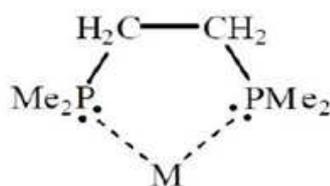


Figure 15

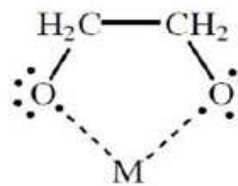


Figure 16

I.4.5. Ligands Z

Les ligands Z sont des acides de Lewis qui n'apportent pas d'électrons au métal mais qui, au contraire, se lient au métal afin d'obtenir leur paire d'électrons manquante. Exemples : BH_3 , AlMe_3 .

LIGANDS	TYPES	NOMBRE D'ELECTRONS DONNES AU METAL
H, CH ₃ , Ph	X	1
C ₂ H ₄ , CO, PPh ₃ , O ₂ , N ₂	L	2
π -Allyle, π -ényle	LX	3
Dioléphine, Diamine	L ₂	4
Cyclopentadiényle, Diényle	L ₂ X	5
Porphyrine	L ₂ X ₂	6
hydrocarbure aromatique	L ₃	6
Cycloheptatriène	L ₃ X	7
Cyclooctatétrène	L ₄	8

LIGANDS	TYPE	NOMBRE d'électrons	CONDITION
F, Cl, Br, I, OR, NR ₂ , PR ₃ , NO, allyle	X	1	en fonction des besoins du métal
	LX	3	
-CR ₂ Carbènes =CR ₂	L	2	carbène électrophile
	X ₂	2	carbène nucléophile
Phosphinidène, OXO, O, NR, PR	X ₂	2	en fonction des besoins du métal
	LX ₂	4	
Carbyne ≡CH	X ₃	3	carbyne électrophile
	LX	3	carbyne nucléophile
Nitrure ≡N	X ₃	3	en fonction des besoins du métal
	LX ₃	5	
Alcyne RC≡CR	L	2	en fonction des besoins du métal
	L ₂	4	

I.4.6. Ligands chélatants

Certains ligands possèdent plusieurs paires libres sur des sites différents de la molécule. Cette dernière peut former simultanément plusieurs liaisons coordinatives avec le métal central qui se retrouve enfermé comme par les pinces d'un crabe. Ces ligands sont dits chélates. Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands monodentés^[79].

I.4.7. Ligands pontants

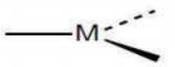
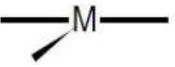
Un ligand bidentate^[80] ayant deux points d'attachement à un ion métallique forme un pont dans la structure du complexe. Les ligands neutres bidentates incluent les diamines: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$, les diarsine: $\text{Ph}_3\text{-AsCH}_2\text{CH}_2\text{As-Ph}_3$, les diphosphines: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ et les diéthers: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$. Les ligands dits ponts les plus courants sont : OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NH_2^- .

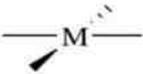
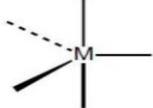
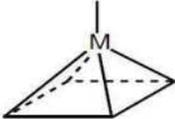
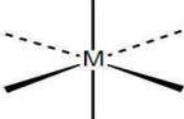
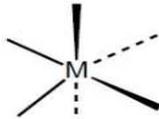
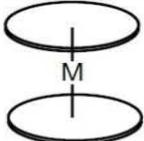
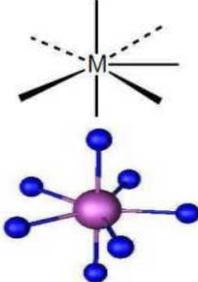
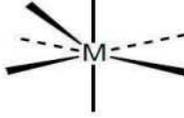
I.5. Géométrie des complexes

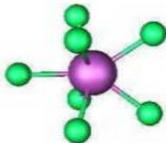
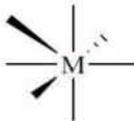
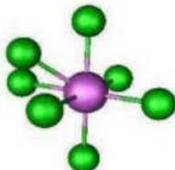
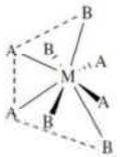
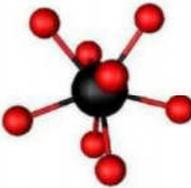
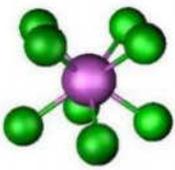
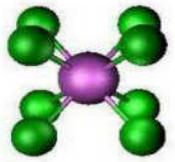
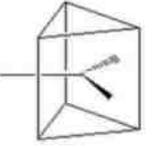
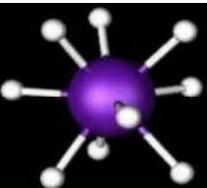
I.5.1. La coordinence ou nombre de coordination

Alfred Werner (1866-1919) a introduit en 1893 la notion de nombre de coordination pour un métal. Il propose un arrangement géométrique des ligands autour de l'atome central.

Le nombre de ligands fixés à l'atome métallique central (indice de coordination, coordinence) est un nombre entier qui fixe la géométrie du complexe et répond à une nomenclature (**tableau I-15**).

Tableau I-15: Nomenclature de la géométrie des complexes de coordination				
N C	NOMENCLATURE	GEOMETRIE	EXEMPLES	REF
2	Linéaire		$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$	[81] [82]
3	Trigonale Plan		$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ $[\text{HgI}_3]^-$	
	Forme T		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$	
	Trigonale Pyramide		$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$	[83]

4	Plan carré		[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] Pd(PPh ₃) ₄ trans-PdPh(Br)(PPh ₃) ₂	[84] [85] [86]
	Tétraèdre		[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ [FeCl ₄] ⁻ [Ni(CO) ₄]	
5	Trigonale Bipyramide		[CuCl ₅] ³⁻ [Fe(CO) ₅] [PF ₅]	[87]
	Pyramide à base carrée		[Co(CNPh) ₅] [Co(CN) ₅] ³⁻ [Ta(CH ₃) ₅]	[88]
6	Octaèdre		[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ [CoCl ₂ (NH ₃) ₄] [W(CO) ₆]	[89]
	Trigonale Prismatique		[W(Me) ₆] [Zr(CH ₃) ₆] ²⁻ [Ru(bpy) ₂ (1,1'-biiq)] ²⁺ (1,1'-biiq=1,1'-biisoquinoline)	[90] [91]
	Pseudo-Octaédrique		CP	
7	Pentagonale Bipyramide		[IrH ₅ (PPh ₃) ₂] [V(O)(O ₂ CC ₄ H ₉) ₃] [V(CN) ₇] ⁴⁺	[92] [93]
	Trigonale Prismatique		[(Ph ₃ Sn) ₂ V(CO) ₅] ⁻ K ₂ TaF ₇	[94]

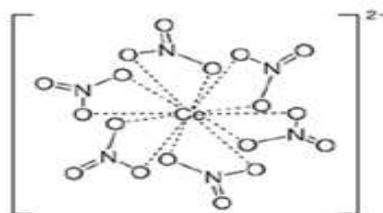
				[95]
	Octaédre à face centrée	 	$[V(CO)_3(Pme_3)_4]^+$ $[W(CO)_4Br_3]^-$ $[Ho^{III}(PhCOCHCOPh)_3(H_2O)]$	[96] [97]
8	Dodécaèdre	 	$[Mo(Co)_8]^{-4}$ $[C_6H_6NO_2]Mo(CN)_8$	[98]
	Anti prismatique Carré	 	$[TaF_8]^{3-}$ $H_4W(CN)_8 \cdot 6H_2O$ $H_4W(CN)_8 \cdot 4HCl \cdot 12H_2O$	[99] [100]
	Cubique		$[La(bpyO_2)_4]^+$	
9	Prisme trigonal à trois faces centrées	  	$[ReH_9]^{-2}$	

Coordinnance plus élevée ^{[101]-[102]}

Il existe trois structures symétriques de coordinnance dix avec une énergie presque égale. Elles constituent l'anti prisme carré tel que l'ion $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{2-}$ dans le complexe $\text{K}_4[\text{Th}(\text{O}_2\text{CCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le prisme trigonal et le tétradécaèdre. Ces géométries sont plus stables que l'anti prisme pentagonal, le prisme pentagonal et le prisme carré.

La coordinnance onze est très rare ($[\text{Th}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, NO_3^- est bidentate). Par contre, la coordinnance douze existe et sa géométrie se présente sous forme de bicouple hexagonale ^[103] (l'ion $\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ dans le complexe $\text{Mg}[\text{Th}(\text{NO}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et le cuboctaèdre $[\text{Zr}^{\text{IV}}(\eta^3-\text{BH}_4)_4]$ et l'anticuboctaèdre. L'ion $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, (**figure 17**) possède la géométrie d'une bicouple déformée.

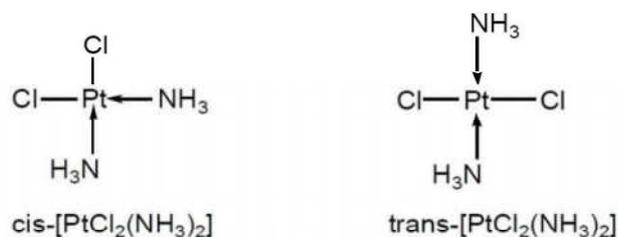
La coordinnance 14 correspond à une géométrie hexagonale anti prismatique bicouronnée. Des nombre plus élevés de coordination (jusqu'à 16) sont connus, en particulier parmi les composés organométalliques et les borohydrides.

**Figure 17****I.5.2. Isomérisation**

Les géométries octaédrique, plan carré, tétraédrique, pyramide à base carrée et bipyramide trigonale sont les plus courantes pour les complexes de coordination. Dans certains cas, il peut exister différents isomères.

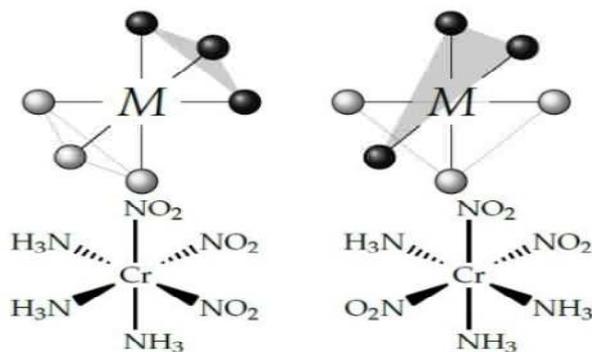
a. Isomérisation Cis-Trans

Nous considérons l'isomérisation **cis** lorsque les ligands de même type sont sur des sommets adjacents et **trans** s'ils sont sur des sommets opposés (**figure 18**).

*Isomérisation cis et trans du complexe diamminedichloroplatine(II)***Figure 18**

b. Isomérisation fac-mer

En géométrie octaédrique, il s'agit d'isomère fac si les ligands sont sur une même face de l'octaèdre et de mer s'ils sont sur le même méridien (**figure 19**).



fac-trinitrotriamminechrome(III)

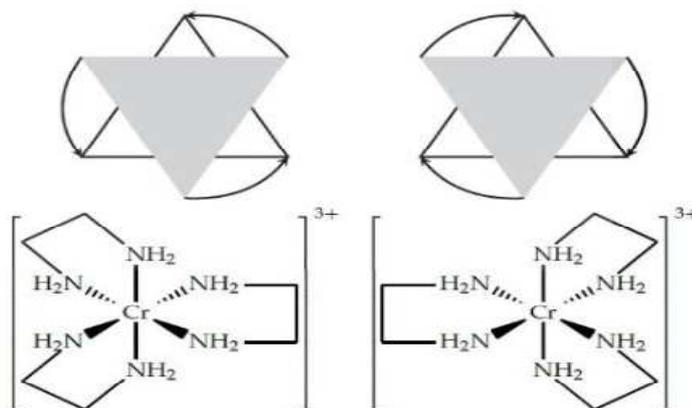
l'isomère mer

Figure 19

c. Isomérisation Δ et Λ

En géométrie octaédrique il existe deux énantiomères pour l'isomère fac. Pour connaître le type d'énantiomère Δ ou Λ , il y'a lieu de vérifier l'axe passant par le milieu de la face formée par les ligands identiques.

Si pour superposer les deux faces, il faut tourner la face supérieure vers la droite alors le complexe est Λ , sinon, il est Δ .



Δ -tris(éthylènediamine)chrome(III)

l'isomère Λ .

Figure 20

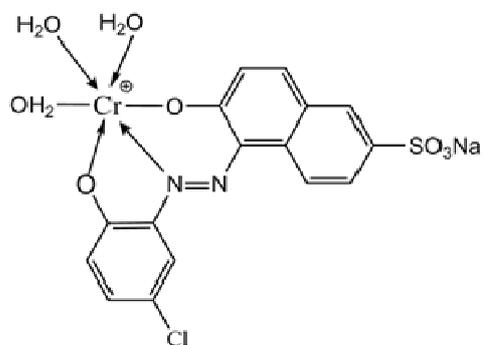
I.6. Structures organiques colorantes à base de métaux

Les matériaux hybrides (composés d'intercalation, matériaux mésoporeux...) couvrent une large gamme de composés dont les applications potentielles peuvent être très diverses (catalyse, magnétisme, optique...). En effet, ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir combiner les propriétés provenant du composé organique et du composé inorganique, tout en pouvant laisser espérer une synergie entre ces deux propriétés.

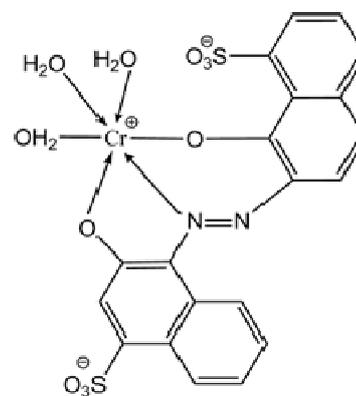
Nous développerons dans ce manuscrit la synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques en utilisant des différents métaux de sels d'acétate de type $M(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (où $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) entre lesquels des chromophores organiques cationiques (colorants azoïques) se trouvent rassemblés et agrégés pour obtenir des nanoparticules. La présence d'anions acétates, facilement échangeables, permet le greffage de molécules organiques présentant des propriétés optiques (ONL, luminescence), telles que des colorants azoïques ou bien des complexes à ligands de type base de Schiff.

Ces colorants à complexes métalliques peuvent être retenus sur les fibres en présence de mordants (sels métalliques). Ils sont essentiellement à base de chrome, cuivre, cobalt, nickel. Ils sont généralement utilisés pour la coloration du coton, de la laine, du polyamide et du cuir^[104].

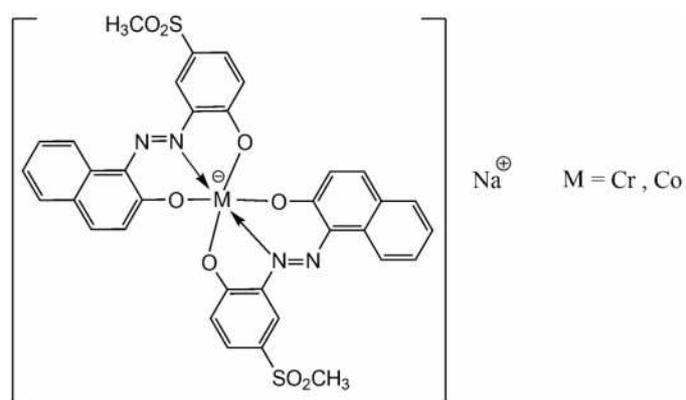
Les colorants métallifères (également appelées pré-métallisés) ont une grande affinité pour les fibres protéiniques. Plus de 65 % de la laine et environ 30 % du polyamide sont aujourd'hui teintés à l'aide de colorants à base de chrome ou de colorants à complexes métallifères (**figure 21**).



Acide violet 56 C.I.16055



Acide bleu 158 C.I.14880



Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères

Figure 21

- Références-

- [1]: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).
- [2]:R.Defosse, (colorants et pigments)Techniques d'ingénieur A3233 P : 2-3.
- [3]: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.
- [4]:K.Maclaren,(The Colour Science of Dyes and Pigments), Adam Hilge Ltd.,Boston,(1985).
- [5]:M. Hedayatullah, (Les Colorants Synthétiques), (1976), P.U.F, p. 97.
- [6]:Ciba Geigy (Definition, classification, mode d'utilisation des matières colorants), bale:(1989); 31p.
- [7]:H. Breuer, (atlas de la chimie), (2000), Librairie Générale Française
- [8]:K. Venkataraman, (The Chemistry of Synthetic Dyes), (1952) et (1971), Academic Press, New York, vol.1.
- [9]:John Libbey Eurotext, (Textile et colorants. Classification, aspects medico-légaux) In: Group d'études et de recherches en dermato-allergologie (GERDA) - progress en dermato-allergologie. Lyon, 1999. Tome 5. Montrouge:(1999) : 163-83, 308 p.
- [10]:(UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie-2004
Origine:<http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : [http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-\(2004\)-000269-PDF](http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-(2004)-000269-PDF).
- [11]:W. Yao.and X.Qian,(Dyes and Pigment)s, 48,(1),(2001), pp. 43-47.
- [12]:S.R. Sandler and W. Karo, (Organic Functional Group Preparation), Vol.11, 2nd Ed., Academic Press Inc., (1986), Chap. 14 .
- [13]:M. Hedayatullah, (Les colorants synthétiques), P.U.F. Edition, (1976), pp. 54-84.
- [14]:K.L.Williamson, Macroscale and Microscale, (Synthesis of the dye Sudan I: addition of benzene diazonium ion to 2-naphthol). (1994), 2nd Ed., From Organic Experiments, Houghton Mifflin, Boston Revised 3/21/01.
- [15]:E.N. Abrahart, (Dyes and their Intermediates), (1976), Ed., Edward Arnold, pp. 79-87.
- [16]:E.N.,Abrahat.,(Dyes and Their Intermediates), Eward Arnold Ed., (1977).p. 84.
- [17]:KH.Saunders and R.L.M.Allen,(Aromatics Diazo Coumpounds), 3rd. Ed., Edward Arnold, London, (1985).
- [18]:E.N. Abrahart,(Dyes and their Intermediates), (1976), Ed., Edward Arnold, pp. 99-107.
- [19]:K.L. Williamson, Macroscale and Microscale.(Synthesis Of The Dye Sudan 1: Addition Of Benzene Diazonium Ion to 2-Naphthol)1994, 2nd Ed., From Organic Experiments, Houghton Mifflin, Boston revised 3/21/01.
- [20]:R. Perrin et J.P. Scharff, (Chimie industrielle), (1997), Masson, Paris.
- [21]:M. Hedayatullah, (Les Colorants Synthétiques), (1976), P.U.F, pp.64-66.

- [22]:S. Patai ,(The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups),(1978), Ed.,Wiley, New York , chapitres 8, 11 et 14.
- [23]:M. Hedayatullah,(Les Colorants Synthétiques), P.U.F., (1976), p. 74.
- [24]:J.Griffiths,(Colour and Constitution of Organic Molecules), Academic Press, New York, (1976).
- [25]:E.N. Abrahath.,(Dyes and Their Intermediates), Edward Arnold Ed., (1977),p. 107.
- [26]:H. Zollinger,(Azo and diazo chemistry, Aliphatic and aromatic compounds),(1961) , Interscience, New York.
- [27]:R.A. Cox. and E. Buncl.,(The Chemistry of Hydrazo,Azo and Azoxy Groups), (1975), S. Patai Editor, John Wiley and Sons, New York, 838.
- [28]:P.F. Gordon and P. Gregory,(Organic Chemistry in Colour),(1983), Springer-Verlag , Berlin, pp.96-115.
- [29]:P.F. Gordon and P. Gregory,(Organic Chemistry in Colour),(1983), Springer- Verlag , Berlin, pp.104-108.
- [30]:Ullmann's, (Encyclopedia of Industrial Chemistry), Vol.A3, completely rev Ed., (1996), pp. 256-261.
- [31]:M. Hedayatullah, (Oxydation des amines aromatiques primaires), Bull. Soc.Chem. fr., (1972), p. 2957-2974.
- [32]:D.R. Warning and G. Hallas, (The Chemistry and Application of Dyes), 2nd Ed., (1994), Pelium Press, New York.
- [33]: C. Ouahes, (Chimie Organique), (1988), O.P.U, p. 296.
- [34]: XCAD4 _ CAD4 Data Reduction. K Harms and S. Wocadlo, University of Marburg, Marburg, Germany, (1995).
- [35]: Phase Annealing in SHELXS - G.M. Sheldrick. Acta Crystallogr., Sect A (1990), 46, pp. 467-473.
- [36]:G. M. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Refinement (SHELXL93), (1993), Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D- 3400 Göttingen, Germany.
- [37]:H. Zollinger., (Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments). VCH, P 450, (1987).
- [38]:EPA, (Integrated Risk Information System, Azobenzene) CASRN 103-33-3, (1998).
- [39]:T. Platzek., Lang C., Grohmann G., Gi US ., Baltes W.,j. Human Exp Toxicol, 18, 552, (1999) .
- [40]:G.Oros, Cserhati T, Forgacs E., J. Fresenius Environ Bull, 10,22,319,(2001).
- [41]:IRAC, World Health Organization international Agency for research on cancer. Lyon France. 29 (1982).
- [42]:R.D.Combes., Haveland-Smith, R.B.J. Mutation Research, Amsterdam,98,101-248,(1982).
- [43]:Brown M.A., Devito S.C., Critical review in Environ. Sc. And Techn, 12,405-414, (1993).
- [44]:Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H., et al., J. Mutation Research, 465, 11-26, (2000).
- [45]:Contact dermatitis from textile and dye allergens requires a high index of suspicion for diagnosis, contact Dermatitis,(2002); 47 (2) : 112-13.

- [46]:Textile dye allergic contact dermatitis prevalence. *Contact Dermatitis* (2002) ; 42 (4) : 187-95.
- [47]:INRS, Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, N°100, 4^{ème} trimestre, (2004).
- [48]:INRS, Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologies allergiques liées à leur utilisation, Document pour le médecin de travail, N°85, 1^{er} trimestre, (2001).
- [49]:Recueil des normes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4^{ème} édition AFNOR (1985).
- [50]:Ahmed M.N., Ram R.N., *J. Env. Pollut*, 77,79-86, (1992).
- [51]:Tafer R., Photodégradation direct (cas d'un colorant azoïque), (2004).
- [52]:Kebiche Ounissa., (Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER). Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [53]:IFN (Institut Français de la Nutrition). Les additifs (septembre 1998) P 31-33.
- [54]:La chimie et l'alimentation, EDP Sciences et L'Actualité Chimique Livres, (2010).
- [55]:Leedder J. (Encyclopédie de l'hygiène alimentaire) tome IV., Ed : Nauwewelears. Malone S.A. Edition, (1986).
- [56]:Leon F, (le gout et l'attrance pour le sucré chez l'enfant et l'adolescent). *Science des aliments*, vol. 27, N° 4-5,(2007), p 285-295.
- [57]:Moll M., Moll N. (additifs alimentaires et auxiliaires technologiques). Ed : DUNOD, 2^{ème} édition, Paris (1998) : P 218.
- [58]:OMS (Organisation mondiale de la santé) Stratégie mondiale pour l'alimentation du nourrisson et du jeune enfant. Genève : Organisation mondiale de la santé, (2003). P30. (En ligne : publication/2003/9242562211).
- [59]:OMS (Organisation mondiale de la santé) Stratégie mondiale pour l'alimentation du nourrisson et du jeune enfant. Genève : Organisation mondiale de la santé, (2008). P56.
- [60]:T. Manh ; (la chimie et l'alimentation pour le bien être de l'homme). (2001) – P242.
- [61]:R.Derrache, (Toxicologie et sécurité des aliments "Sciences techniques agroalimentaires"). Ed : Tech.&.doc Lavoisier, (1986)P214.
- [62]:R. Derrache ., Saint Blanquat G., (Utilisation des additifs et auxiliaires de fabrication : risques toxicologiques et nutritionnels éventuels, additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agro-alimentaires). *Technique et Documentation Lavoisier*, Paris, (1992) P 57-67.
- [63]:A. Zimmer., (Polluants Chimiques : enfants en danger)., Ed : de l'Atelier,(2008), P 286.
- [64]:Jean Lederer. (Encyclopédie de l'hygiène alimentaire) Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition (1986).
- [65]:T.Yochimoto.,kusakaM., Shinjo F., Yamamotos S., Dray F, (12-15- lipoxygénases dans la glande de prostaglandines) (1984) P 285.
- [66]:Moneret-Vautrin DA., Aubert B, (Le risque de sensibilisation aux colorants alimentaires et pharmaceutiques) Ed : Masson, paris (1978) P 76.

- [67]:Alary M., Nadeau D., Sirois F., Talbot M. (Epidémie d'hépatite A) Québec. Rapport Hebdomadaire des Maladies au Canada (1986) P 155.
- [68]:Moneret – Vautrin A., Andre C. (Immunopathologie de l'allergie alimentaire et fausses allergies alimentaires). Ed : Masson, Paris (1983), P 118-21.
- [69]:S.Hamrou. (Etudes des colorants incorporés aux boissons et aux denrées alimentaires consommées en Algerie) (1985). P339.
- [70]:J.A. Ghautiere, J.G. Kiger, J.L. Kiger et F. Pellerin, (Les colorants naturels et de synthèse à usage pharmaceutique et alimentaire). Mise au point de chimie analytique, Paris Masson, (1964).
- [71]:A.M.Z. Slawin, M. Wainwright and J. D. Wollins, J.Chem.Dalton Trans., N°4,(2002), pp. 513 – 519.
- [72]:A.Townshend (Encyclopedia of Analytical Sciences), Academic Press Inc., NewYork, (1995), pp. 794 – 803.
- [73]:F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, (Basic inorganic chemistry), Ed. John Wiley (1995).
- [74]:S.F.A.Kettle, (Physico-chimie inorganique). Ed. DeBoek (1999).
- [75]: a) F.A. Cotton - Quadruple Bonds and Other Metal to Metal Bonds, Chem. Soc. Rev. 4, 27, (1975); Acc. Chem. Res. 2, 240, (1969);
b) F.A. Cotton, R.A. Walton - Multiple Bonds between Metal Atoms, Wiley, New York, (1982).
- [76]:P. Chini - Large Metal Carbonyl Clusters, J. Organomet. Chem. 200, 37, (1980); Adv. Organomet. Chem. 14, 285, (1976).
- [77]:G. Schmid Ed. - Transition Metal Clusters and Colloids, VCH, Weinheim, (1994); G. Schmid - Nanoparticles. From Theory to Application, Wiley-VCH, Weinheim, (2004).
- [78]:D. Astruc, Chimie Organometallique, Ed. EDP Sciences. (2000).
- [79]:Prof.Franzpeter Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg, Département de Chimie.
- [80]:F.Albert cotton, Geoffrey Wilkinson, Paul L. Gaus, Basic Inorganic Chemistry., 6, 170, (1930).
- [81]:H.M Maurer and A. Weiss, j. Chem.Phys.69, 4046, (1978).
- [82]:J.L. Hoard, « The crystal structure of potassium silver cyanide », Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 84, 231-255, (1933).
- [83]:T. J. Henly; J. R. Shapley; A. L. Rheingold, Journal of organometallic chemistry Y. 310, 1, 55-65, (1986).
- [84]:C.M. Harris, S. E. Livingstone, Rev.Pure Appl.Chem., 12, 16, (1962).
- [85]:D. R. Coulson, Inorg. Synth., 28, 107, (1990).
- [86]:P. Fitton, E. A. Rick, J. Organomet. Chem., 28, 287, (1971).
- [87]:R. S. Berry, J. Chem. Phys., 32, 933-938, (1960).
- [88]:A. Haaland, A.Hammel, K. Rypdal and H. V. Volden, J. Am. Chem. Soc., 112, 4547-4549, (1990).

- [89]:G. E. McCasland, R. Horvat and M. R. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2399-2402, (1959).
- [90]: (a) A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, and H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4547-4549, (1990).
- [91]:M. T. Ashby, G. N. Govindan and A. K. Grafton, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4801-4809, (1994).
- [92]:D. Rehder, W. Pribsch and M. von Oeynhausen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 1221, (1989).
- [93]:R. Short, M.B. Hursthouse, T.G. Pural, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 407, (1987).
- [94]:J.E.Ellis, T. G. Hayes and R. E. Stevens, *J. Organomet. Chem.*, 216, 191, (1981).
- [95]:A.F. Wells.(Structural Inorganic Chemistry) 5th edition Oxford Science Publications ISBN 0-19-855370-6, (1984).
- [96]:J. P. Charland, E. J. Gabe, J. E. McCall, J. R. Morton and K. F. Preston, *Acta Crystallogr. Sect., C* 43, 48, (1987).
- [97]:A. Zalkin, D.H. Templeton, D.G. Karraker, (Crystal and molecular structure of the hepta coordinate) complextris(diphenylpropanedionato)aquoholmium, $\text{Ho}(\text{PhCOCHCOPh})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,*Inorg. Chem.*, 8 (12), pp 2680–2684, (1969).
- [98]:S.S. Basson, J. G. Leipoldt and A. J. van Wyk, *Acta Crystallogr., Sect. B* 36, 2025, (1980).
- [99]:S.S. Basson, L. D. C. Bok and J. G. Leipoldt, *Acta Crystallogr., Sect. B* 26,1209, (1970).
- [100]:L.D. C. Bok, J. F. Leipoldt and S. S. Basson, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 392,303, (1972).
- [101]:M. C. Favas and D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 28, 309, (1981).
- [102]:D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1982), D. L. Kepert in G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty (eds.), (*Comprehensive Coordination Chemistry*), Pergamon Press, Oxford., 1, 31, (1987).
- [103]:A.Thomas. Beineke; J. Delgaudio.,(Crystal structure of Ceric ammonium nitrate). *Inorg. Chem.* 7 (4): 715–721, (1968).
- [104]:P. R. Mitchell, R. V. Parisch, *J. Chem. Ed.*,(1969), 46, 811.



Chapitre II

Synthèse et caractérisation de structures organiques colorantes (SOC)

II.1. Introduction

Nous avons synthétisé trois structures organiques colorantes (SOC) à base d'amines aromatiques primaires en utilisant la méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques^[1]. Les substances colorantes préparées ont été ensuite caractérisées par différentes techniques, à savoir la spectroscopie IR, la spectroscopie UV, la résonance magnétique nucléaire RMN ainsi que la diffraction des rayons X par des monocristaux.

II.2. Synthèse des SOC

La méthode de préparation adoptée est connue pour être la plus utilisée dans le domaine. Elle comporte une première étape de diazotation d'amines aromatiques primaires suivie d'une étape de copulation du sel de diazonium obtenu sur un phénol ou une amine^[2]. Le colorant obtenu^{[3]-[4]-[5]-[6]-[7]} est un composé azoïque de formule générale R-2-naphtol.

II.2.1. Protocole expérimental

a. Diazotation

La diazotation n'est réalisable qu'en dessous de 5°C, sous agitation magnétique. C'est pourquoi, la manipulation est réalisée dans un ballon que l'on place dans un cristalliseur rempli d'un mélange réfrigérant de glace et de sel. On dissout 0.02moles d'une amine aromatique dans 6ml d'acide chlorhydrique concentré (12M) auxquels on ajoute 6ml d'eau distillée. A ce mélange, on ajoute goutte à goutte, une solution de nitrite de sodium préparée par dissolution de 0.02mole de nitrite dans 8ml d'eau glacée. Une agitation modérée permet de produire la réaction de diazotation et former ainsi le sel de diazonium.



b. Copulation

La solution du sel de diazonium obtenue lors de la diazotation est, à son tour, versée goutte à goutte, sur une solution de β-naphtol obtenue en dissolvant 0.02mole de β-naphtol dans un mélange constitué de 100ml d'eau distillée et 16ml d'hydroxyde de sodium NaOH à 10%. On laisse réagir pendant une heure sous agitation continue, en maintenant la température entre 0-5°C (bain de glace).

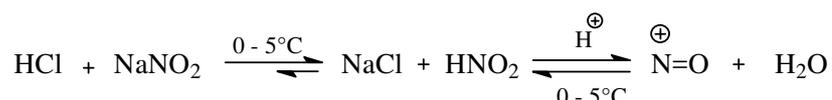
Le changement de la couleur du mélange réactionnel nous indique que le sel de diazonium s'est transformé en dérivé azoïque. La fin de la réaction est repérée par la non évolution de la nuance de couleur du produit obtenu.

Les produits résultants sont filtrés sous vide avant d'être lavés à l'eau glacée puis séchés à l'air libre pendant une nuit^[8].

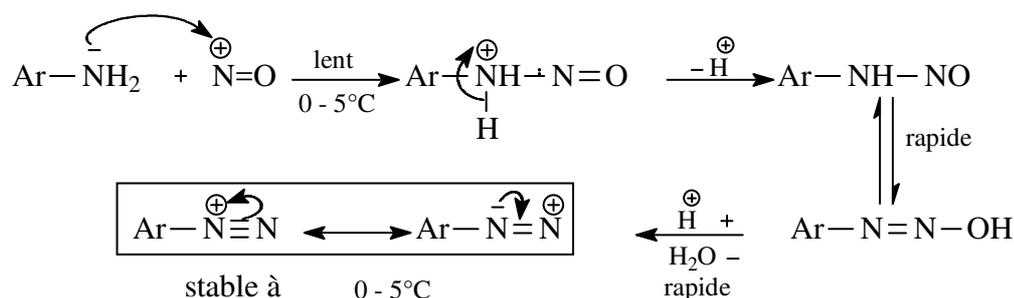
II.2.2 Les mécanismes réactionnels

a. Mécanisme de la réaction de diazotation

L'action de l'acide chlorhydrique concentré HCl sur le nitrite de sodium NaNO_2 , produit l'acide nitreux HNO_2 qui génère in-situ l'ion nitrosonium (NO^+) selon le schéma suivant:



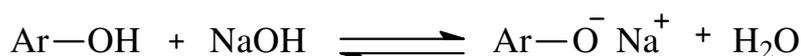
Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de NO^+ sur l'amine aromatique primaire qui conduit dans un premier temps, à la N-nitrosoamine, puis, par réarrangement acido-basique interne (milieu acide) conduit enfin au cation diazonium aromatique^[9]:



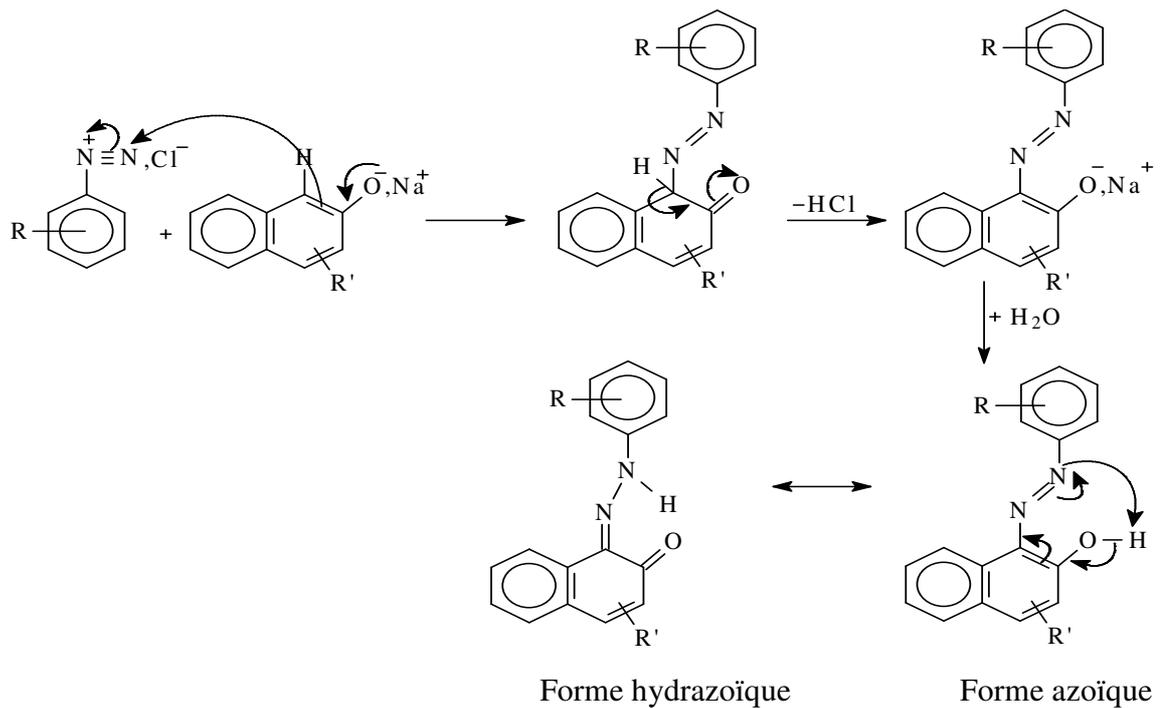
Ion diazonium

b. Mécanisme de la réaction de copulation avec le β -Naphthol

La copulation du sel de diazonium obtenu avec le β -naphthol est réalisée en milieu basique. L'hydroxyde de sodium NaOH permet la transformation de notre dérivé naphthol en naphtolate de sodium^[10]. C'est l'étape d'activation du copulant :

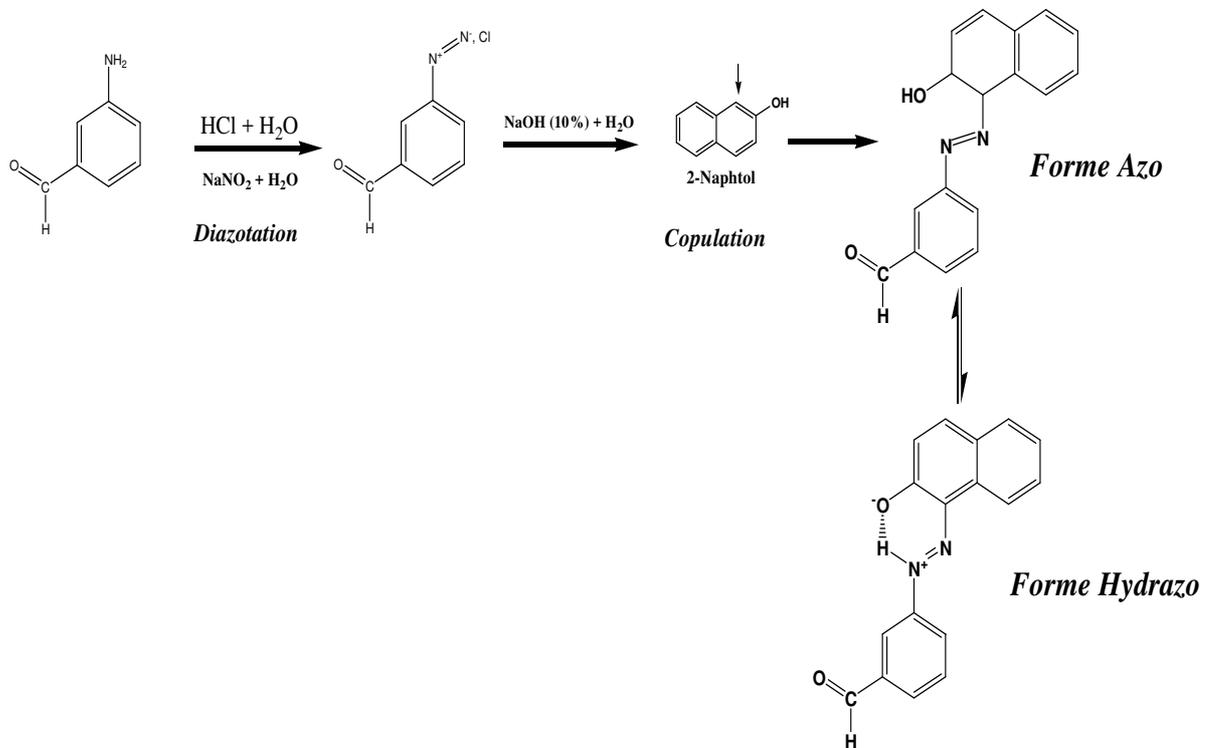


La copulation proprement dite avec le β -naphthol vient en second lieu et suit le schéma réactionnel général suivant^{[11]-[12]}:

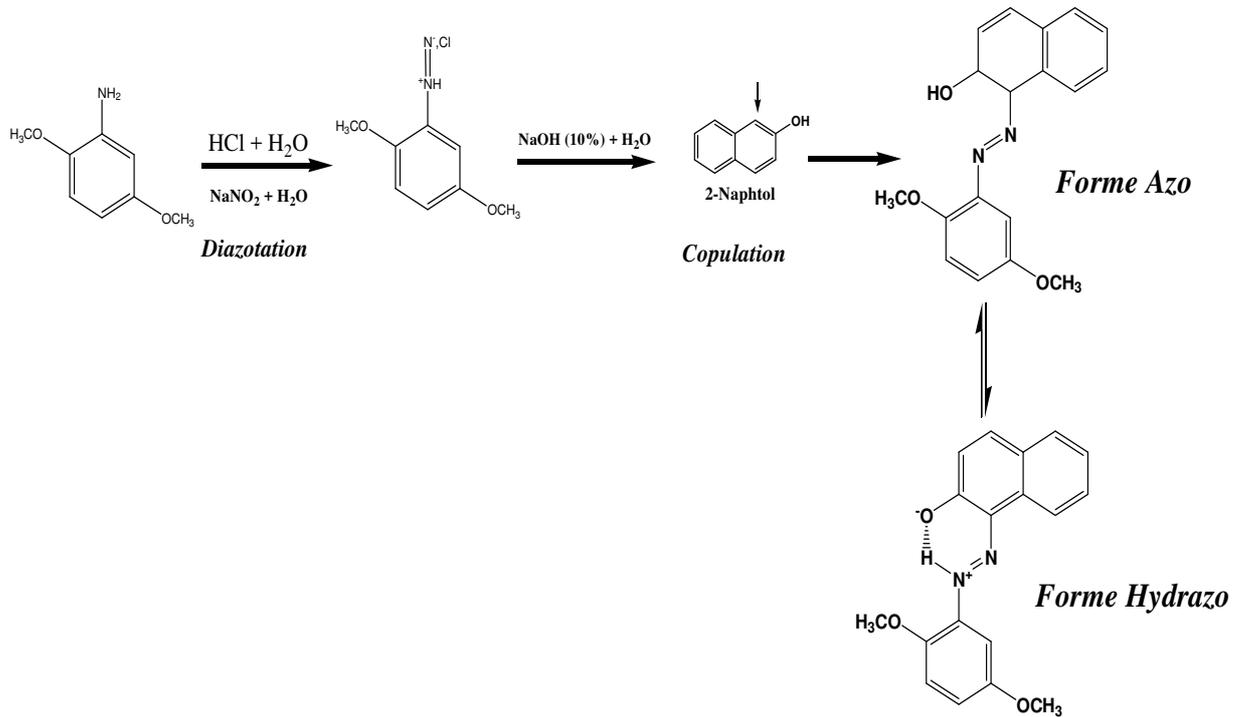


Les mécanismes réactionnels spécifiques à nos trois structures organiques colorantes sont les suivants :

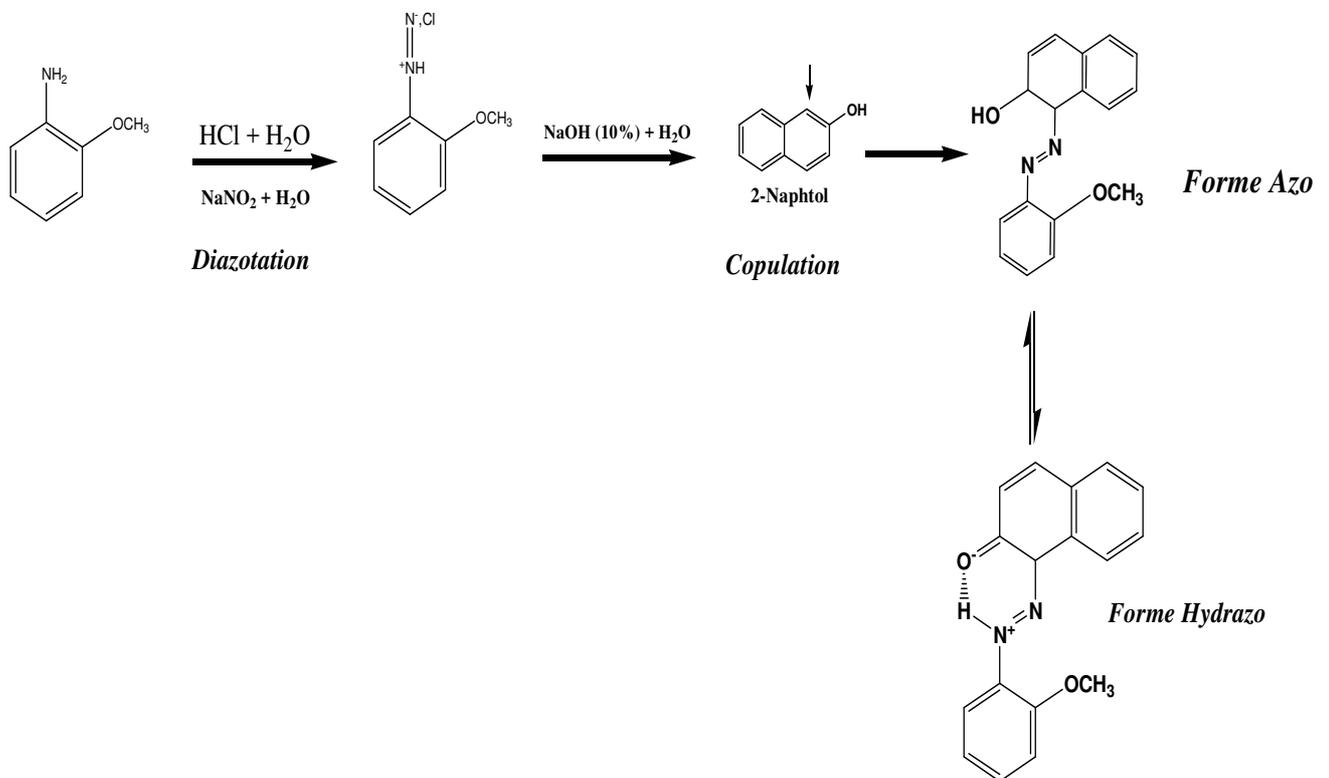
Première structure SOC1 :



Deuxième structure SOC2 :



Troisième structure SOC3 :



II.3. Caractérisations de la première substance organique colorante SOC1

(E)-1-(3-Formylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl) diazen-1-ium

II.3.1. Spectroscopie IR

Le spectre IR (**figure II-1**) de la première structure synthétisée présente des bandes de vibrations vers 1618cm^{-1} caractéristiques du groupe **aldéhyde (H-C=O)**. Le groupe **(C-O)** qui relie le carbone aromatique à l'oxygène de la fonction alcool présente une bande vers 1207cm^{-1} . Une bande faible observée en général vers 3411cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence **(O-H)** hydroxyle est également observée.

La bande de vibration située autour de 1558cm^{-1} révèle la présence du groupe **(C=N)**. Les liaisons carbone-carbone du cycle aromatique correspondent aux bandes de vibration aromatiques **(C=C)** vers 1618cm^{-1} et **(C-C)** vers 1502cm^{-1} . La bande de vibration du **H** aromatique **(C-H)** est observée vers 3055cm^{-1} alors que les vibrations **(N-H)** se situent vers 3037cm^{-1} .

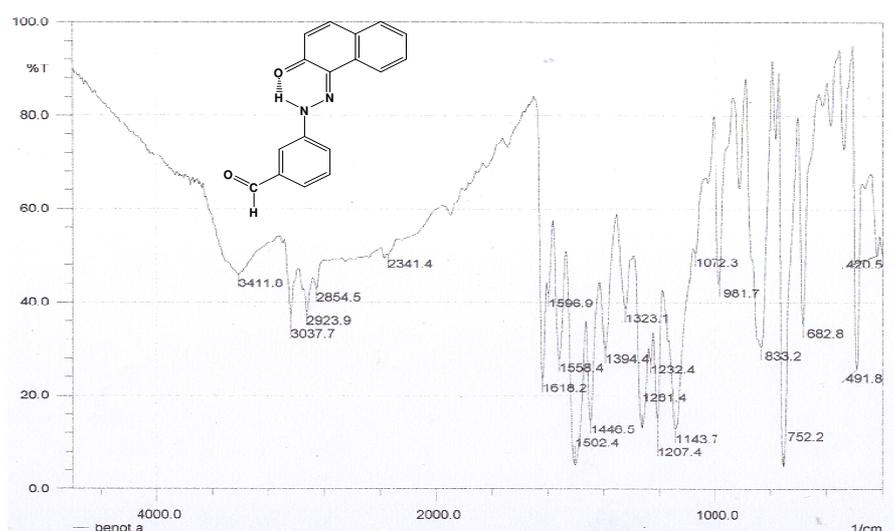


Figure II-1: Spectre IR de SOC1

II.3.2. RMN

Les pics caractéristiques en RMN ^{13}C (**figure II-2**) de SOC1 présente un pic correspondant au groupement **(C=O)** autour de 173ppm . Vers 107ppm apparaît le pic correspondant au groupement **(C=N)**. Nous avons également identifié le groupe **(C-N)** qui correspond au pic 142ppm . Les signaux du **groupement aromatique** se situent entre 119ppm et 133ppm . Le groupement **(C-O)** est, quant à lui, identifié par le pic 156ppm .

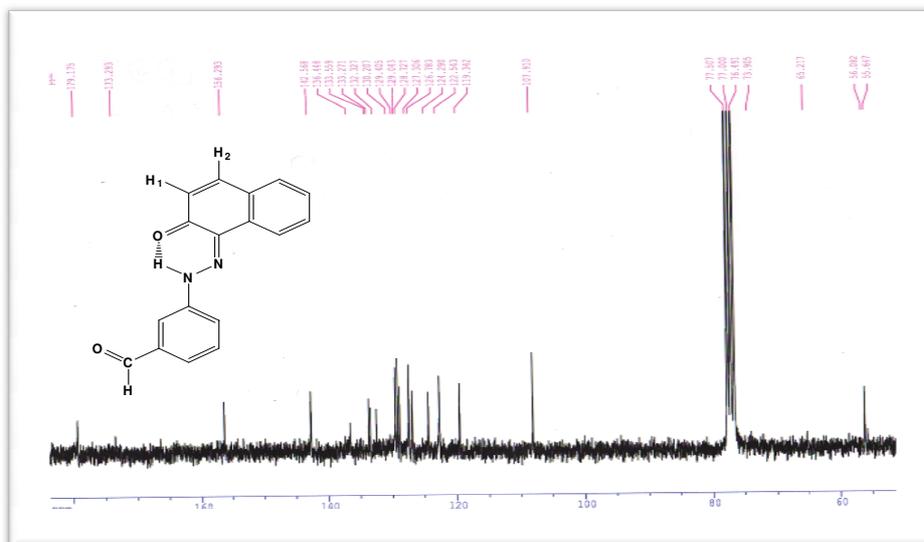
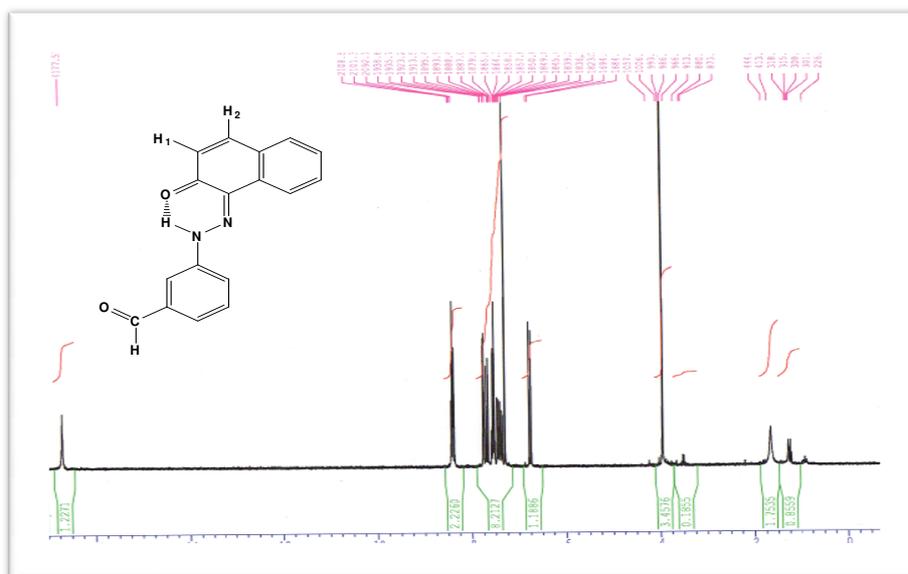


Figure II-2: Spectre $RMN^{13}C$ de SOC1

Le spectre RMN^1H (figure II-3), de la structure organique colorante (SOC1) présente un singulet autour de **16ppm** correspondant au proton du groupement (**Ar-OH**). Ce pic bien connu en littérature^{[13]-[14]-[15]-[16]} est attribué à une liaison hydrogène de type intramoléculaire (**N-H...O**). Par ailleurs, on identifie un singulet situé autour de **2ppm** correspondant au proton du groupement (**HC=O**).



La **figure II-4** qui représente la partie du spectre proton RMN ^1H étalée entre 6 et 8 ppm, montre la présence de deux doublets: l'un vers **6ppm** avec une constante de couplage **$J = 9.5 \text{ Hz}$** correspondant au proton **H_2** et l'autre vers **7ppm** correspondant au proton **H_1** .

De plus, des multiplets apparaissent dans la zone allant de **7,25ppm** à **7,75ppm**. Ces derniers correspondent aux différents protons aromatiques.

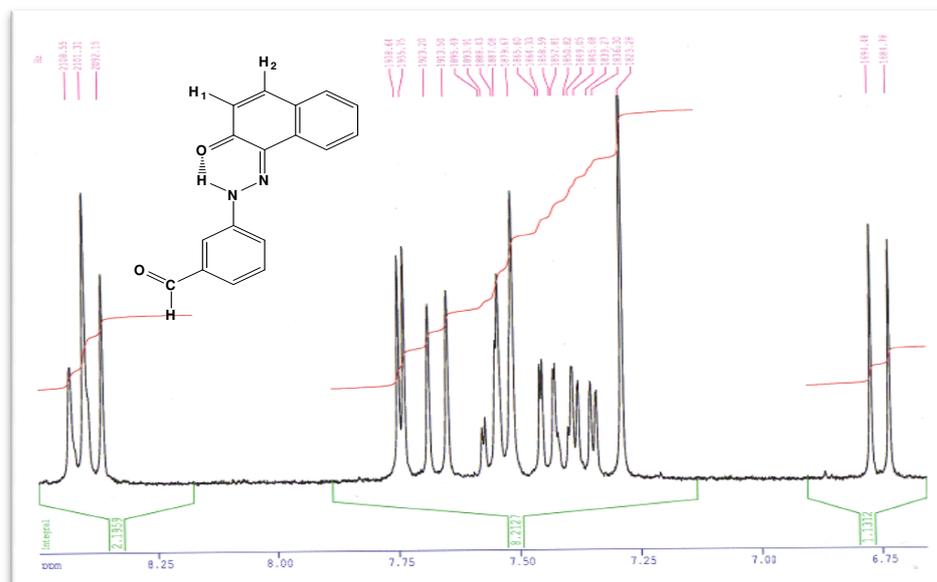
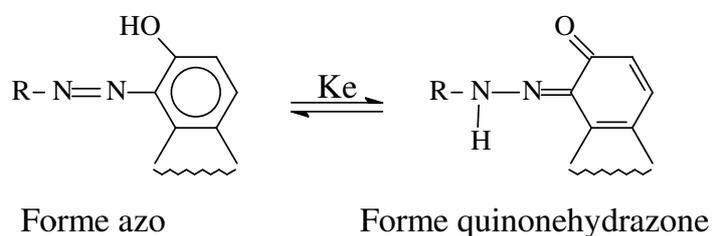


Figure II-4: Spectre proton RMN^1H de SOC1 étalé entre 6 et 8 ppm

II.3.3. Etude solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazo par spectroscopie UV

L'étude des intensités relatives des bandes d'absorption UV-Visible à 25°C nous permet l'évaluation quantitative des proportions respectives des formes tautomères azo et quinonehydrazo en équilibre.



Avant l'enregistrement des spectres U.V-Visible, une série de solutions 10^{-5}M de notre composé est préparée dans différents solvants rigoureusement anhydres, purs et de polarité variable^[17].

Tableau II-1: Caractéristiques physiques des solvants utilisés ^[18]						
Solvants	Nature	Polarité	Force	ϵ	$\mu(D)$	Limite de transparence
Acétone	Polaire aprotique	5.1	0.56	20.7	2.70	330 nm
Ether	Polaire aprotique	4.4	0.58	6.0	1.85	256 nm
Dmso	Apolaire aprotique	4.2	0.45	7.58	1.75	220 nm
Dichlorométhane	Apolaire aprotique	3.1	0.42	8.93	1.44	245 nm
Ethanol	Apolaire aprotique	2.5	0.26	2.58	0.45	290 nm

La polarité du solvant s'explique par son pouvoir solvatant. Ce dernier dépend à son tour de l'ensemble de toutes les interactions intermoléculaires existant dans le solvant^[19].

La force du solvant caractérise l'aptitude quantitative des forces de transfert de charge intermoléculaires. On distingue les solvants π -donneurs comme les hydrocarbures aromatiques et oléfiniques, les solvants n-donneurs comme les alcools, les amines, les éthers ... et enfin les solvants σ -donneurs comme les halogénures d'alkyles ...^[20].

L'action ou l'influence du solvant sur le spectre d'absorption électronique d'une substance est connu depuis longtemps. Hantzsch a baptisé le phénomène de la variation de la position, de l'intensité et de la forme des bandes d'absorption d'un composé en fonction du solvant impliqué sous la dénomination de «solvatochromie»^[21].

L'effet combiné soluté-solvant-spectre d'absorption permet, dans certains cas bien définis d'étudier qualitativement ou quantitativement les équilibres azo-hydrazone. Il permet également de caractériser, par le biais de courbes d'absorption, l'abondance relative des formes tautomères mises en jeu en fonction des solvants impliqués et de la concentration du soluté à température constante^{[22]-[23]}.

L'analyse des données est réalisée grâce au logiciel « Origine » qui permet de déterminer l'allure des spectres UV-Visible représentant la densité optique en fonction de la longueur d'onde λ (**figure II-5**).

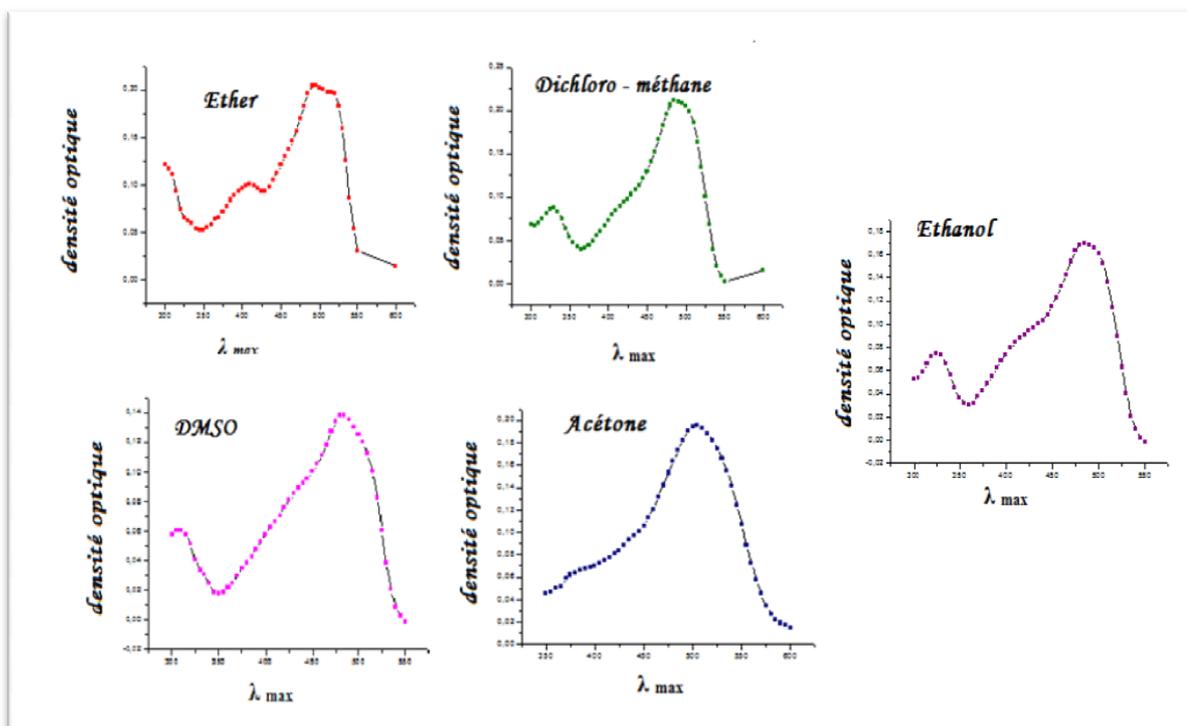


Figure II-5: Aspect des spectres UV-Visible de SOC1 avec différents solvants

Les spectres obtenus en utilisant cinq solvants de polarités différentes montrent l'existence de deux sommets. Le sommet correspondant à la forme hydrazo est le plus intense, ce qui nous permet d'affirmer qu'elle représente la forme majoritaire.

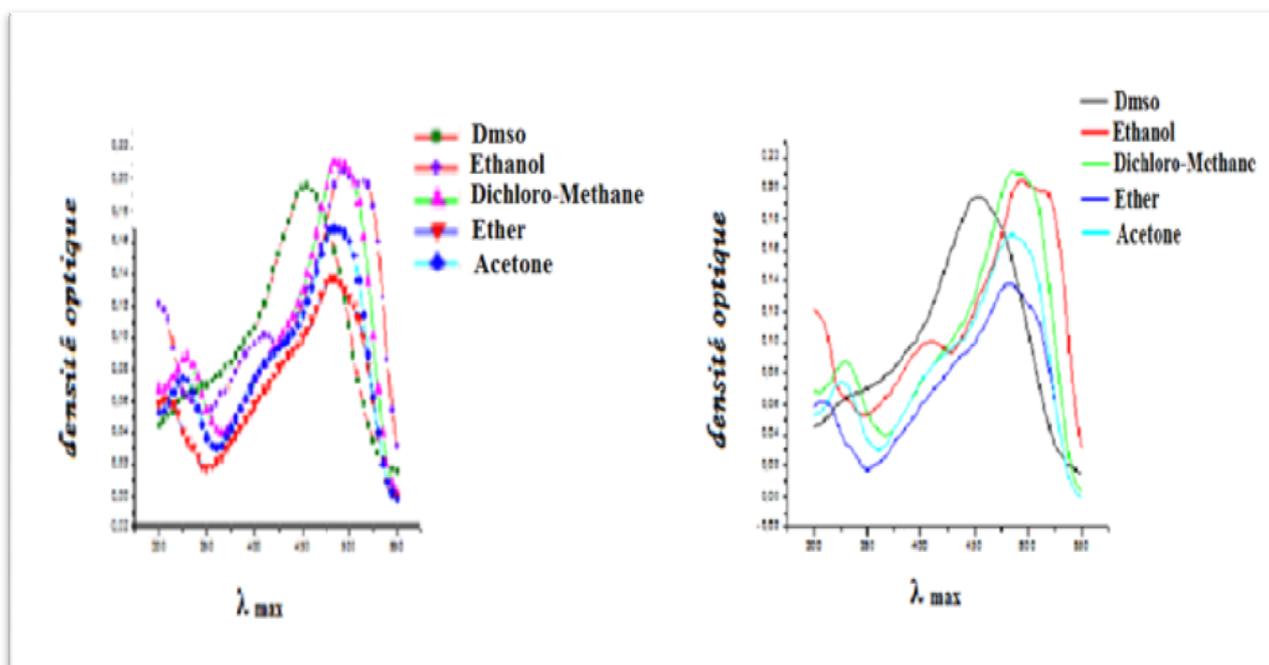


Figure II-6: Spectres UV-Visible superposés

Le **tableau II-2** résume les maximums d'absorption λ_{\max} en (nm) et la densité optique (D.O) des formes azo et quinonehydrazone du composé avec les différents solvants utilisés.

Tableau II-2: Maximum d'absorption λ_{\max} en (nm) et densité optique des formes azo et quinonehydrazone de SOC1			
Solvants	Forme	λ_{\max}	D.O
Acétone	Azo	369,98	0,060
	hydrazo	503,92	0,194
Ether	Azo	409,00	0,101
	hydrazo	494,51	0,205
Dichloro – méthane	Azo	329,95	0,089
	hydrazo	484,53	0,212
DmsO	Azo	310,00	0,060
	hydrazo	483,84	0,137
Ethanol	Azo	324,24	0,075
	hydrazo	484,53	0,169

La variation quantitative des deux formes tautomères en fonction des solvants peut aussi être déterminée par calcul des pourcentages relatifs aux deux formes. La méthode de calcul se résume comme suit^{[24]-[25]} :

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

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

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

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

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

D.O : densité optique, ε : coefficient d'extinction molaire,

C : concentration en mole/l, **l** : épaisseur de la cellule (1cm).

[azo]: concentration de la forme azo.

[hydrazo] : concentration de la forme quinonehydrazone.

Les résultats du **tableau II-3** confirment les conclusions spectroscopiques, à savoir que la forme majoritaire est la forme hydrazone.

Tableau II-3: variation quantitative des formes azo et quinonehydrazone en fonction du solvant à 25°C									
Acétone		Ether		Dichloro - méthane		DmsO		Ethanol	
Azo %	Hyd %	Azo %	Hyd %	Azo %	Hyd %	Azo %	Hyd %	Azo %	Hyd %
23,62	76,37	33,00	66,99	29,56	70,43	30,45	69,54	30,73	69,26

Le **tableau II-4** donne le taux de la forme quinonehydrazone en fonction de la polarité du solvant. On constate, dans ce cas précis, que plus la polarité du solvant est grande, plus la forme hydrazo est favorisée.

Tableau II-4: Le pourcentage de la forme quinonehydrazone en fonction de la polarité du solvant			
Solvants	Nature	Polarité	Hyd %
Acétone	Polaire aprotique	5.1	76,37
Ether	Polaire aprotique	4.4	66,99
DmsO	Apolaire aprotique	4.2	69,54
Dichloro - méthane	Apolaire aprotique	3.1	70,43
Ethanol	Apolaire aprotique	2.5	69,26

II.3.4. Etude structurale de SOC1 par diffraction des rayons X

La substance organique SOC1 qui se présente comme une poudre de couleur rouge, est dissoute dans l'éthanol. L'évaporation à l'air, produit des cristaux de même couleur, stables qu'on isole sous forme d'aiguilles.

Les mesures radiocristallographiques ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Xcalibur Sapphir2, équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation $K_{\alpha}(\text{Mo})=0,71073\text{\AA}$. L'échantillon est un monocristal de dimension $(0,09 \times 0,04 \times 0,01)\text{mm}^3$. Les conditions d'enregistrement, les résultats d'affinement et les données cristallographiques sont consignés dans les **tableaux II-5, 6 et 7**.

Tableau II-5: Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre Nonius KappaCCD	$h = -7 \rightarrow 7$
Monochromateur : Graphite	$k = -11 \rightarrow 11$
16470 réflexions mesurées	$l = -42 \rightarrow 42$
3964 réflexions indépendantes	
2155 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	
$R_{\text{int}} = 0.078$	

Tableau II-6: Résultats des affinements	
Affinement en F^2	194 paramètres
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.068P)^2 + 0.0107P]$ Avec : $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.154$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$
(G.O.F) $S = 1.01$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.24 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
3963 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Tableau II-7: Données cristallographiques	
$C_{17}H_{12}N_2O_2$	
$M_r = 276.29$	
Monoclinique, $P2_1/C$	Mo K_{α} radiation, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
$a = 5.601 (4) \text{ \AA}$	Paramètre de maille à partir de 3964 réflexions
$b = 7.780 (5) \text{ \AA}$	$\theta_{\text{max}} = 30.7^\circ, \theta_{\text{min}} = 1.4^\circ$
$c = 29.70 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 94.624 (16)^\circ$	$T = 293^\circ \text{ K}$
$V = 1290.0 (15) \text{ \AA}^3$	aiguilles, rouge
$Z = 4$	$0.09 \times 0.04 \times 0.01 \text{ mm}^3$

La structure cristalline a été résolue à l'aide d'une chaîne de programmes disponibles dans le logiciel WINGX^[26]. L'exécution de ces différents programmes a permis d'identifier la maille élémentaire (figure II-7) comme une maille de symétrie monoclinique répondant au groupe d'espace $P2_1/c$. Son contenu est constitué de 4 molécules, chacune d'elle représentant l'unité asymétrique.

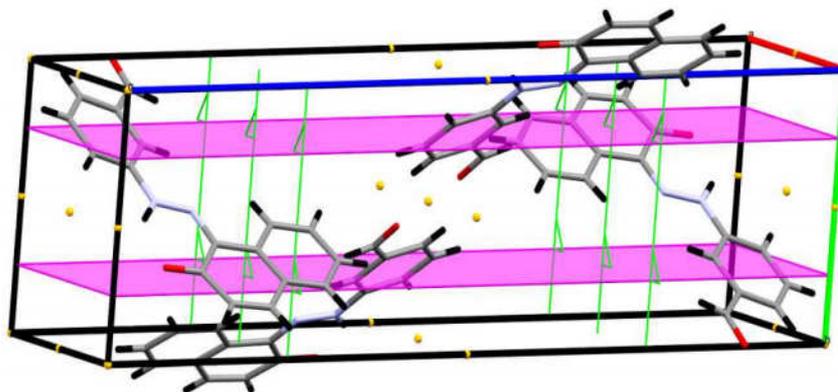


Figure II-7 : la maille élémentaire SOC1

a. L'unité asymétrique

L'unité asymétrique est constituée d'une molécule de formule brute $C_{17}H_{12}N_2O_2$. Elle comporte un cycle benzénique et un noyau naphthalénique situés, de part et d'autre, du groupement chromophore $-N=N-$.

Le groupement COH se fixe sur le cycle benzénique en position méta par rapport au groupe $-N=N-$. La molécule présente une configuration E (trans) par rapport au pont $-N=N-$ (**figure II-8**).

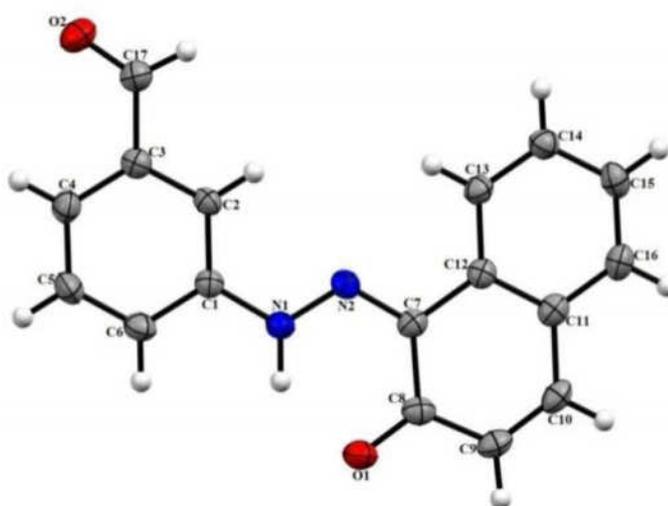


Figure II-8: L'unité asymétrique

Les distances $C=C$ du cycle **benzénique** (**figure II-9**) rattaché à l'atome d'azote N_1 , varient de **1,3897** à **1,3968 Å**. Les angles formés par les différents atomes de carbone du même cycle vont de **119,23°** à **120,09°** (**tableaux II-8** et **9**).

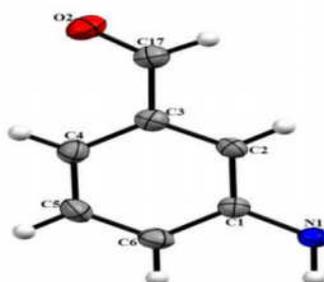


Figure II-9: Cycle benzénique

Tableau II-8: Distances entre atomes du cycle benzénique Å		Tableau II-9: Angles dans le cycle benzénique en °	
O2 - C17	1.2162 (6)	N1 - C1 - C2	122.02
N1 - C1	1.4125 (7)	N1 - C1 - C6	117.89
C1 - C2	1.3964 (6)	O2 - C17 - C3	125.28
C3 - C2	1.3873 (7)	C2 - C3 - C17	118.62
C3 - C4	1.3968 (9)	C4 - C3 - C17	120.92
C4 - C5	1.3864 (6)	C3 - C4 - C5	119.23
C6 - C5	1.3897 (7)	C4 - C5 - C6	120.90
C1 - C6	1.3914 (8)	C1 - C6 - C5	119.56
C3 - C17	1.4827 (7)	C2 - C1 - C6	120.09
		C3 - C2 - C1	119.75
		C2 - C3 - C4	120.46

Les liaisons C-C du cycle β -naphthol rattaché à l'atome d'azote N₂ (figure II-10), ont des longueurs voisines (tableau II-10).

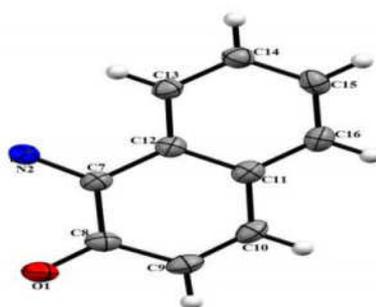


Figure II-10: Cycle du β -naphthol

Tableau II-10: Distances entre atomes du cycle β -naphthol (Å)	
C12 - C7	1.4649 (9)
C7 - C8	1.4719 (6)
C9 - C8	1.4525 (7)
C11 - C10	1.4535 (6)

Les valeurs des distances N₂-C₇ et O₁-C₈ sont attribuées à des liaisons doubles alors que N₂-N₁ est une liaison simple. On note, cependant, une légère élongation des liaisons doubles^[27] et un faible raccourcissement de la liaison simple (tableau II-11). Ces écarts de longueur peuvent s'expliquer par la présence éventuelle d'une résonance qui tendrait à augmenter les longueurs des doubles liaisons et à diminuer celles des liaisons simples. Une telle résonance ne serait possible qu'entre des doublets libres de l'oxygène doublement lié au β -naphthol et ceux des atomes d'azote. Cette configuration correspond à la forme tautomère quinonehydrazone (figure II-11) dont la présence majoritaire a été précédemment observée lors des mesures UV^[28].

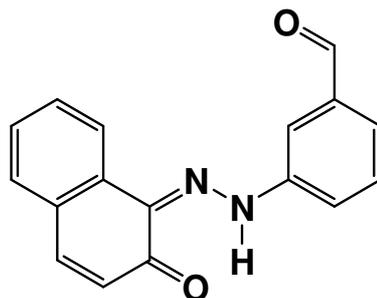
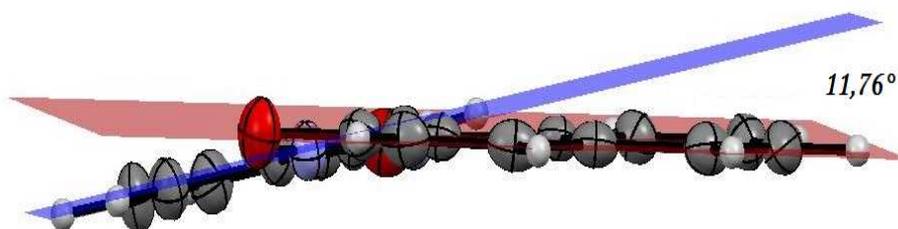


Figure II-11: Forme quinonehydrazone

La liaison simple N_1-C_1 connaît, à son tour, un rétrécissement qui est dû au caractère électro-attracteur du cycle benzénique.

Tableau II-11: longueurs des liaisons dans l'unité asymétrique SOC1 (Å°)	
N_2-C_7	1.3309 (7)
O_1-C_8	1.2598 (8)
N_2-N_1	1.3160 (8)
N_1-C_1	1.4125 (7)
O_2-C_{17}	1.2162 (6)
C_3-C_{17} (COH)	1.4827 (7)
C_8-O_1	1.2598 (8)

La déviation observée entre le cycle du benzène et le cycle du β -naphthol ($11,76^\circ$) montre que la molécule SOC1 n'est pas plane ^{[29]-[30]} (figure II-12).

Figure II-12: Écart entre les plans des cycles du composé $C_{17}H_{12}N_2O_2$

L'angle de torsion $C_7-N_2-N_1-C_1$ égal à $178,80^\circ$, confirme la configuration E de la structure (figure II-13).

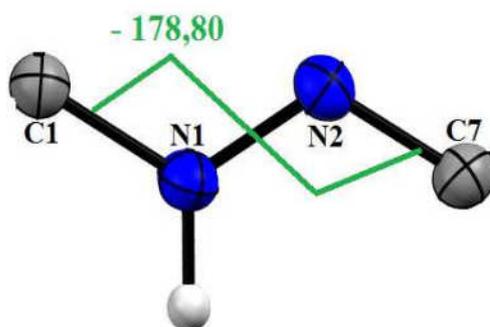
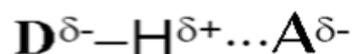


Figure II-13: Configuration trans du composé (SOC1)

b. Les liaisons hydrogène

La cohésion et la stabilité d'un édifice cristallin de type moléculaire sont assurées par des interactions intermoléculaires faibles de nature électrostatique. La liaison hydrogène est la plus intense des forces intermoléculaires. En effet, l'atome d'hydrogène étant très petit, il peut s'approcher tout près d'une autre molécule.

La liaison H résulte d'une interaction entre un atome d'hydrogène **H** (d'une molécule AH) et un atome électronégatif **D** (d'une autre molécule) porteur d'un doublet libre ^[31].



Il existe une relation de proportionnalité entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A. Plus l'interaction H...A est forte, plus l'angle D-H...A est grand.

On classe les liaisons hydrogène selon trois catégories: fortes, modérées et faibles. Les propriétés de ces trois types sont mentionnées dans le **tableau II-12**.

Tableau II-12 : Caractéristiques générales des différentes catégories de liaisons hydrogène
[32]

	Liaisons fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
Type d'interaction D-H...A	Covalente D-H = H...A	Electrostatique D-H < H...A	électrostatique D-H << H...A
Distances			
H...A (Å)	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	> 2.2
D-H (Å)	0.08 - 0.25	0.02 – 0.08	< 0.02
D...A (Å)	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	3.2 – 4.0
Angle D-H...A (°)	170 – 180	> 130	> 90
Energie de la liaison suggérée par Emsley (1980) (Kcal.mol ⁻¹)	15 – 40	4 – 15	< 4
Valence V _s en IR (cm ⁻¹)	25%	10 – 25 %	< 10%
RMN H1 (ppm)	14 – 22	< 14

On retrouve deux types de liaisons H dans la structure cristalline $C_{17}H_{12}N_2O_2$: inter et intramoléculaire. La liaison $N_1-H_1...O_1$, de force modérée, est intramoléculaire (**figure II-14**)^[33]. Les liaisons $C-H...O$ intermoléculaires sont faibles (**tableau II-13**).

Tableau II-13 : regroupant les liaisons hydrogène Inter et intramoléculaire présentes dans le composé

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1...O1	0.943	1.838(1)	2.577(1)	133.09(4)
C6-H6...O1 ⁽ⁱ⁾	0.930	2.410(1)	3.326(2)	168.31(5)
C10-H10...O2	0.930	2.749(1)	3.473(2)	135.37(4)

Code de symétrie : (i)-x+2, -y+1,-z

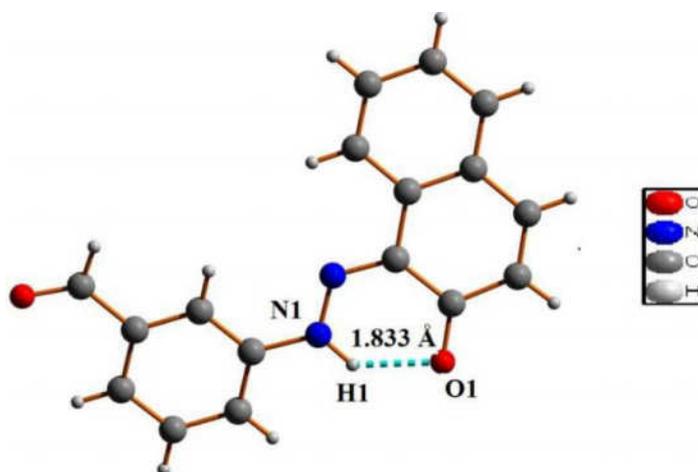


Figure II-14: Liaison hydrogène intra moléculaire

La liaison intermoléculaire $C_6-H_6 \dots O_1$ s'établit entre deux molécules pour former des dimères de motif R^2_2 (16) (figure II-15).

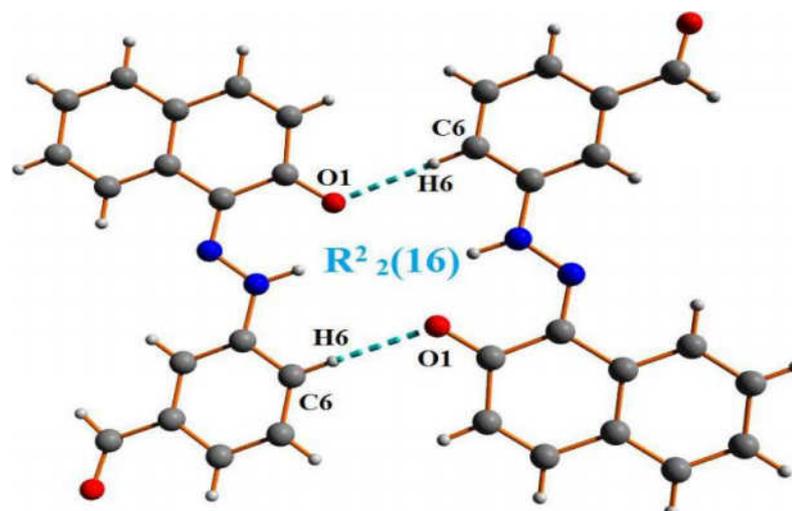


Figure II-15: liaison hydrogène inter moléculaire

La jonction entre les dimères se fait par le biais de la liaison hydrogène $C_{10}-H_{10} \dots O_2$ formant une chaîne de cycles R^2_2 (24). L'empilement moléculaire dans le cristal montre des chaînes de molécules parallèles à la rangée [110] (figure II-16).

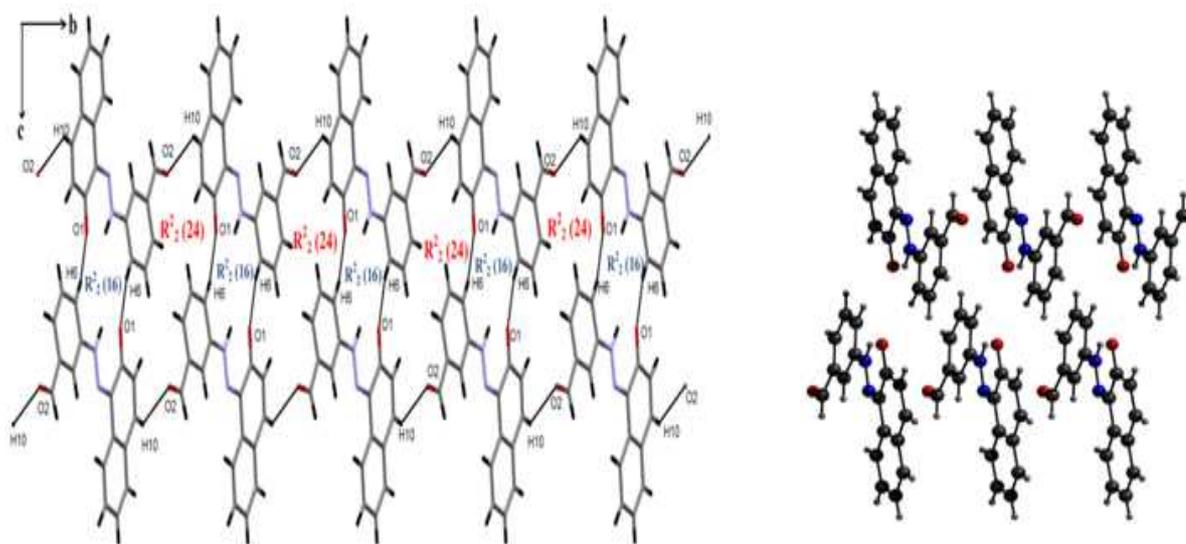


Figure II-16: Enchaînement des molécules selon la rangée [110]

L'organisation géométrique de la structure, peut être décrite comme une juxtaposition de molécules liées entre elles par liaison H. Ces molécules serpentent en filament parallèlement à l'axe c (figure II-17).

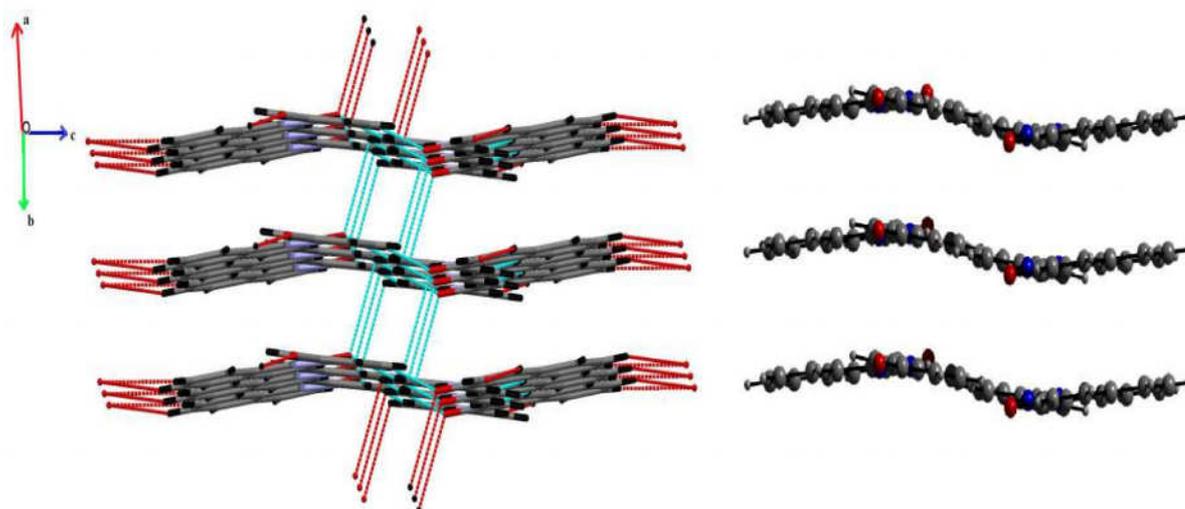


Figure II-17: Enchainement des molécules selon le de la rangée [001]

c. L'interaction π - π stacking

Le phénomène π -stacking s'établit entre les centres de gravité de cycles aromatiques appartenant à deux molécules en vis-à-vis. Une telle interaction ne se produit qu'en deçà d'une distance seuil entre les cycles.

Les calculs utilisant le logiciel Platon montrent qu'il existe une interaction π -stacking dans le composé $C_{17}H_{12}N_2O_2$ (figure II-18).

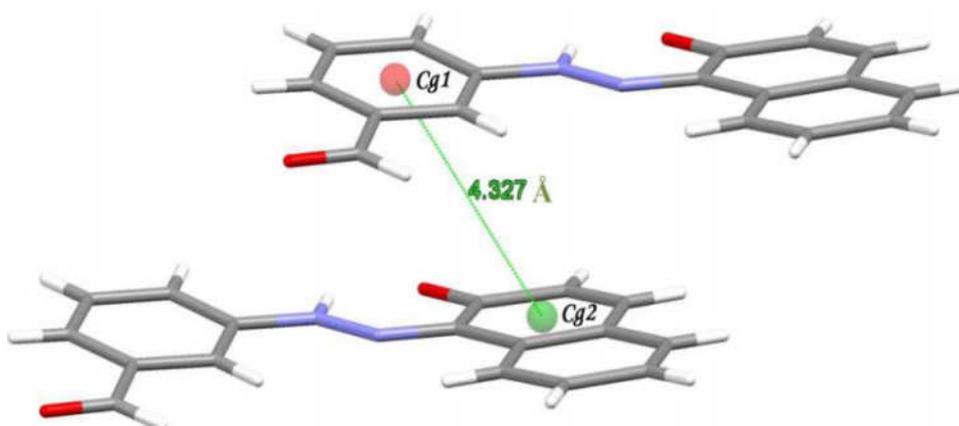


Figure II-18: Interaction π - π stacking dans SOC 1

Le π -stacking s'installe entre le centre de gravité du **cycle benzénique** appelé **Cg1** et le centre de gravité **Cg2** de l'un des cycles du **β -naphthol**. La plus courte interaction entre ces deux centres de gravité correspond à la valeur **4,327 Å**.

II.4. Caractérisations de la deuxième substance colorante SOC2 (E)-1-[(2,5-diméthoxyphényl)azo]-2-naphthol

II.4.1. Spectroscopie IR

Le spectre IR du '(E)-1-[(2,5-diméthoxyphényl)azo]-2-naphthol' présente des bandes de vibrations du groupe (C=O) vers 1616cm^{-1} et une bande faible généralement observée vers 3396cm^{-1} , caractéristique de la vibration de la fonction (O-H). Les bandes de vibration aromatiques (C=C), celles de la liaison simple (C-C) ainsi que les vibrations (N-H) apparaissent respectivement vers 1554cm^{-1} , 1498cm^{-1} et 3288cm^{-1} (figure II-19).

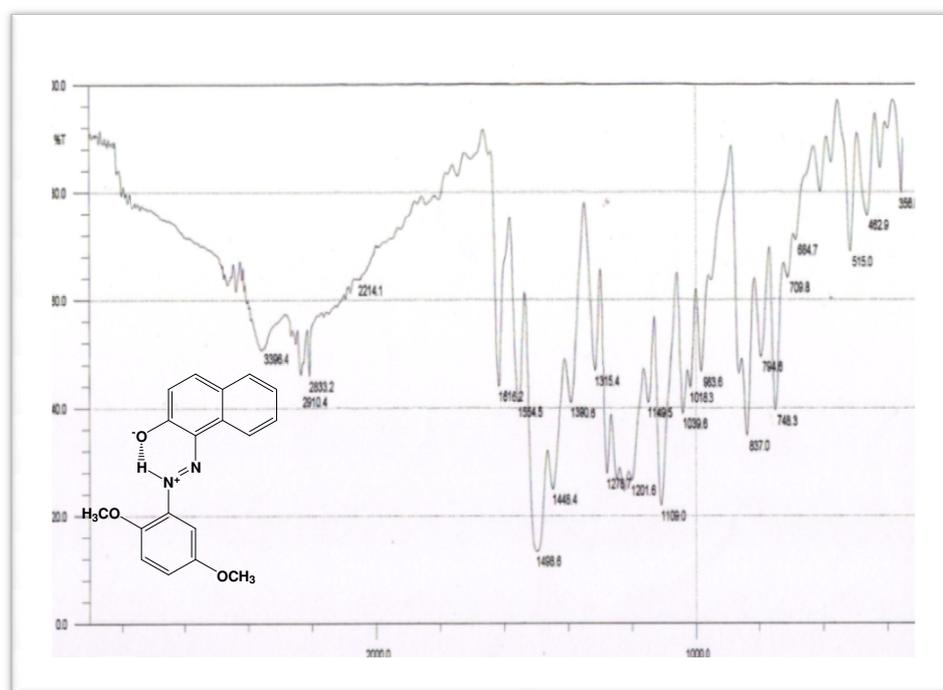


Figure II-19: Spectre IR de SOC2

II.4.2. RMN

Les pics caractéristiques du composé en RMN ^{13}C correspondent aux groupements suivants :

C=O (177ppm); C=N (112ppm); C-N (144ppm); C-O (154ppm); O-CH₃ (56ppm).

Les pics du groupement aromatique se situent entre **120ppm et 133ppm** (figure II-20).

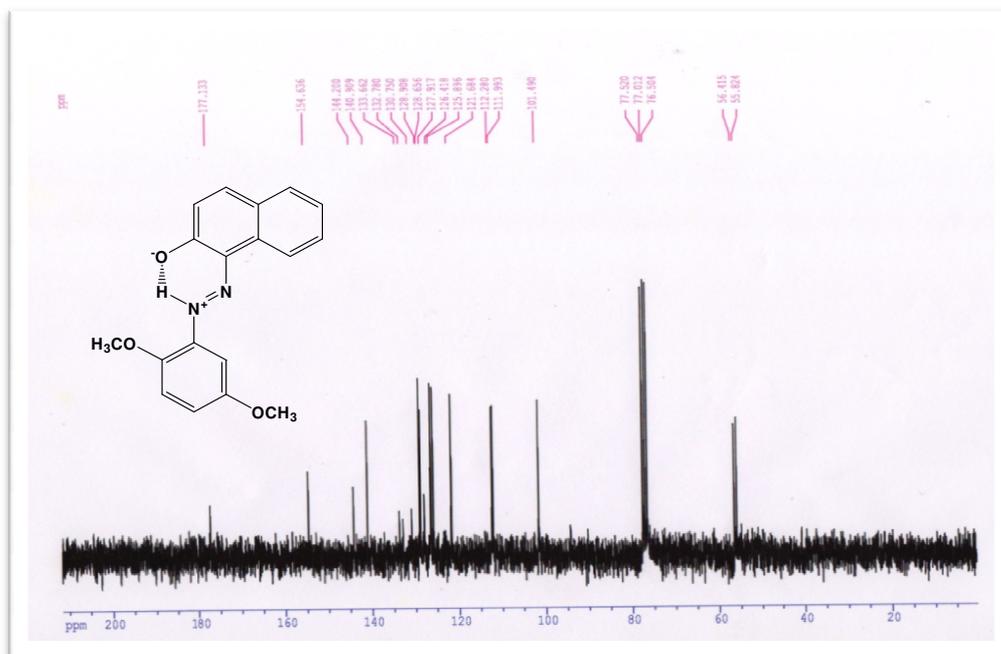


Figure II-20: Spectre RMN^{13}C de SOC2

Le spectre RMN^1H donne un singulet autour de **16ppm** correspondant au groupement (N-H)^{[13]-[14]-[15]-[16]}. On peut identifier un doublet vers **4ppm** attribué aux protons du groupement (O-CH₃) (figure II-21).

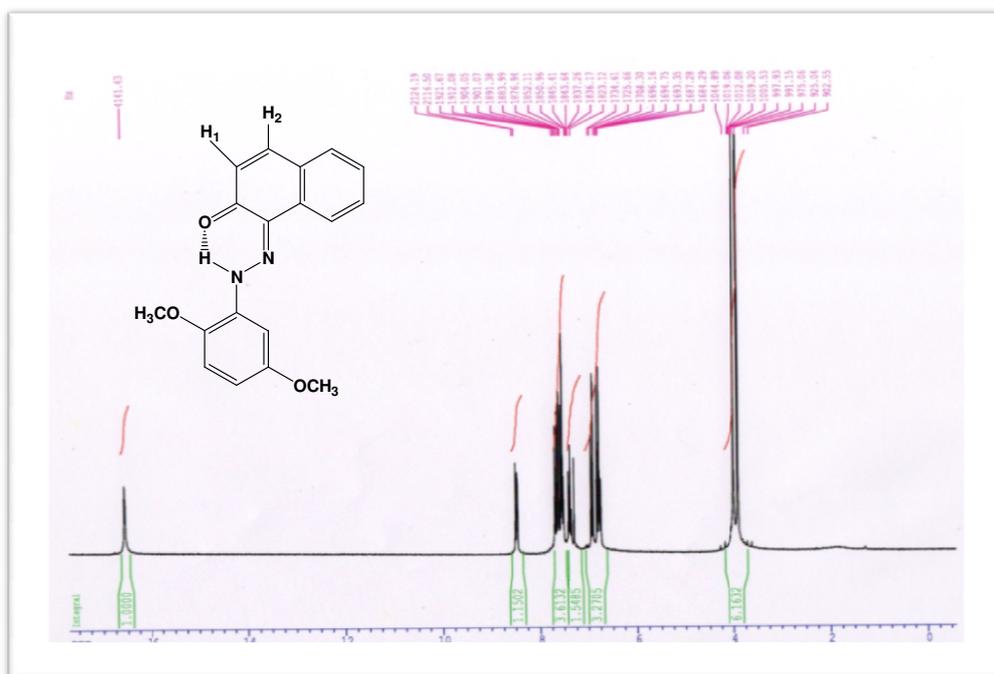


Figure II-21: Spectre proton RMN^1H de SOC2

La **figure II-22** nous indique deux doublets l'un vers **6.85ppm**, avec une constante de couplage **J=9.7 Hz** qui correspond au proton **H₂**, et l'autre vers **8,50ppm** pour le proton **H₁**. On observe aussi un multiplet entre **7,25ppm** et **7,50ppm** correspondant aux protons aromatiques.

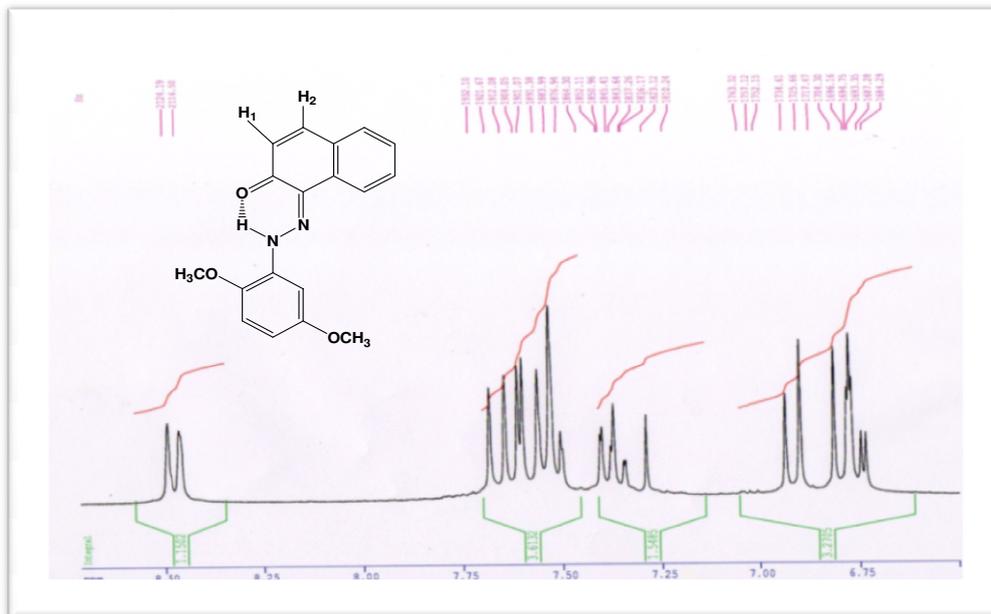
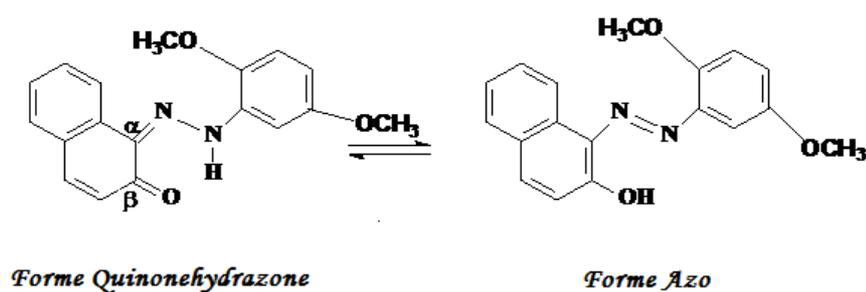


Figure II-22: Spectre proton RMN¹H de SOC2 étalé entre 6 et 8 ppm

II.4.3. Etude solvatochromie de l'équilibre azo-hydrazo

Cette partie vise également l'évaluation quantitative des proportions respectives des formes tautomères azo et quinonehydrazone.



L'analyse des données réalisée grâce au logiciel « Origine » permet de déterminer l'allure des spectres représentant la densité optique en fonction de la longueur d'onde λ (**figure II-23**).

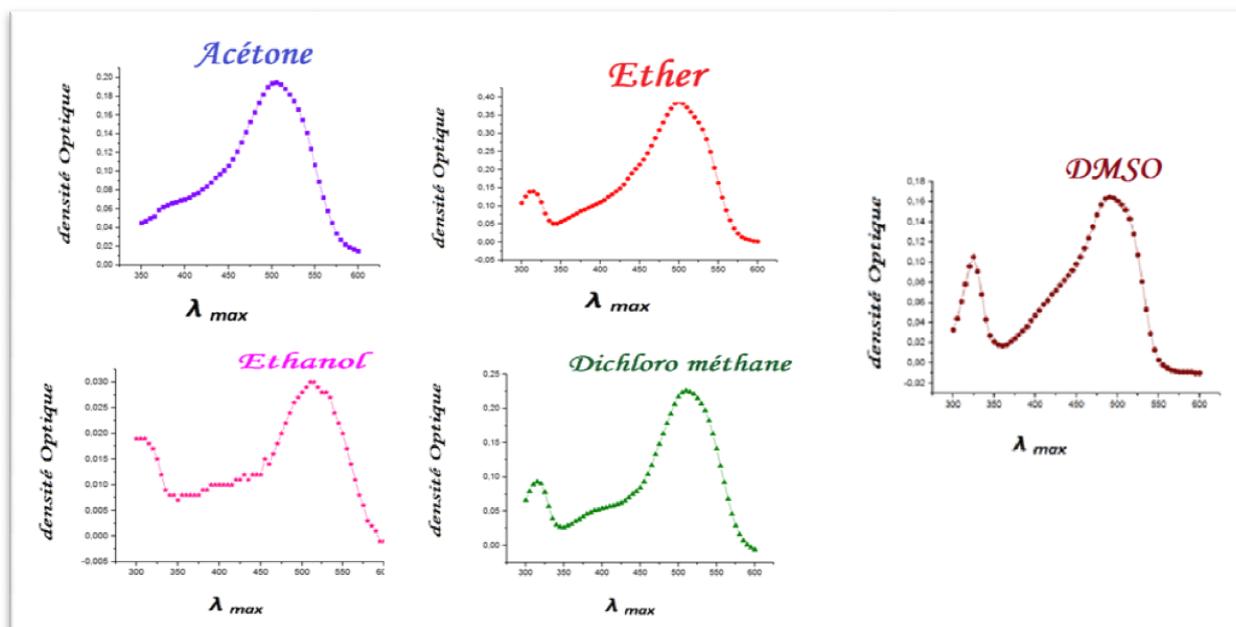


Figure II-23: L'aspect des spectres U.V-Visible de SOC2 avec différents solvants

Le **tableau II-14** résume les maximums d'absorption λ_{\max} en (nm) et la densité optique (D.O) des formes azo et quinonehydrazone du composé obtenu avec les différents solvants utilisés.

Tableau II-14: Maximum d'absorption λ_{\max} en (nm) et densité optique des formes azo et quinonehydrazone du composé $C_{17}H_{12}N_2O_2$			
Solvants	Forme	λ_{\max}	D.O
Acétone	Azo	370,27	0,058
	hydrazo	505,129	0,193
Ether	Azo	314,805	0,139
	hydrazo	499,983	0,386
Dichloro - méthane	Azo	315,410	0,093
	hydrazo	509,291	0,224
Dmso	Azo	325,324	0,104
	hydrazo	490,145	0,165
Ethanol	Azo	309,886	0,019
	hydrazo	515,421	0,169

Le calcul des pourcentages relatifs aux deux formes **tableau II-15**, à partir des maximums d'absorption, montre que la quinonehydrazone est la forme majoritairement présente.

Tableau II-15 : Variation quantitative des formes azo et quinonehydrazone de SOC2 en fonction du solvant

Acétone		Ether		Dichloro - méthane		DmsO		Ethanol	
Azo%	Hy%	Az%	Hyd%	Azo%	Hy%	Azo%	Hyd%	Azo%	Hyd%
23,10	76,89	26,47	73,52	29,33	70,66	38,66	61,33	10,10	89,89

II.4.4. Etude structurale de SOC2 par diffraction des rayons X

La deuxième substance colorante est une poudre de couleur brun rougeâtre. Sa recristallisation dans le pentane permet l'obtention de cristaux rougeâtres sous forme de plaques.

L'analyse structurale a été effectuée sur un diffractomètre Kappa CCD NONIUS, utilisant la radiation $K\alpha$ du Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) selon les conditions d'enregistrement consignées dans le **tableau II-16**. Les résultats montrent que le composé cristallise dans le groupe P_{bca} du système orthorhombique (**tableau II-17**).

Tableau II-16: Conditions d'enregistrement

diffractomètre KAPPA CCD NONIUS	Réflexions uniques 2729
Détecteur bidimensionnel CCD	Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ 1506
Monochromateur en graphite	$-13 \leq h \leq +13$
Mode de balayage φ scans	$-18 \leq k \leq +18$
Radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	$-19 \leq l \leq +19$
Réflexions indépendante 2729	θ ($^\circ$) Limitée entre 2.5 et 25.35
Réflexions mesurées (totale) 5124	

Tableau II-17 Données cristallographiques

$C_{18}H_{16}N_2O_3$	$V = 3117.001(345) \text{ (\AA}^3\text{)}$
Système Orthorhombique	$Z = 8$
Groupe d'espace $P b c a$	$D_x = 1.314 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 12.09390(40) \text{ \AA}$	$M_r = 308.33 \text{ (g/mol)}$
$b = 15.61670(119) \text{ \AA}$	$\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$
$c = 16.50370(119) \text{ \AA}$	$F(000) = 1296$
$\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$	Paramètres de maille à partir de 2729 réflexions

L'affinement de la structure par WINGX^[26] aboutit aux facteurs d'accord : R, wR et GOOF (**tableau II-18**). Tous les facteurs d'agitation thermique sont définis anisotropes pour les atomes autres que les atomes d'hydrogène qui sont localisés sur les cartes de fourrier.

Tableau II-18: Résultats des affinements	
$R_1 = 0,055$	$\Delta\rho_{\max} = 0.18 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$wR_2 = 0.179$	$\Delta\rho_{\min} = -0.11 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
2729 Réflexions	212 paramètres
G.O.F = 1.00	

a. Unité asymétrique

L'unité asymétrique est un monomère de formule $C_{18}H_{16}N_2O_3$ (figure II-24). Sa forme quinonehydrazone compte deux cycles, l'un **benzénique** et l'autre **β -naphтол**, enchainés par un pont azoté N_1-N_2 long de **1.308 (3) Å**. On constate une légère élongation des doubles liaisons (N_2-C_7 et O_1-C_8) et un raccourcissement de la liaison simple N_2-N_1 . A l'instar du composé SOC1, la résonance entre doublets de la forme hydrazo serait à l'origine de ces écarts (tableau II-19 et II-20).

Tableau II-19: Distances entre atomes (Å)		Tableau II-20 : Angles entre atomes en °	
N_2-C_7	1.331 (3)	$C_2-C_1-N_1$	117.1 (3)
N_1-C_1	1.401 (4)	$C_1-N_1-H_1$	121 (2)
C_2-O_2	1.368 (4)	$C_2-O_2-C_{17}$	117.8 (3)
N_1-H_1	0.879 (11)	$C_7-C_8-O_1$	121.22 (16)
C_8-O_1	1.276 (4)	$C_{12}-C_7-N_2$	115.91 (15)

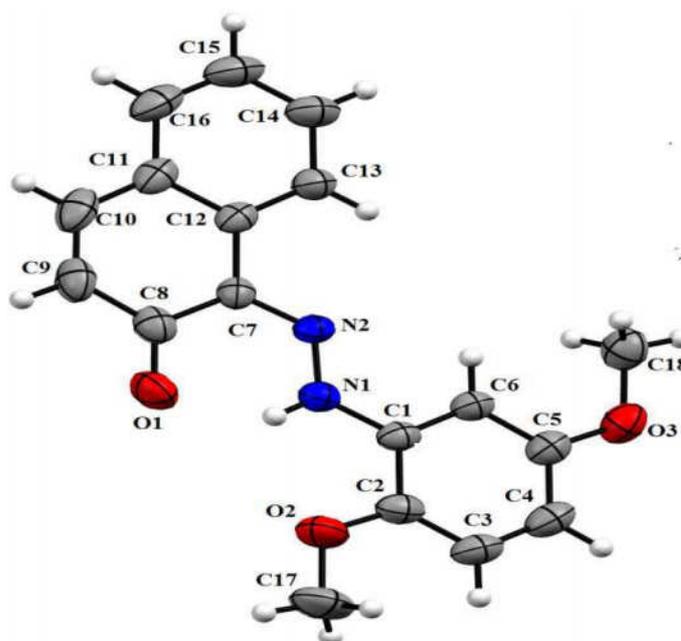


Figure II-24: L'unité asymétrique de SOC2

La molécule n'est pas plane et présente un angle de $6,65^\circ$ entre le cycle benzénique et le cycle du β -naphtol (figure II-25).

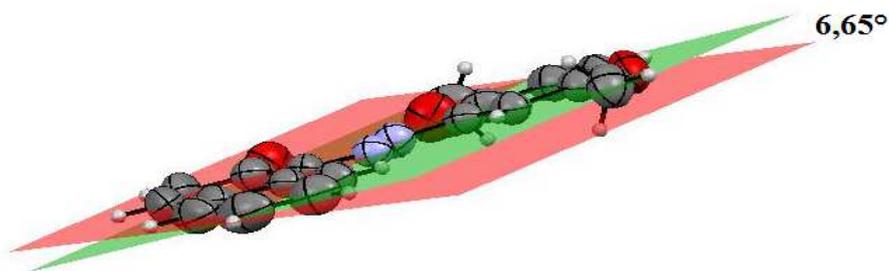


Figure II-25: L'écart entre les plans des cycles du composé (SOC2)

Nous notons que SOC2 présente une configuration E (N=N) avec un angle de torsion de $176,70^\circ$ (figure II-26).

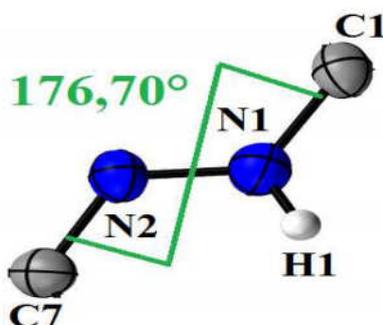


Figure II-26: La configuration trans du composé (SOC 2) " $C_{18}H_{16}N_2O_3$ "

La projection de l'empilement moléculaire sur les plans (ab), montre que les molécules forment des chaînes croisées qui se développent périodiquement le long de l'axe c (figure II-27).

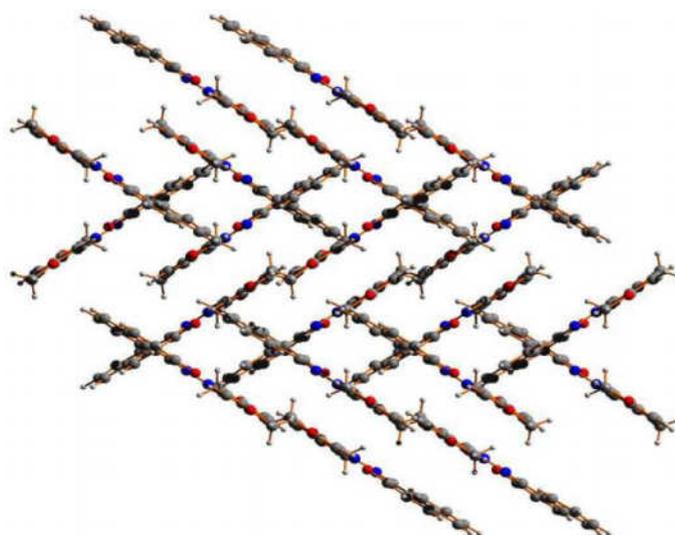


Figure II-27: Vue en perspective de la maille dans le plan (ab)

L'empilement est formé de molécules qui s'enchaînent selon le plan (bc) en formant une espèce de grillage (**figure II-28**).

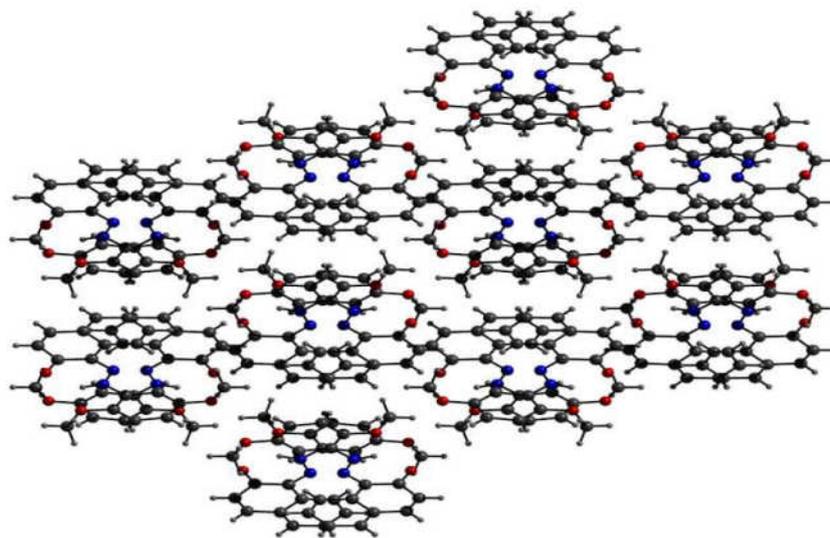


Figure II-28: Projection de SOC2 sur le plan (bc)

b. Les liaisons hydrogène

On constate l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires N-H...O (**figure II-29**). Ces interactions sont de deux types : modérée avec O₁ et faible dans le cas de l'atome O₂ (**tableau II-21**). L'absence de liaisons H intermoléculaires s'expliquerait par l'empêchement stérique dont seraient responsables les groupements méthyles liés à l'atome d'oxygène donneur.

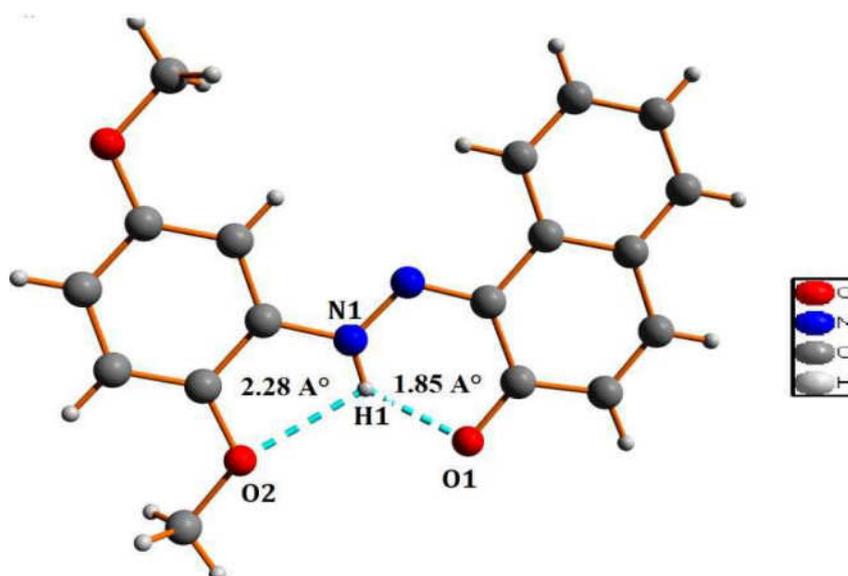


Figure II-29: Liaisons hydrogène intra moléculaires observées dans la molécule de SOC2

D-H... A	D-H	H... A	D... A	D-H... A
N1-H1... O1	0.879 (11)	1.85 (2)	2.548 (4)	134 (3)
N1-H1... O2	0.879 (11)	2.28 (3)	2.615 (3)	103 (2)

c. L'interaction π - π stacking

Les calculs par logiciel Platon donnent des distances intercycles qui autorisent l'existence de deux interactions π - π impliquant le centre de gravité du cycle benzénique Cg3 avec les centres de gravité de l'un ou l'autre des cycles naphтол Cg1 ou Cg2 (figures II-30,II-31).

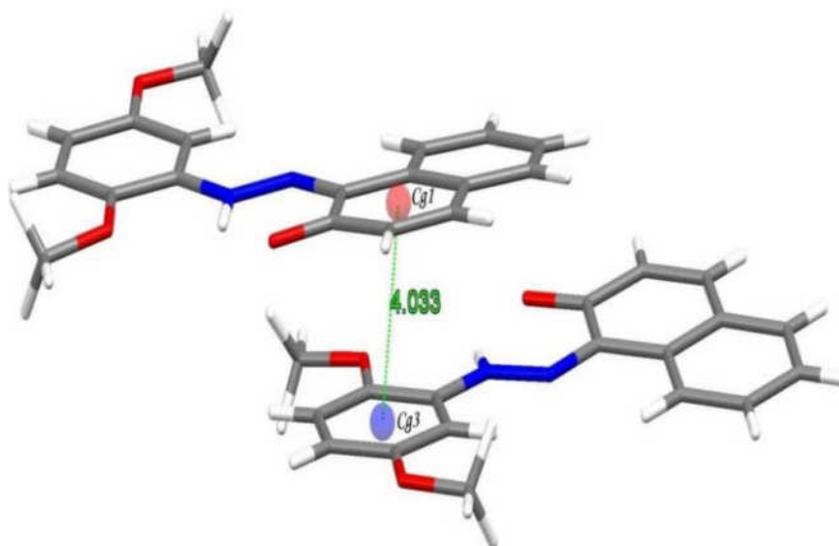


Figure II-30: Interactions π - π stacking Cg1...Cg3 dans SOC2

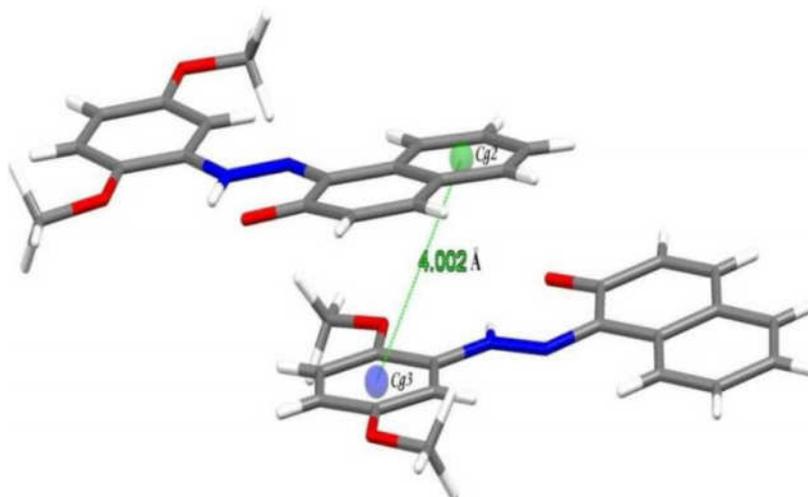


Figure II-31: Interactions π - π stacking Cg2...Cg3 dans SOC2

II.5. Caractérisation de la troisième substance colorante SOC3 (E)-1-[(2-méthoxyphényl)diazényl]-2-naphtol

II.5.1. Spectroscopie IR

Sur le spectre IR du composé, la bande située à 1384cm^{-1} est attribuée à la fonction $\text{N}=\text{N}$. L'absorption à 1147cm^{-1} est due au mode de vibration de la liaison $\text{C}-\text{N}$ et celle à 1203cm^{-1} au mode de vibration de la liaison $\text{C}-\text{O}$ aromatique. Les bandes vers 1481cm^{-1} indiquent la présence de la fonction $\text{C}=\text{C}$. La large bande située entre 2500cm^{-1} et 3200cm^{-1} correspond, quand à elle, à une vibration de valence $\nu(\text{OH})$ (figure II-32).

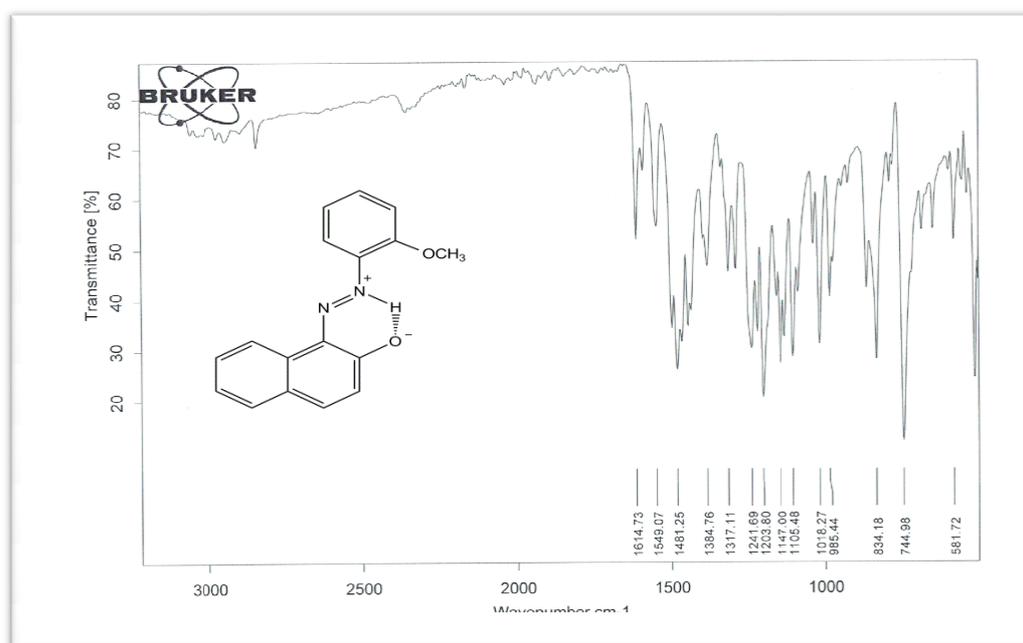


Figure II-32: Spectre IR de SOC3

II.5.2. RMN

Les pics caractéristiques RMN ^{13}C du composé correspondent aux groupements $\text{C}=\text{O}$ (177ppm), $\text{C}=\text{N}$ (111ppm), $\text{C}-\text{N}$ (141ppm) et $\text{C}-\text{O}$ (149ppm). Les pics du groupement aromatique apparaissent entre 121ppm et 133ppm (figure II-33).

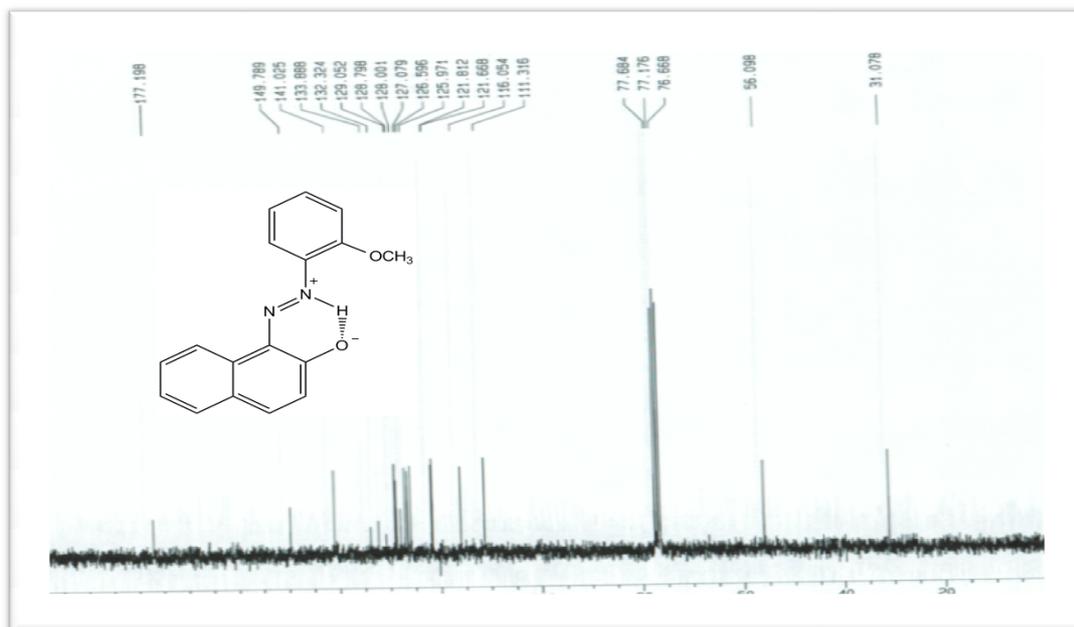


Figure II-33: Spectre RMN^{13}C de SOC3

Le spectre RMN^1H , de la structure organique colorante SOC3 donne un singlet situé autour de 4ppm correspondant aux protons de groupement ($\text{O}-\text{CH}_3$) (figure II-34).

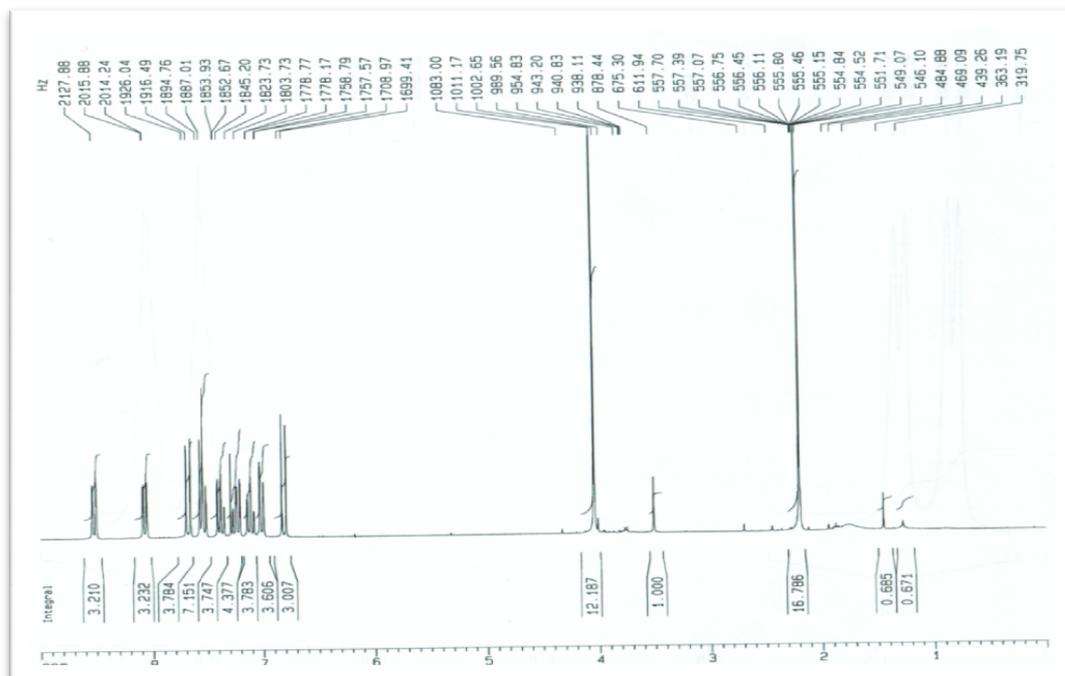


Figure II-34: Spectre proton RMN^1H de SOC3

Sur le spectre étalé, nous pouvons identifier deux doublets, l'un vers **8,10ppm** avec une constante de couplage **J=9.48 Hz** correspondant au proton **H₂** et l'autre vers **8,50ppm** pour le proton **H₁**. Le multiplet entre de **6ppm** et **7ppm** correspond aux protons aromatiques (figure II-35).

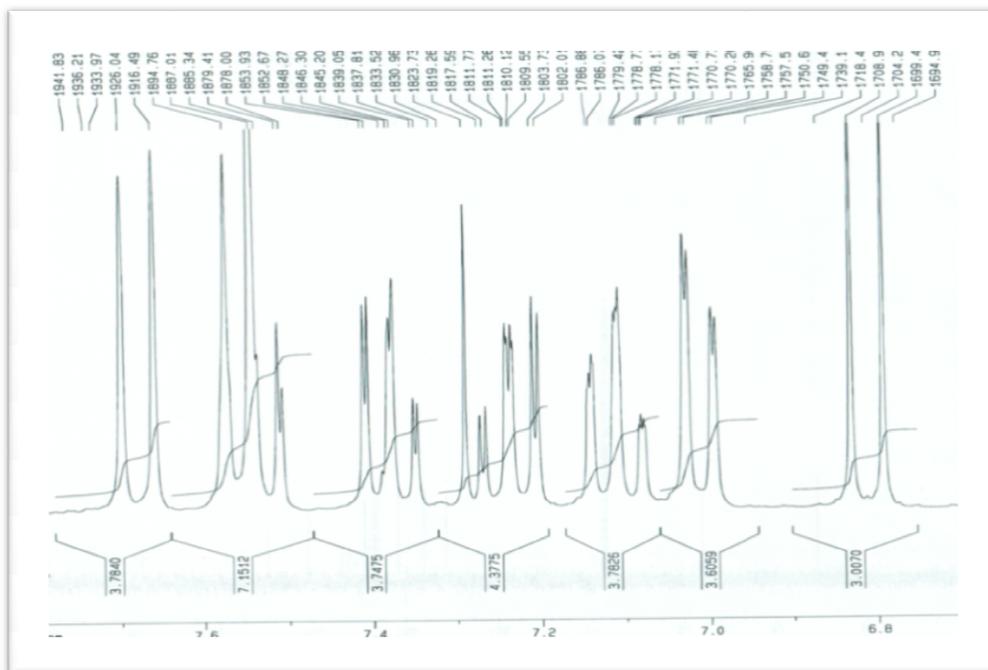


Figure II-35: Spectre proton RMN^1H de SOC3 étalé entre 6 et 8 ppm

II.5.3. Etude solvatochromique de l'équilibre azo-hydraso par spectroscopie UV

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

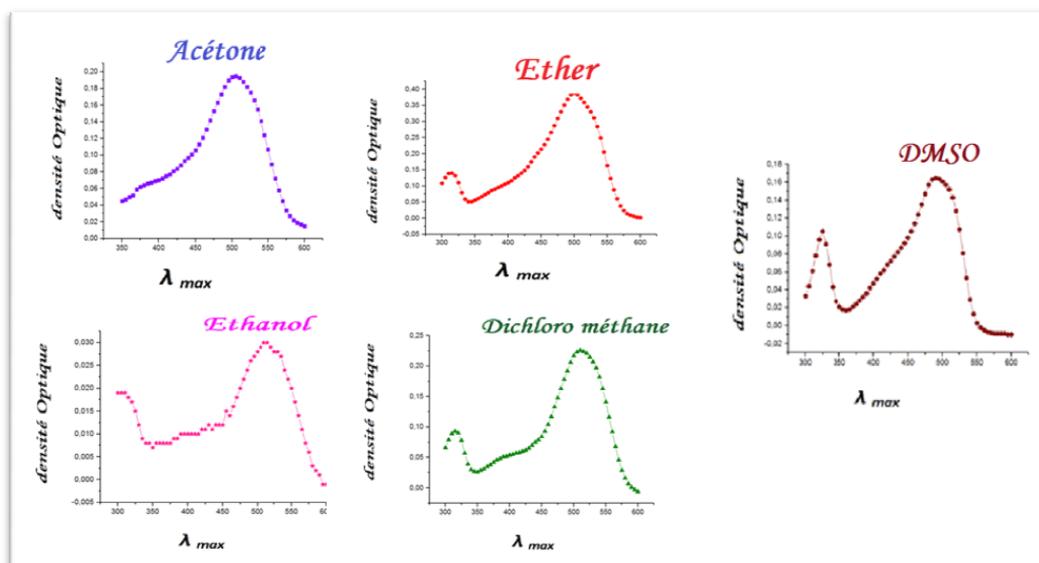


Figure II-36: L'aspect des spectres U.V-Visible de SOC3 dans différents solvants

Les spectres des produits de réaction obtenus avec différents solvants (**figure II-36**), montrent l'existence de deux sommets. Dans tous les cas, la forme hydrazo correspond au pic le plus intense, ce qui montre qu'elle constitue la forme majoritaire. Ce résultat est confirmé par le calcul des pourcentages des deux formes pour chaque solvant utilisé (**tableau II-22**).

Tableau II-22: variation quantitative des formes azo et quinonehydrazone du SOC3 ^[21]									
Acétone		Ether		Dichloro - méthane		DmsO		Ethanol	
Azo %	Hyd %	Azo %	Hyd %	Azo %	Hyd %	Azo %	Hyd %	Azo %	Hyd %
22,11	77,89	29,74	70,26	38,64	61,35	20,43	79,57	09,22	90,78

II.5.4. Etude structurale de SOC3 par diffraction des rayons X

Les monocristaux sélectionnés pour l'étude radiocristallographique se présentent sous forme de prismes de couleur rouge, stables à l'air. Ils sont obtenus par recristallisation de la poudre colorée dans l'éthanol. L'étude révèle une unité asymétrique de formule générale $C_{17}H_{14}N_2O_2$ qui cristallise dans le groupe d'espace $Pbca$ du système orthorhombique.

Les conditions d'enregistrement, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont consignés dans les **tableaux II-23,24** et **25**.

La structure cristalline a été résolue à l'aide d'une chaîne de programmes disponibles dans le logiciel Wingx^[26].

Tableau II-23: Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre Nonius KappaCCD	$h = -6 \rightarrow 7$
Monochromateur : Graphite	$k = -17 \rightarrow 17$
14273 réflexions mesurées	$l = -36 \rightarrow 35$
2331 réflexions indépendantes	
1676 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	
$R_{int} = 0.061$	

tableau II-24: Données cristallographiques	
$C_{17}H_{14}N_2O_2$	$F(000) = 1168$
$M_r = 278.3$ g/mol	$D_x = 1.401$ mg m ⁻³
Orthorhombique, $Pbca$	Mo K_α radiation, $\lambda = 0,71073$ Å
$a = 5.888$ (5) Å	Paramètre de maille à partir de 2331 réflexions
$b = 14.550$ (5) Å	$\theta_{max} = 25.1^\circ$, $\theta_{min} = 2.8^\circ$

$c = 30.794 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = \beta = \gamma = 90.000 (5)^\circ$	$T = 293^\circ \text{ K}$
$V = 2638 (2) \text{ \AA}^3$	Prisme, rouge
$Z = 8$	$0.03 \times 0.01 \times 0.01 \text{ mm}^3$

Tableau II-25: Résultats des affinements	
Affinement en F^2	194 paramètres
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.048$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.068P)^2 + 0.0107P]$ Avec : $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.122$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
$(G.O.F) S = 1.06$	$\Delta\rho_{\max} = 0.39 \text{ e \AA}^{-3}$
2331 réflexions	$\Delta\rho_{\min} = -0.24 \text{ e \AA}^{-3}$

a. L'unité asymétrique

Elle correspond à la molécule $C_{17}H_{14}N_2O_2$ qui est présente sous la forme quinonehydrazone, tautomère thermodynamiquement favorisé en raison de son énergie plus basse^[28]. Il est constitué d'un cycle benzénique lié au premier atome d'azote du chromophore -N=N- et de deux cycles aromatiques du noyau naphthalénique. Le groupement OCH_3 se fixe sur le cycle benzénique en position ortho par rapport au groupe azoïque. La molécule est en configuration E (trans) par rapport au pont -N=N- (**figure II-37**).

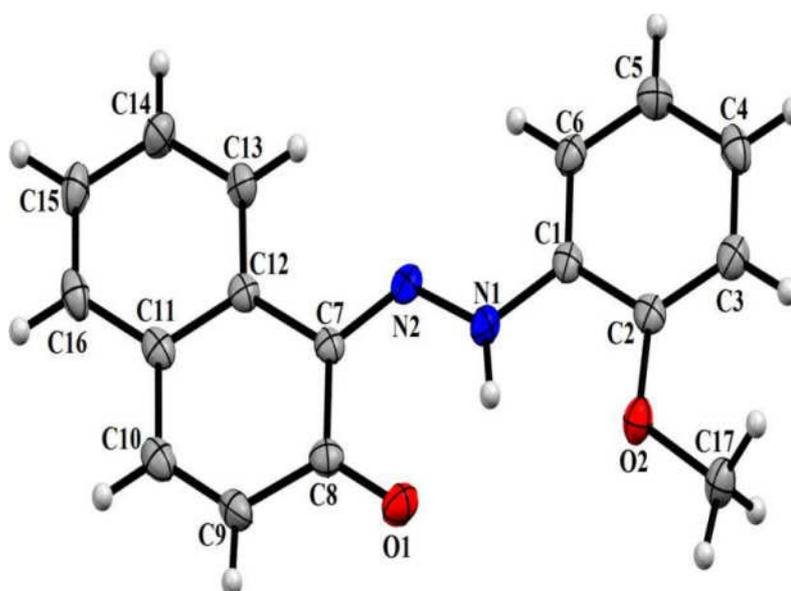


Figure II-37: L'unité asymétrique de (SOC3)

Les longueurs des liaisons carbone-carbone au sein du cycle **benzénique** (**figure II-38**), varient de **1,373** à **1,404** Å. Les angles formés par les différents atomes de carbone du même cycle [C₃-C₄-C₅, C₂-C₁-C₆] varient entre **119,23** et **120,09**° (**tableaux II-26** et **II-27**).

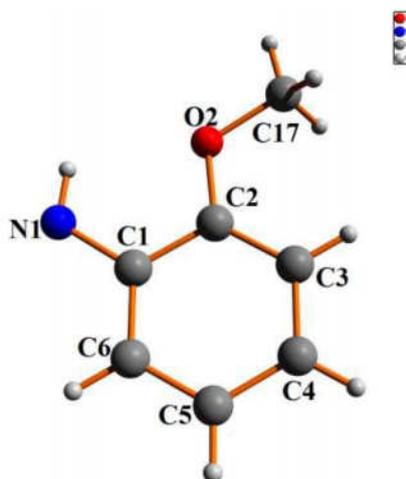


Figure II-38: Cycle benzénique

Tableau II-26: Distances entre les atomes du cycle benzénique (Å)		Tableau II-27: Angles dans le cycle benzénique (°)	
O1 - C8	1.267 (3)	C2-O2-C17	116.45 (18)
O2 - C2	1.379 (3)	O2-C2-C3	125.6 (2)
O2 - C17	1.432 (3)	N2-N1-C1	120.27 (18)
N1 - N2	1.305 (3)	N2-C7-C8	124.0 (2)
N1 - C1	1.400 (3)	N1-N2-C7	118.93 (18)
N2 - C7	1.328 (3)	N2-C7-C12	116.50 (19)
		N1-C1-C6	123.0 (2)
		O1-C8-C9	122.1 (2)
		N1-C1-C2	117.2 (2)
		O1-C8-C7	120.8 (2)
		O2-C2-C1	114.5 (2)

Pour le cycle du **β -naphтол** lié à l'atome d'azote **N₂** (**figure II-39**), les quatre liaisons [C₁₂-C₇, C₇-C₈, C₈-C₉, C₁₀-C₁₁] sont des liaisons simples de longueur moyenne **1,4607** Å (**tableau II-28**). L'autre cycle du naphтол présente un noyau aromatique.

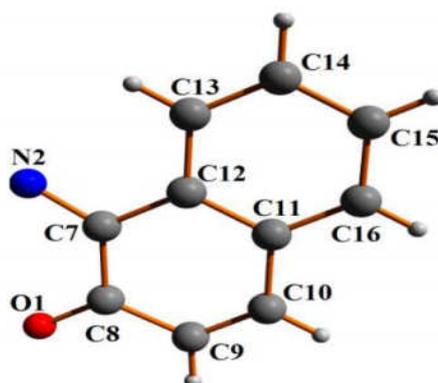
Figure II-39: Cycle du β -naphthol

Tableau II-28: Distances entre les atomes du cycle non aromatique du β -naphthol (Å)	
C12 - C7 (1)	1.452(3)
C7 - C8 (2)	1.463 (4)
C9 - C8 (3)	1.453 (4)
C11 - C10 (4)	1.436 (4)

Les distances [(1),(2),(3),(4)] caractérisent, en effet, la forme majoritaire quinonehydrazone (**figure II-40**) qui laisse apparaître des liaisons « σ » C-C.

La conjugaison avec le cycle aromatique du β -naphthol crée une résonance qui permet l'équilibre avec la forme minoritaire azo.

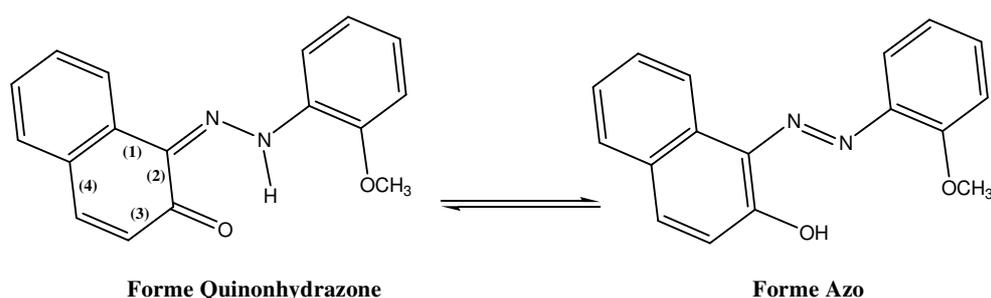


Figure II-40: L'équilibre azo- hydrazo

Nous notons le même effet de résonance entre doublets libres que celui observé pour les composés précédents SOC1 et SOC2. Cet effet, propre à la forme quinonehydrazone, induit une augmentation des longueurs des doubles liaisons (N₂-C₇ et O₁-C₈) et un rétrécissement de la liaison simple N₂-N₁(tableau II-26).

En premier abord, les cycles du **benzène** et du **β -naphтол** du composé SOC3 semblent appartenir à un même plan. Cependant, le calcul de l'angle dièdre donne une valeur faible mais non nulle ($3,26^\circ$) (**figure II-41**). La molécule n'est donc pas tout à fait plane ^{[29]-[30]}.

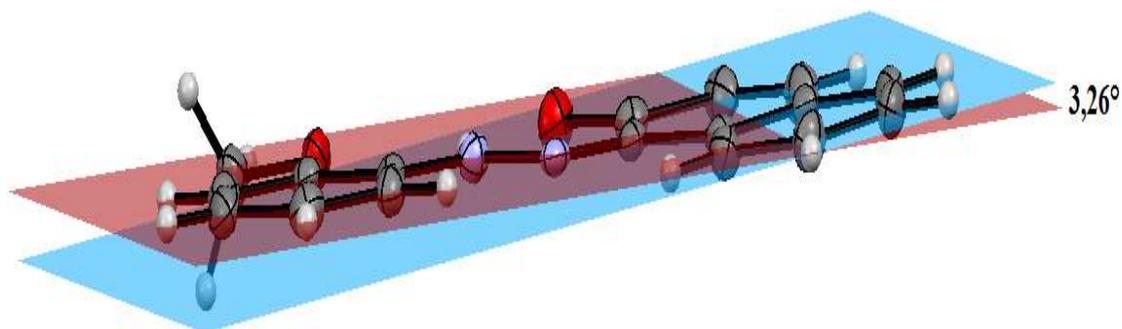


Figure II-41: L'angle dièdre dans le composé SOC3

L'angle de torsion que forme le pont azoté avec les cycles vaut $178,01^\circ$. La molécule s'est donc recristallisée sous la **configuration E** (trans) (**figure II-42**).

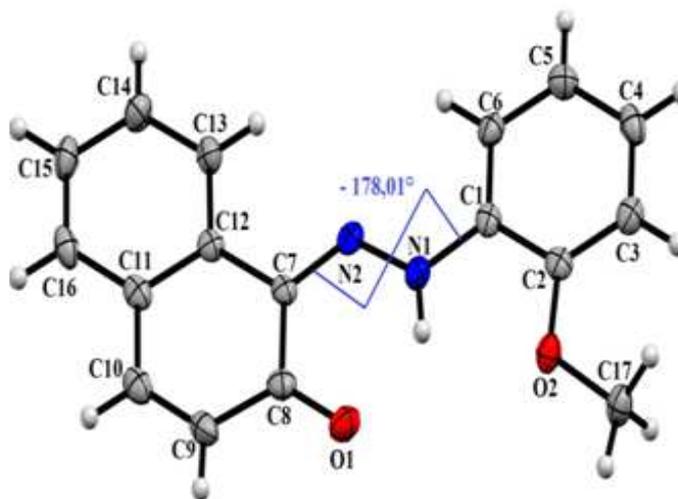


Figure II-42: La configuration trans du composé (SOC3) " $C_{17}H_{14}N_2O_2$ "

b. Les liaisons hydrogène

On observe, pour ce composé, deux types de liaisons H : intra et intermoléculaire. La distance 1.879\AA entre H_1 et O_1 (**figure II-43**), correspond à la plus forte des liaisons hydrogène intramoléculaires observées dans le composé SOC3 (**tableau II-29**). La seule liaison **intermoléculaire** est celle qui s'établit entre l'hydrogène H_5 d'une molécule et l'oxygène O_1 d'une autre (**figure II-44**). Elle s'avère être de faible valeur.

Tableau II-29 : Les liaisons hydrogène Inter et intramoléculaire				
D-H...A	D-H(\AA)	H...A(\AA)	D...A(\AA)	D-H...A($^\circ$)
N1-H1...O1	0.881	1.879(19)	2.548(3)	131(2)
N1-H1...O2	0.881	2.21(2)	2.617(3)	107.7(18)
C5-H5...O1 ^{vi}	0.9300	2.5600	3.412(4)	152.00
C17-H17C...O1 ^{iv}	0.9600	2.5700	3.390(4)	143.00

Code de symétrie : (iv)x-1, y, z ; (vi)-x+3/2, y-1/2, z

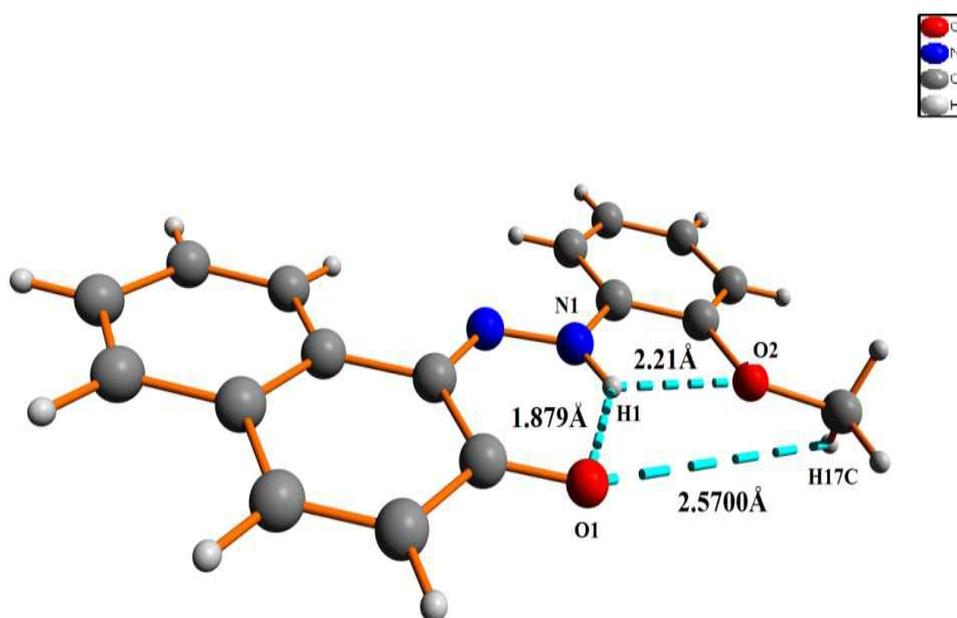


Figure II-43: Liaisons hydrogène intramoléculaires dans le composé SOC3

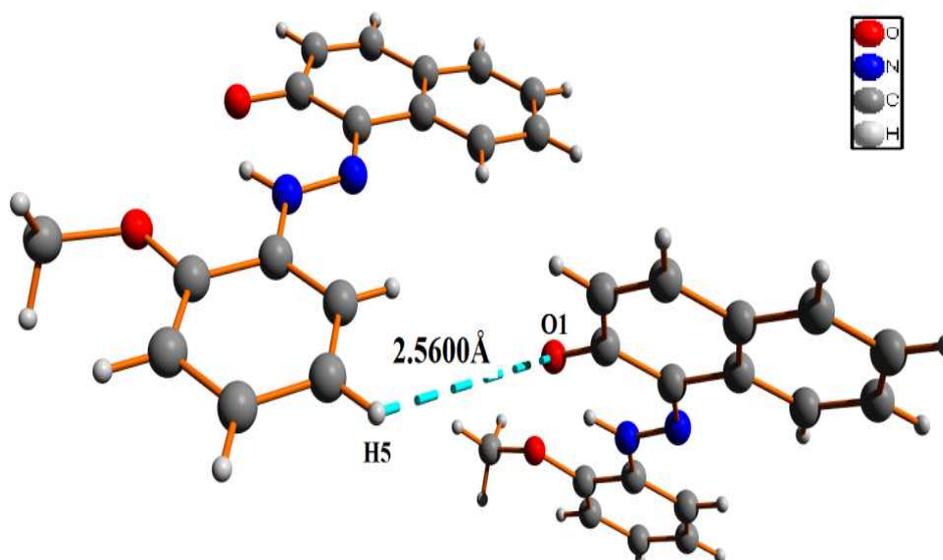


Figure II-44: Liaison hydrogène inter moléculaire dans le composé SOC3

La projection de maille sur le plan (ac), montre que les molécules s'enchaînent tête-bêche toute en zigzag le long de l'axe c (figure II-45).

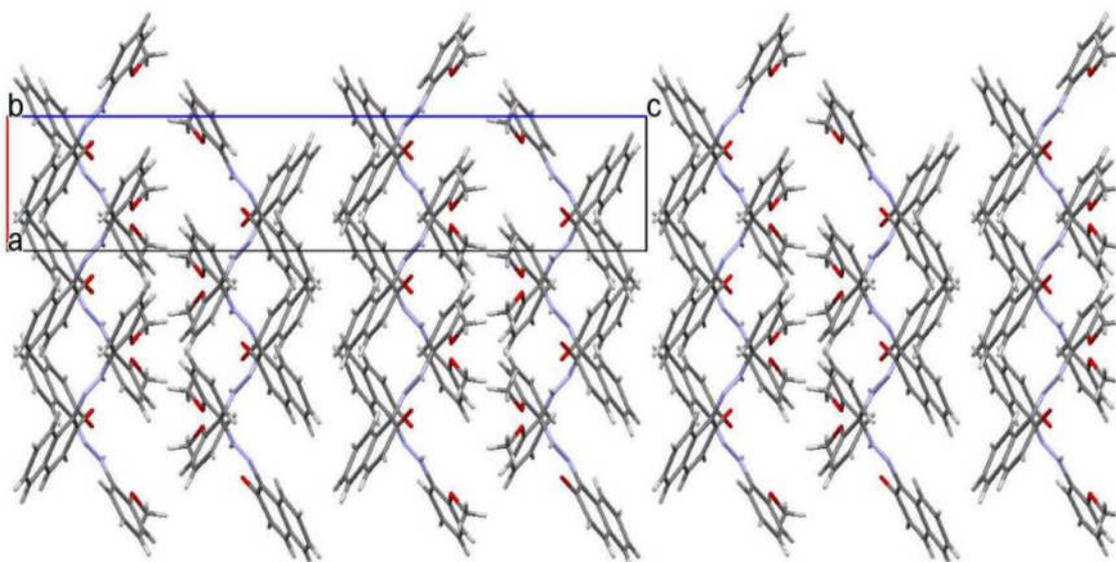


Figure II-45: Projection de l'enchaînement moléculaire de SOC3 sur le plan (ac)

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (bc), montre que les molécules s'enchaînent et se superposent l'une sur l'autre le long de l'axe a (figure II-46).

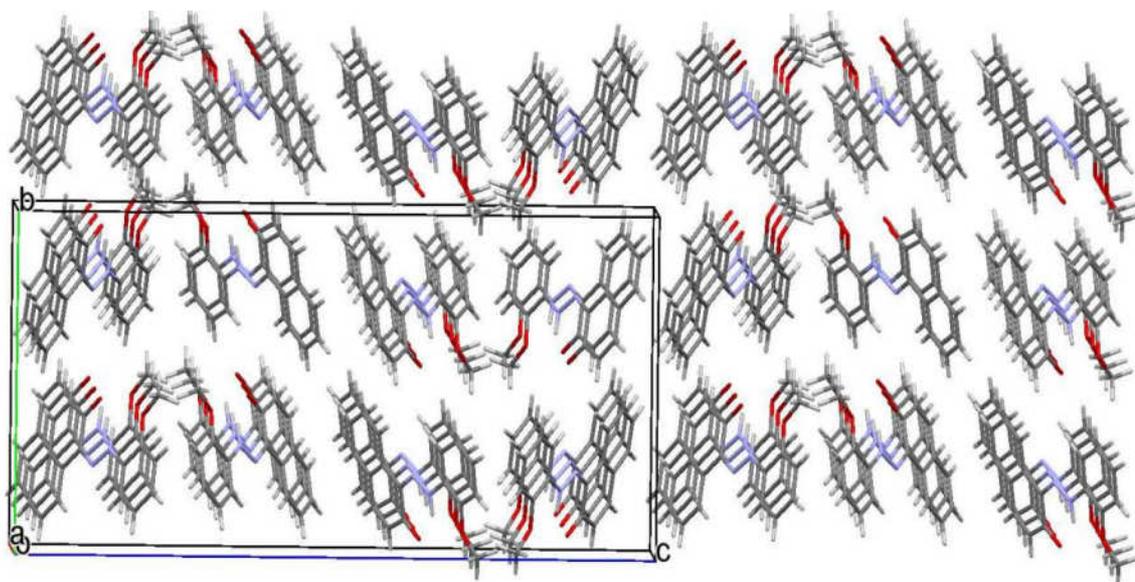


Figure II-46: Projection de l'enchaînement moléculaire de SOC3 sur le plan (bc)

c. L'interaction π - π stacking

Les calculs par logiciel Platon montrent l'existence d'une interaction π - π impliquant le centre de gravité du cycle benzénique Cg2 avec le centre de gravité Cg1 du cycle naphтол rattaché à l'atome d'azote N₂ (figures II-47).

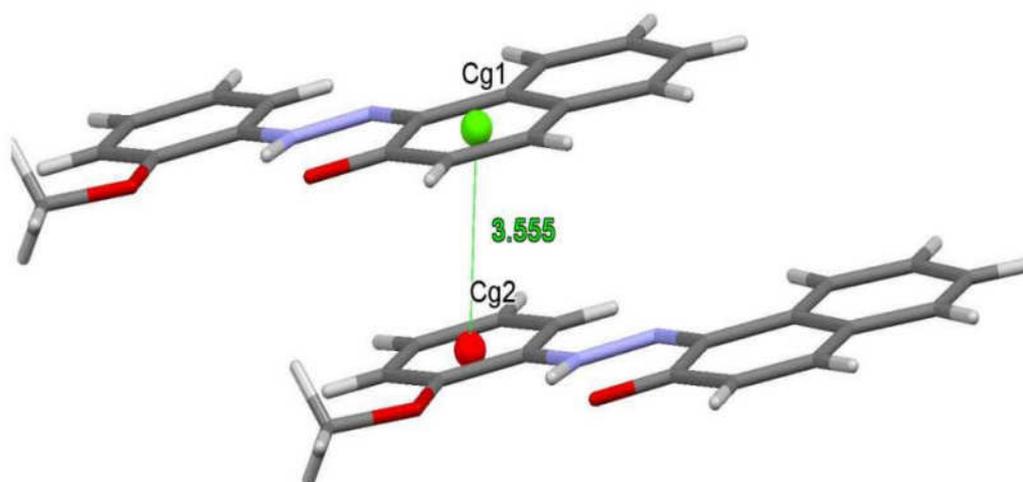


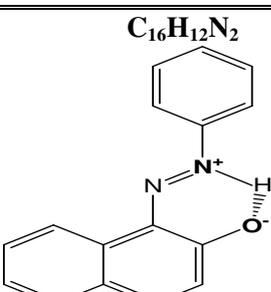
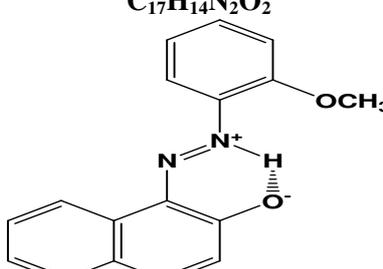
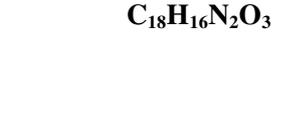
Figure II-47: Interactions π - π stacking Cg1...Cg2 dans SOC3

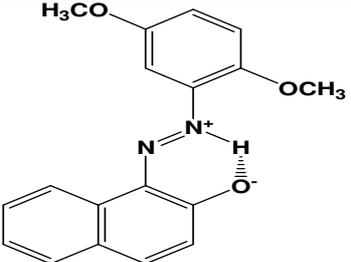
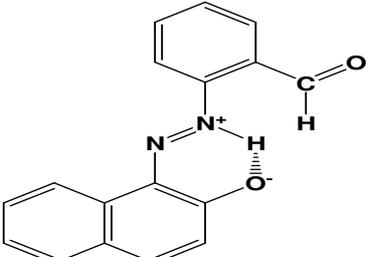
II.6. Étude comparative

Pour l'ensemble des structures organiques étudiées, la forme quinonehydrazone est majoritaire par rapport à la forme azo pour les différents solvants utilisés.

Sur le plan structural, les trois monomères **SOC1**, **SOC2** et **SOC3** possèdent des unités asymétriques formées par deux cycles (benzénique et naphтол), reliées par un pont d'atomes d'azote.

D'un point de vue géométrique, les cycles constituant les unités asymétriques présentent des angles dièdres différents (**tableau II-30**). Leurs valeurs montrent que la molécule SOC1 s'écarte de la planéité alors que les deux autres sont quasiment planes. Si on intègre à la comparaison géométrique un composé de référence (SOC réf. $C_{16}H_{12}N_2$)^[34], on constate que la valeur de l'angle dièdre augmente avec le nombre de radicaux. En effet, le composé référence qui ne possède aucun radical correspond à l'angle le plus petit. Cet angle augmente dans le cas de SOC3 et SOC2 dont la formule comporte respectivement un et deux méthyles. La présence de la fonction aldéhyde dans le composé SOC1 produit une augmentation significative de l'angle dièdre.

Tableau II-30: Les angles dièdres des SOC		
Composés	Formules Générales	Angles
SOC ref.	$C_{16}H_{12}N_2$ 	1,89°
SOC3	$C_{17}H_{14}N_2O_2$ 	3,26°
SOC2	$C_{18}H_{16}N_2O_3$ 	6,65°

		
SOC1	$C_{17}H_{12}N_2O_2$ 	11,76°

II.7. Conclusion

La synthèse basée sur la diazotation d'une amine aromatique primaire suivie d'une copulation avec le β -naphthol a fourni les trois structures organiques colorantes SOC1, SOC2 et SOC3 dont la forme tautomère majoritaire est la quinonehydrazone de configuration E.

La recristallisation dans l'éthanol ou l'heptane, a permis d'isoler des cristaux dont la forme et la couleur est déterminée par la nature du solvant utilisé. Ces cristaux répondent à la symétrie monoclinique pour SOC1 et orthorhombique pour SOC2 et SOC3. Les unités asymétriques peuvent être décrites comme une association de cycles aromatiques, benzénique et naphthol, reliés par un pont azoté. Ces cycles forment un angle dièdre qui permet de conclure à la non planéité des molécules. L'écart à la planéité augmente avec le nombre de radicaux méthyles rattachés au noyau benzénique.

La cohésion et la stabilité de ces structures est assurée par la présence de liaisons H inter et intramoléculaires, modérées ou faibles, existant entre les monomères. Dans le cas de SOC2, les interactions intermoléculaires sont empêchées par les groupements méthyles qui s'interposent entre les cycles.

Par ailleurs, dans tous les cas de figure, un phénomène π - π stacking s'établit entre les centres de gravité des cycles aromatiques de deux molécules placées en vis-à-vis.

- Références -

- [1]: Encyclopédie " Universalis V.12 " CD ROM.
- [2]: M. Ravaille, (Chimie Générale), (1968), Ed., Baillière, Paris.
- [3]: K.Othmer, (Encyclopedia of Chemical Technology), Vol.5, John Wiley and Sons, (1975).
- [5]: Burfield D.R. and Smithers R.H., J.Org. Chem.,(1978), 43, P 3966 .
- [4]: Encyclopédie " Hachette" CD ROM .
- [6]: M.A. Weaver and L.Shuyleworth, (Dyes and Pigments),(1982), pp. 81-85.
- [7]: M. Capon, C. Valette et V. Courilleau, (Chimie des couleurs et des odeurs),Ed.,Cultures et Techniques.
- [8]: M. Hedayatullah, (Les Colorants Synthétiques),(1976), P.U.F.
- [9]: P. Grecias, (Chimie Organique : cours et exercices d'application), Technique et documentaire , Lavoisier , p.358 , pp.456-457.
- [10]: C. Ouahes, (Chimie Organique), (1988), O.P.U, p. 296.
- [11]: P.F. Gordon and P. Gregory, (Organic Chemistry in Colour),(1983), Springer- Verlag , Berlin, pp.96-115.
- [12]: P.F. Gordon and P. Gregory, (Organic Chemistry in Colour),(1983), Springer- Verlag , Berlin, pp.104-108.
- [13]: Mark J. Alder, Wendy I. Cross, Kevin R. Flower and Robin G. Pritchard J. Chem. Soc.,Dalton Trans.,(1999), 2563–2573
- [14]: Bülent KIRKAN and Ramazan GUP Turk J Chem 32 (2008), 9 – 17.
- [15]: Martin U. Schmidt, Jürgen Brüning, Daniela Wirth and Michael Bolte Acta Cryst .(2008). C64, o474–o477.
- [16]: Jens Abildgaard, Poul Erik Hansen, Jens Josephsen, and Antonin Lyčka, Inorg. Chem.(1994),vol 33, No. 23,5271-5277.
- [17]: D. Perrin, W.L.F. Armarego and D.R. Perrin, « Purification of Laboratory Chemicals », (1988), 3 rd Ed., Pergamon Press, Oxford.
- [18]: B. Elvers, S. Hawkins and W. Russey, «Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Analytical Methods 1 », (1994), Vol.B5, 5th Ed., VCH Publishers, NewYork, 259.
- [19]: R.S. Mulliken, .J. Am. Chem. Soc, (1952), 74, 811.
- [20]: R.J.W. Lefèvre, D.V. Radford, G. Ritchie and J.P. Stiles, Chem. Comm.,(1967).1221.
- [21]: A Hantzsch, Chem. Ber.,(1922), 55, 953.
- [22]: O. Dimroth, Ann. Chem.,(1913), 399, 91.
- [23]: K.H. Meyer, Chem. Ber.,(1914), 47, 826.

- [24]: R.A. Cox. and E. Bunce, « *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*», (1975), S. Patai Editor, John Wiley and Sons, New York, 838.
- [25]: L.C. Abbott, P.M. Faul, L. Jansen, J. Oakes, J.R. Smith and J.N. Moore, *Dyes and Pigments*, (2001), 48, (1), 49.
- [26]: XCAD4 _ CAD4 Data Reduction. K Harms and S. Wocadlo, University of Marburg, Marburg, Germany, (1995).
- [27]: G.M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, (1998), Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany).
- [28]: souza, M.V.N.de, Howie, R.A., Tiekink, E.R.T., Wardell, S.M.S.V. (2009). *Acta Cryst.* E65, 03241.
- [29]: *Acta Cryst.* (1969). B25, 1962 C.T. Grainger And J.F. McConnell.
- [30]: Greig Chisholm, Alan R. Kennedy, Sharon Wilson and Simon J. Teat, *Acta Cryst.* (2000). B56, 1046±1053.
- [31]: L. Bendjeddou, « *mémoire de doctorats* », (2004). Université Mentouri Constantine.
- [32]: T. Steiner, *The hydrogen bond in the solid state*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 : 48–76. (2002).
- [33]: A. George, Jeffrey, (1997). *An introduction to hydrogen bond*. Oxford University Press, Inc .
- [34]: H. Bougueria et al, *acta cryst* (2013) E69.



Chapitre III

*Synthèse et étude
structurale de complexes
colorants à base de cuivre
et de palladium*

I.1. Introduction

A leurs débuts, on appelait « complexes » les composés à base de métaux à cause de la difficulté à les expliquer. Les chimistes inorganiciens, dont la spécialité se situe entre la chimie inorganique traditionnelle et la chimie physique, se sont alors mis à l'étude des propriétés de ces substances sensibles à l'air et solubles dans l'eau et dans d'autres solvants.

En premier lieu, on tentait d'expliquer la structure et la formation des composés complexes qui se sont avérés être des combinaisons de composés chimiques stables à l'air^[1]. Les travaux de Werner^[2], publiés dès 1905, ont donné une première explication à ce phénomène et établi les concepts de base de la chimie de coordination; ce qui a permis l'évolution de ce domaine et l'ouverture, jusqu'à nos jours, d'un vaste champ d'investigations.

Dans la présente partie, nous nous intéressons à la synthèse et l'étude structurale de complexes à base de métaux préparés à partir de structures organiques colorantes. Ces dernières ont longtemps été utilisées comme colorants et pigments à cause de l'intensité de leurs couleurs. Les complexes en question ont reçu beaucoup d'attention et ont été largement utilisés dans de nombreuses applications pratiques telles que les fibres de coloration^[3], les applications photo-électroniques, les systèmes d'impression^[4], les technologies de stockage optique^{[5]-[6]}, les colorants textiles ainsi que dans de nombreuses réactions biologiques et en chimie analytique^[7]. Récemment, les colorants métalliques complexes ont également fait l'objet d'une attention croissante en raison de leurs caractéristiques électroniques et géométriques intéressantes pour les mémoires à stockage moléculaire, les éléments optiques non linéaires, les systèmes d'impression, etc. C'est pourquoi, de nombreuses études ont été publiées sur la synthèse et les propriétés spectrales des barbituriques azoïques et aminoquinoléine ainsi que leurs complexes à base de métaux de transition^{[8]-[9]-[10]-[11]}.

Au cours de cette étude nous avons réussi à synthétiser deux nouveaux complexes à base des métaux Cu(II) et Pd(II) en utilisant un ligand azoïque que nous avons, nous même, synthétisé au préalable.

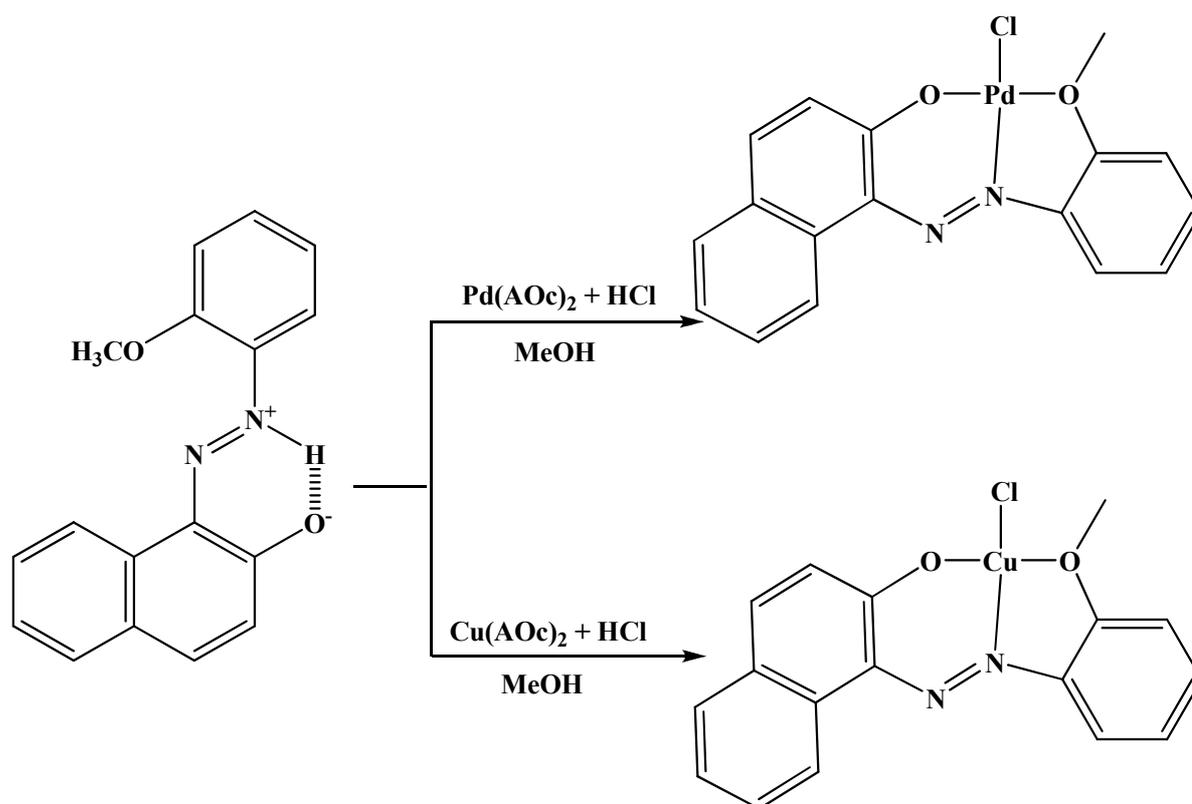
Notre choix du ligand s'est porté sur la substance colorée SOC3 car elle présente plusieurs atomes donneurs susceptibles de former des liaisons avec un atome métallique. Ce ligand polydente est susceptible de former des complexes chélatés avec les métaux de transition auxquels il apporte un effet stabilisateur d'origine essentiellement entropique.

III.2. Synthèse

Les complexes ont été synthétisés suivant la procédure suivante :

On ajoute à 2 mmole du composé SOC3 (E)-1-[(2-méthoxyphényl)diazenyl] naphthalén-2-ol, 2 mmole de l'acétate monohydraté $M(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dissous dans un mélange de THF / MeOH (10/10 ml) et 2 mmole d'HCl. Le mélange réactionnel est soumis à une agitation continue pendant 24h, à température ambiante. Le précipité brun rougeâtre obtenu est lavé plusieurs fois avec une solution d'hexane. La recristallisation se fait dans un mélange de dichlorométhane et d'hexane dans un rapport de un sur cinq ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ 1:5). L'évaporation lente de la solution, à l'air libre et à température ambiante, conduit à l'obtention de monocristaux sous forme de plaques rouge foncé, de taille et de qualité convenables pour la diffraction des rayons X^[1].

Le schéma réactionnel et le suivant :



III.3. Caractérisation structurale

Afin d'identifier et de déterminer les structures des complexes préparés, nous avons eu recours à des mesures spectrales (IR, RMN ^1H) et à la diffraction des RX car elles constituent les outils les plus appropriés pour l'étude structurale de ce type de molécules.

Les spectres infrarouges des complexes étudiés ont été enregistrés sur pastille de KBr avec un spectrophotomètre de type Perkin Elmer GX 2000 à transformée de Fourier. L'enregistrement a été effectué en mode transmittance dans la zone de fréquence 300 à 4000 cm^{-1} .

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), à dilution infinie et à hauts champs (250 MHz pour RMN ^1H), sur un spectrophotomètre de type Brücker Avance DPX 250 TMS.

L'étude cristallographique et la détermination structurale ont été réalisées, à l'aide de données de diffraction acquises grâce à un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel.

III.4. Le complexe à base de cuivre

Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate}cuivre(II)

III.4.1. Spectre IR

Le spectre IR du complexe synthétisé **Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate}cuivre(II)** indique des bandes de vibrations situées à 1372cm^{-1} , attribuées à la fonction $\text{N}=\text{N}$. Une absorption autour de 1146cm^{-1} est due au mode de vibration de la liaison $\text{C}-\text{N}$, alors que celle située vers 1213cm^{-1} correspond à la liaison $\text{C}-\text{O}$ aromatique.

Les bandes vers 1470cm^{-1} indiquent la présence de la fonction $\text{C}=\text{C}$. Elles sont suivies de celles de la fonction $\text{C}-\text{H}$ (aromatique) à 2965cm^{-1} .

Les bandes de vibration situées vers 406cm^{-1} et 494cm^{-1} sont respectivement attribuées aux groupements $\text{Cu}-\text{N}$ et $\text{Cu}-\text{O}$. On peut noter la disparition (**figure III-1**) de la bande faible vers 3400cm^{-1} observée chez le ligand. Cette bande caractérise la fonction alcool $\text{O}-\text{H}$ qui disparaît pour au profit de la liaison métal-oxygène $\text{Cu}-\text{O}$.

III.4.3. Etude cristallographique

a. Résolution et affinement de la structure

Nous avons utilisé la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.54186\text{\AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de 6.4° à 68.0° . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats des affinements sont notés dans le (tableau III.1).

Tableau III.1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate}cuivre(II)
Données cristallographiques
$C_{17}H_{13}ClCuN_2O_2$
Masse molaire = 376.28 g/mole
Monoclinique $P2_1/c$
Paramètres de maille $a = 7.6705 (7) \text{\AA}$, $b = 21.127 (2) \text{\AA}$, $c = 9.8105 (9) \text{\AA}$
Paramètres angulaires $\beta = 112.349 (7)^\circ$
$V = 1470.4 (2) \text{\AA}^3$
$Z = 4$
type de Radiation Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.54186 \text{\AA}$
$\mu = 3.86 \text{ mm}^{-1}$
Condition d'enregistrement
Température 293° (K)
Mode de balayage : $\omega/2\theta$
11276 réflexions mesurées. 2462 réflexions indépendantes. 2199 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$.
$(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0.601 \text{\AA}^{-1}$
résultats des affinements
$R_{\text{int}} = 0.226$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.068$
$wR(F^2) = 0.201$
S (GooF) = 1.11
2462 Réflexions

210 Paramètres
$F(000) = 764.00$
$\theta_{\max} = 68.0^\circ$, $\theta_{\min} = 6.4^\circ$
$-8 \leq h \leq 8$, $-23 \leq k \leq 25$, $-10 \leq l \leq 11$
$\Delta\rho_{\max} = 1.15 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.84 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

La structure est déterminée après traitement de l'ensemble des données de diffraction. Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous obtenons les facteurs de réalisabilité **R = 6,8 %** et **Rw = 20,1%** avec une estimée de variance égale à **1.11**.

Parmi les **11276** mesurées dans le domaine ($-8 \leq h \leq 8 / -23 \leq k \leq 25 / -10 \leq l \leq 11$), les **2462** réflexions indépendantes les plus intenses, répondant au critère $I \geq 2\sigma(I)$ constituent un nombre très grand pour résoudre et affiner de façon convenable la structure.

b. L'unité asymétrique

Le complexe au cuivre cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique, avec un volume de **1470.4 (2) \AA^3** et les paramètres de maille :

$$\mathbf{a} = 7.6705 (7) \text{ \AA},$$

$$\mathbf{b} = 21.127 (2) \text{ \AA},$$

$$\mathbf{c} = 9.8105 (9) \text{ \AA}.$$

L'unité asymétrique répond à la formulation **C₁₇H₁₃ClCuN₂O₂** (figures III-3). La coordination de l'atome Cu(II) est chélatée à l'atome d'azote N₂ et aux atomes d'oxygène O₁ et O₂ du ligand N,O-phenylazonaphtholate bidenté. La sphère de coordination est complétée par un atome de Cl. On obtient une géométrie plan carré "presque parfait" autour de l'atome de Cu(II) (figure III-4).

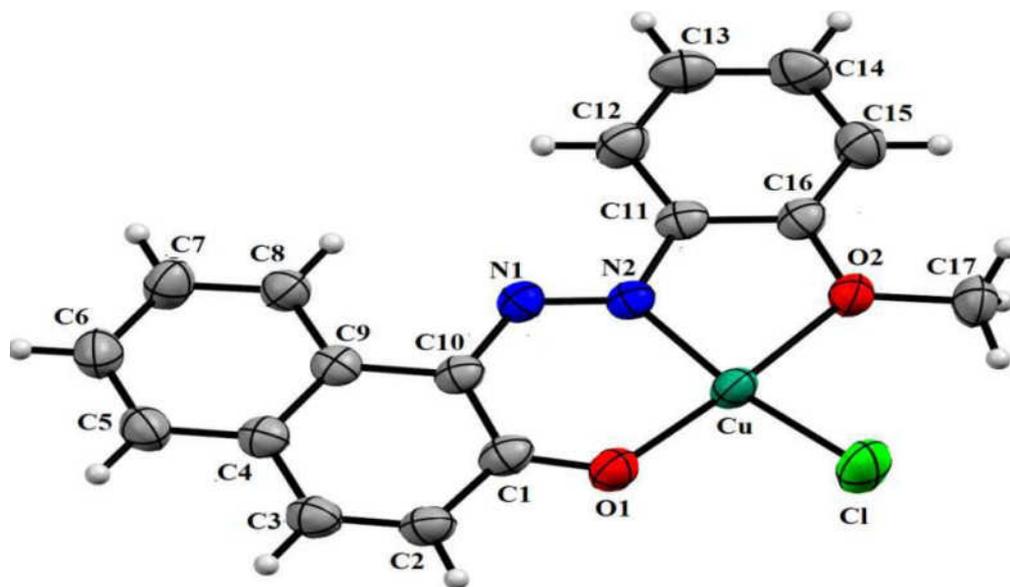


Figure III-3: L'unité asymétrique du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}]$

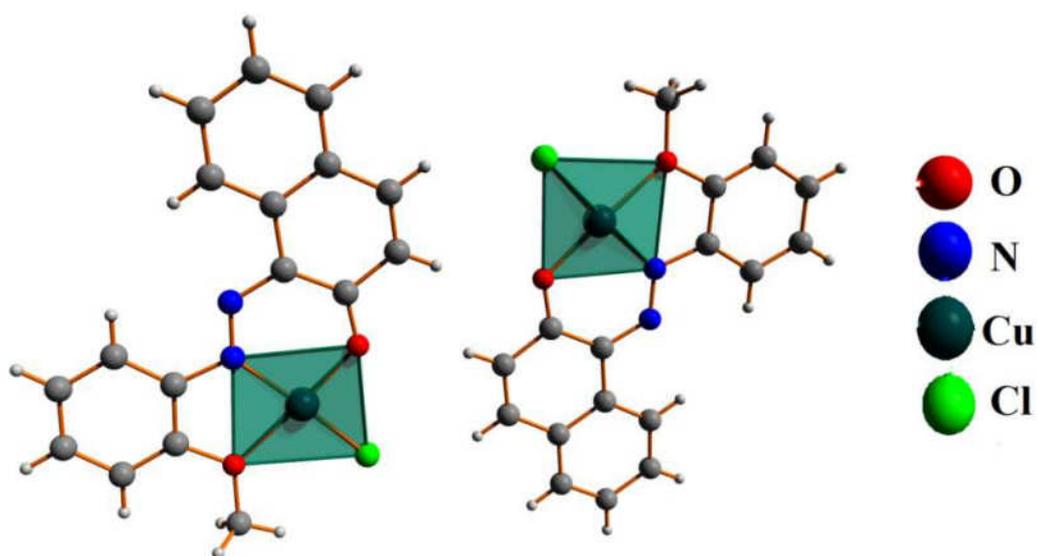


Figure III-4: Vue des polyèdres de coordination

Les atomes d'oxygène sont coordonnés à l'atome de Cu(II) en position trans, avec les angles et les distances représentés sur les figures (figures III-5 et III-6). Le complexe est de type ML_2X_2 .

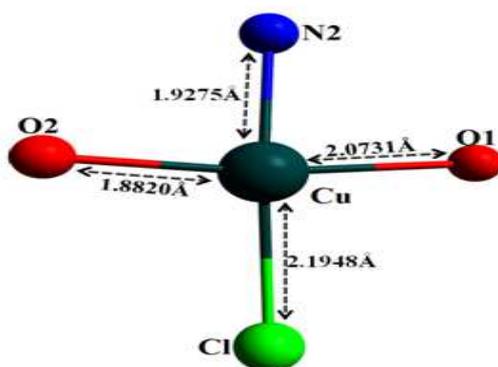


Figure III-5: Les liaisons dans la sphère de coordination

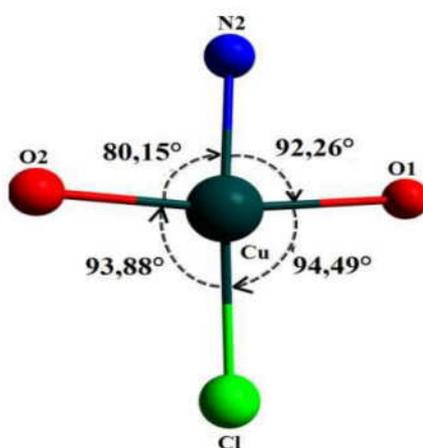


Figure III-6: Les angles dans la sphère de coordination

Les plans carrés s'enchainent en zigzag selon la rangée [101] formant des rubans qui se développent périodiquement selon les (figures III-7, III-8 et III-9).

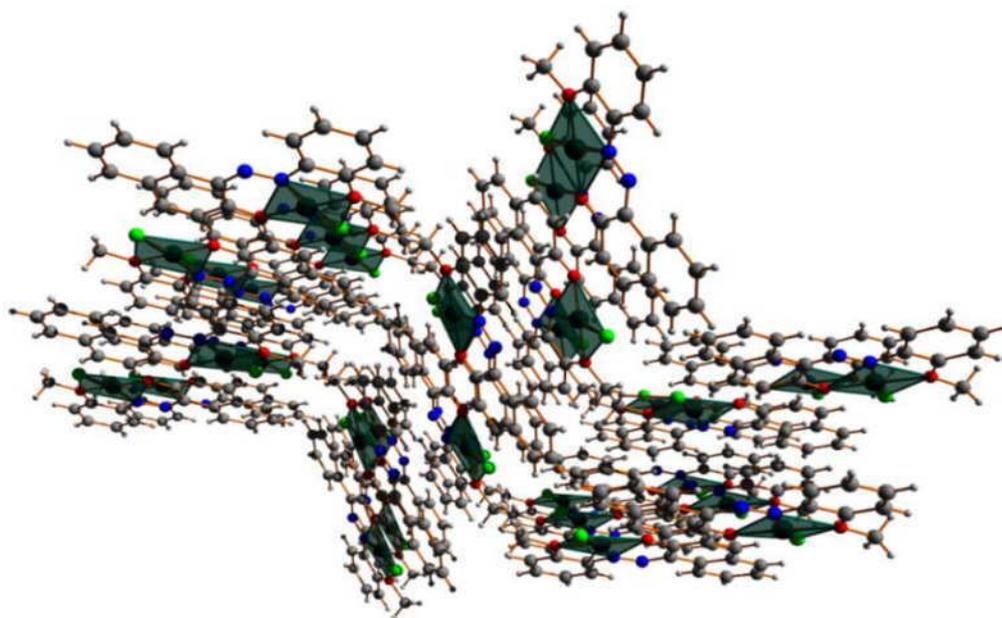


Figure III-7: Enchainements des polyèdres dans le plan (ab)

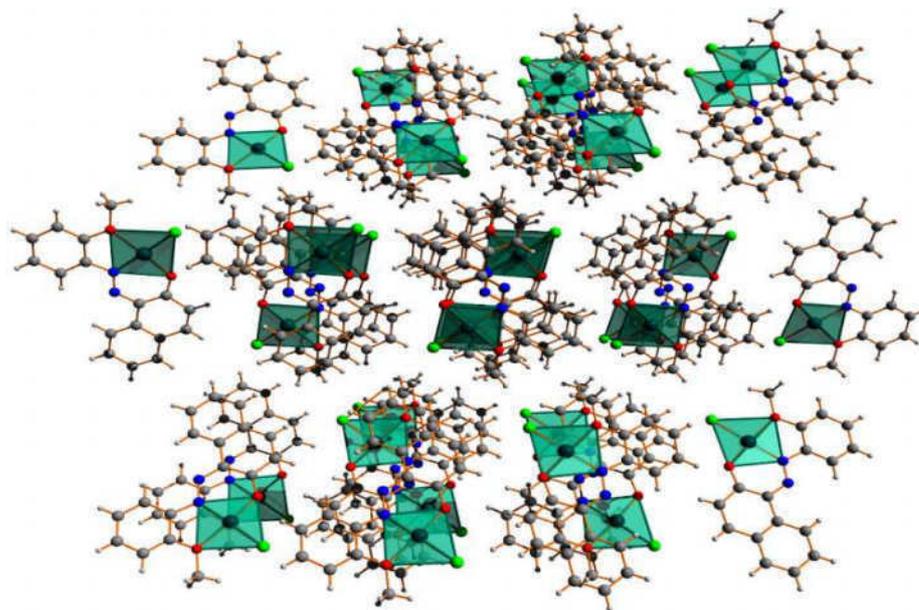


Figure III-8: Enchainements des polyèdres dans le plan (bc)

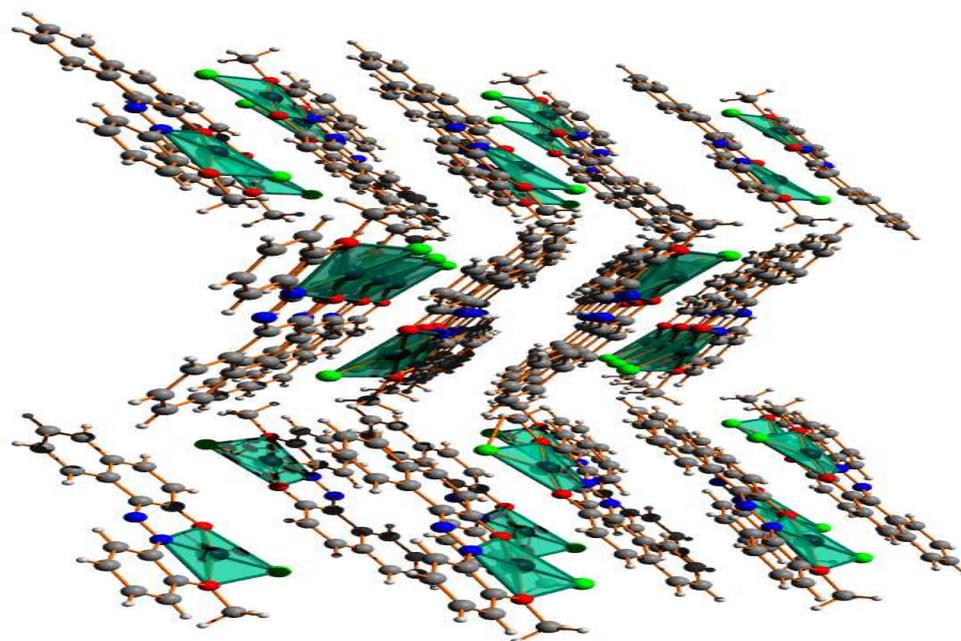


Figure III-9: Enchainements des polyèdres suivant la rangée [101]

Après la formation du complexe, l'angle entre le plan du naphтол et celui du noyau benzénique (**figure III-10**) diminue de 3.26° à 2.90° . Cette diminution s'expliquerait par la coordination carrée plan de l'atome de cuivre qui astreindrait la molécule à une plus grande planéité.

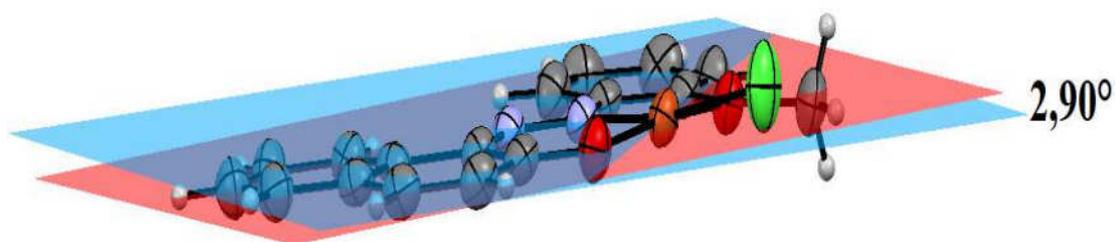


Figure III-10: L'angle entre les plans des cycles benzène et naphthalène

c. Liaisons hydrogène

L'étude des liaisons hydrogène ont été réalisées à l'aide du programme PLATON^[6] qui a montré qu'il existe un seul type de liaisons hydrogène dans la structure cristalline du complexe $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}$, en l'occurrence des liaisons intramoléculaires de type faible (Tableau III.2) et la (figure III-11).

Tableau III.2: Liaison hydrogène dans $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}]$				
$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C17-H17B...Cl	0,9600	2,6800	3,3246 (3)	125,00

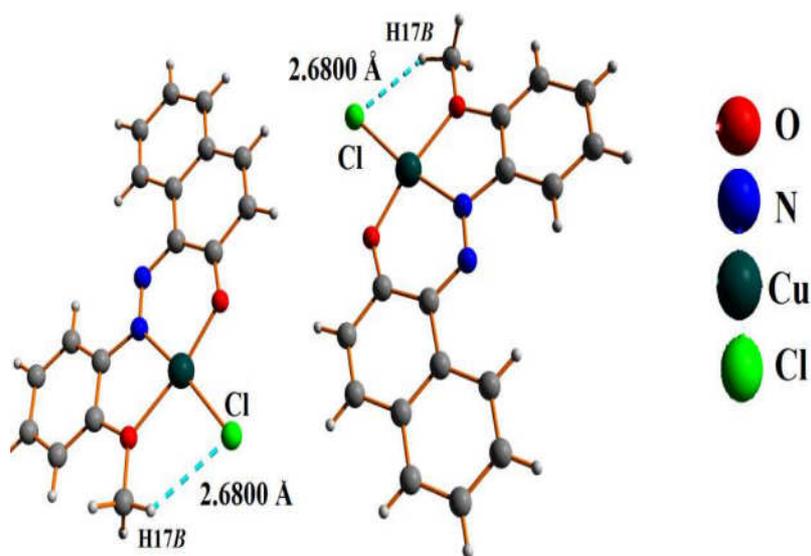


Figure III-11: Liaison hydrogène intra moléculaire

La projection de l'empilement moléculaire du cristal sur le plan (ab), montre que les molécules progressent en ondes le long de l'axe b comme nous l'indique la (**figure III-12**).

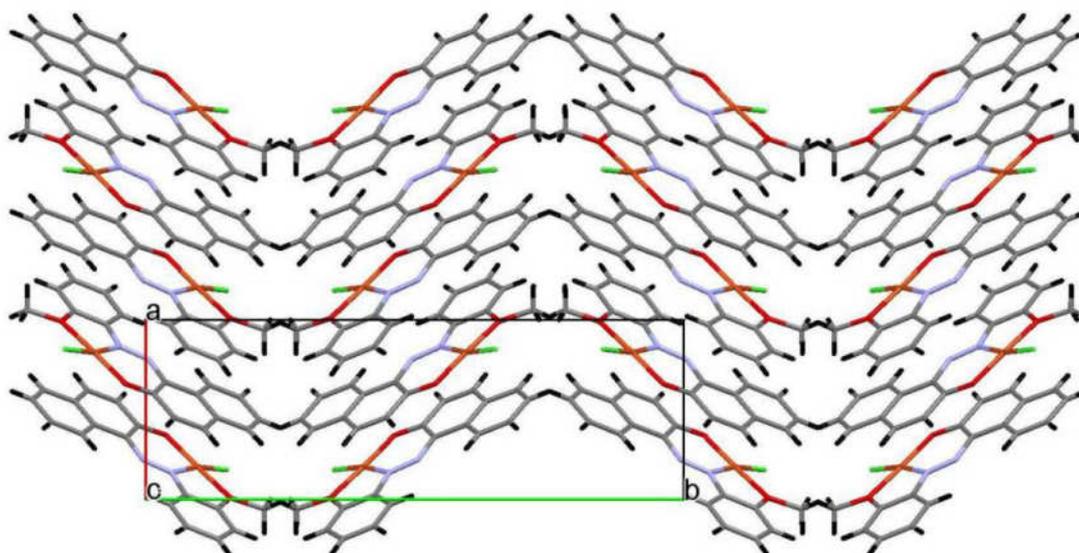


Figure III-12: Enchainements moléculaires dans le plan (ab)

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (bc), montre que les molécules ondulent en filaments le long des axes b et c (**figure III-13**).

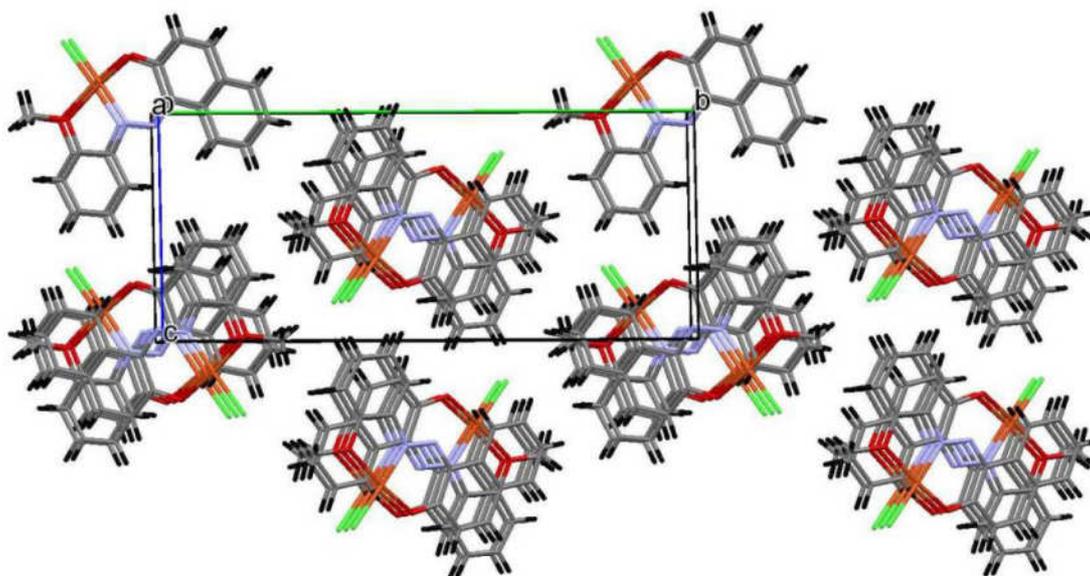


Figure III-13: Enchainements moléculaires dans le plan (bc)

La représentation des enchainements de la structure suivant la rangée [101] montre que les molécules s'enchainent en parallèle le long de l'axe b (**figure III-14**).

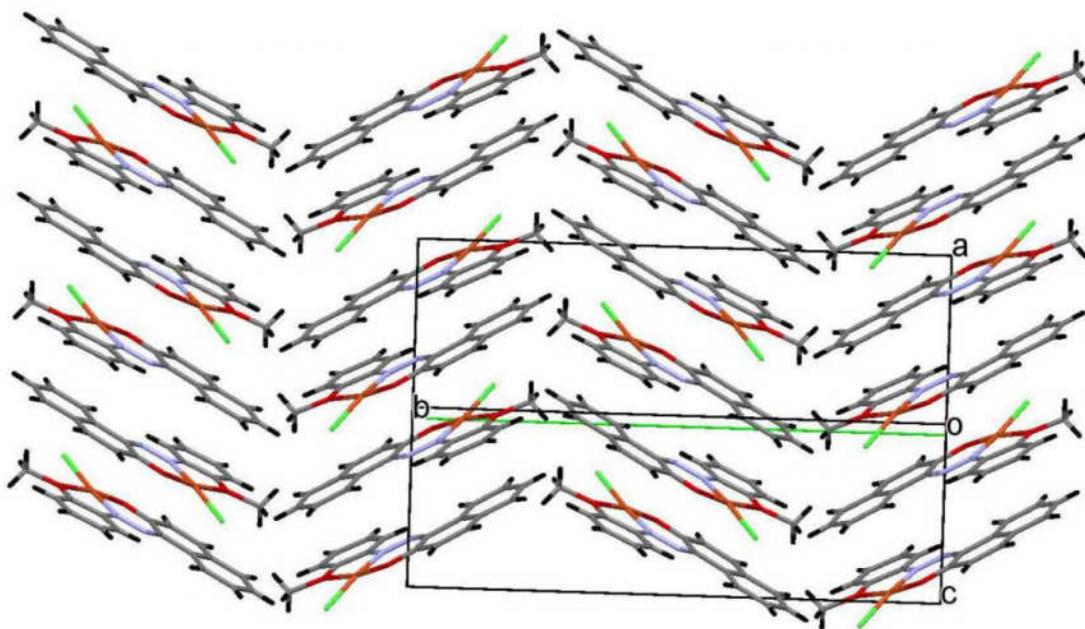


Figure III-14: Enchainements moléculaires suivant la rangée [101]

III.5. Le complexe à base de Palladium

Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2olate}palladium

III.5.1. Spectre IR

Le spectre IR du complexe synthétisé **Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2olate}palladium(II)** indique des bandes de vibrations situées à 1349cm^{-1} qui sont attribuées à la fonction $\text{N}=\text{N}$. L'absorption autour de 1147cm^{-1} est due au mode de vibration de la liaison $\text{C}-\text{N}$ et celle vers 1239cm^{-1} est attribuée au mode de vibration de la liaison $\text{C}-\text{O}$ aromatique. Les bandes vers 1481cm^{-1} indiquent la présence de la fonction $\text{C}=\text{C}$. Elles sont suivies de celles à 2924cm^{-1} qui indiquent la fonction $\text{C}-\text{H}$ (aromatique).

Les bandes de vibration situées vers 742cm^{-1} et 828cm^{-1} sont attribuées respectivement aux groupements $\text{Pd}-\text{N}$ et $\text{Pd}-\text{O}$. De la même manière que pour le complexe au cuivre, la bande faible, caractéristique de la fonction alcool $\text{O}-\text{H}$ du ligand (3400cm^{-1}), est inexistante ici (figure III-15). Elle disparaît laissant place à la liaison métal - oxygène $\text{Pd}-\text{O}$.

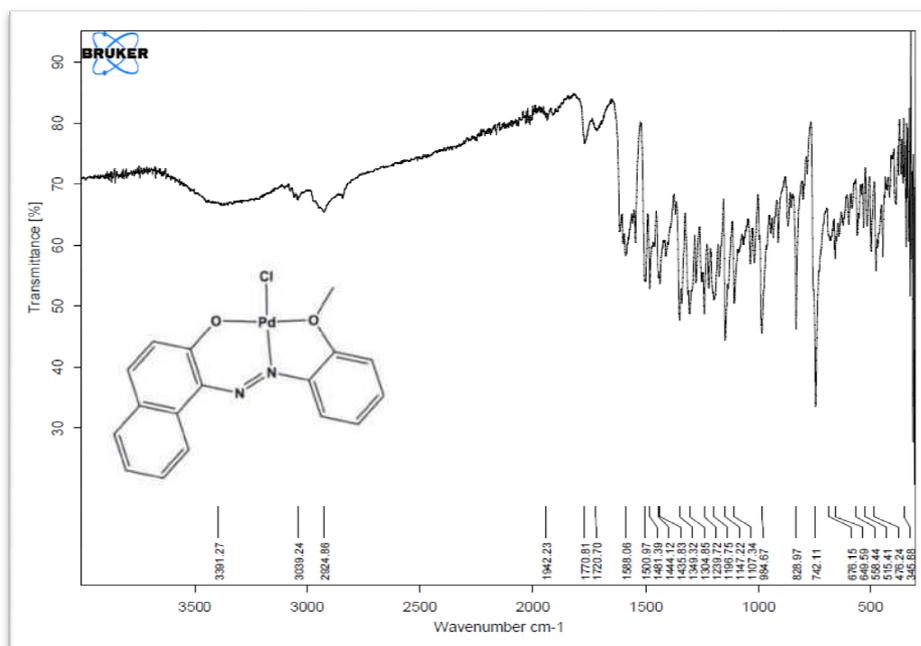


Figure III-15: Spectre IR du complexe au palladium

III.5.2. Spectres RMN

Le spectre RMN proton, de notre complexe indique les déplacements chimiques des différents protons et donne un multiplet entre de **7ppm** et **8ppm** correspondant aux protons aromatiques. Nous pouvons noter aussi l'absence du singulet autour de **16 ppm** qui confirme ainsi la formation de la coordination Pd-O. (figure III-16).

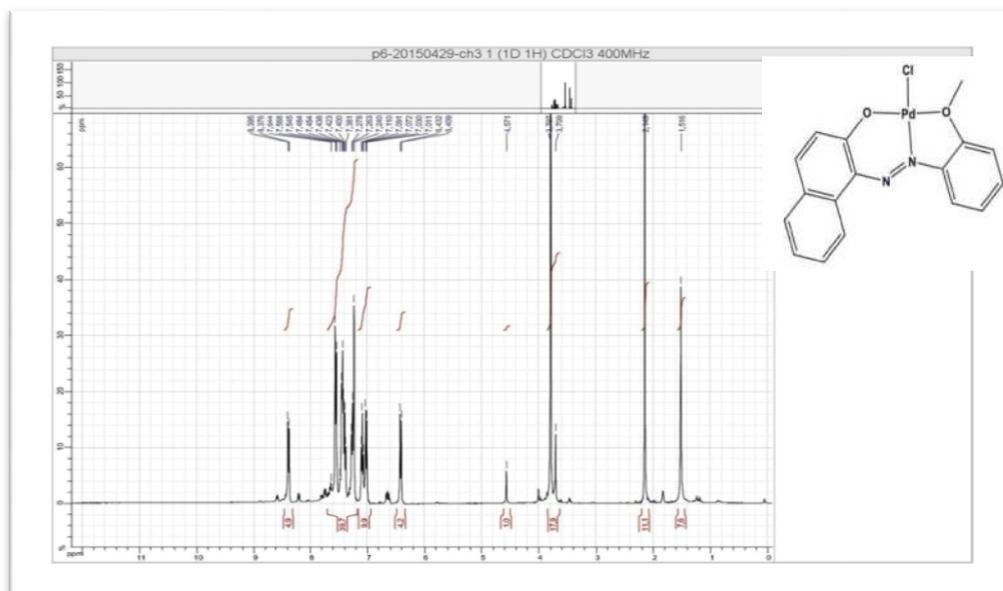


Figure III-16: Spectre RMN Proton (RMN^{1H})

III.5.3. Etude cristallographique

a. Résolution et affinement de la structure

Nous avons utilisé la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de 3.0° à 27.5° . Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats des affinements sont notés dans le (tableau III.3).

Tableau III.3: Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement du complexe Chloro{(E)-1-[(2 methoxyphenyl)diazényl]naphthalen-2 olate}palladium(II)	
Données cristallographiques	
C₁₇H₁₃ClPdN₂O₂	
Masse molaire = 419.14 g/mole	
Monoclinique P2 ₁ /n	
Paramètres de maille a = 7.5429 (4) Å, b = 21.4003 (16) Å, c = 9.7773 (6) Å	
Paramètres angulaires $\beta = 112.325 (3)^\circ$	
V = 1459.95 (16) Å ³	
Z = 4	
type de Radiation Mo K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
$\mu = 1.47 \text{ mm}^{-1}$	
Condition d'enregistrement	
Température 173° (K)	
Mode de balayage : $\omega/2\theta$	
9365 réflexions mesurées 3328 réflexions indépendantes. 2046 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$.	
$(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0.649 \text{ \AA}^{-1}$	
résultats des affinements	
$R_{\text{int}} = 0.107$	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.054$	
$wR(F^2) = 0.129$	
S (GooF) = 1.03	
3328 Réflexions	

208 Paramètres		
$\Delta\rho_{\max} = 1.73 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -1.75 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$		
F(000) = 832		
$\theta_{\max} = 27.5^\circ$, $\theta_{\min} = 3.0^\circ$		
$-9 \leq h \leq 7$	$-20 \leq k \leq 27$	$-11 \leq l \leq 12$

Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous obtenons les facteurs de réalisabilité **R= 5,4%** et **Rw= 12,9%** avec une estimée de variance égale à **1,03**.

Parmi les **9365** mesurées dans le domaine ($-9 \leq h \leq 7$, $-20 \leq k \leq 27$, $-11 \leq l \leq 12$), on estime que les **3328** réflexions indépendantes les plus intenses, répondant au critère $I \geq 2\sigma(I)$ constituent un nombre très grand pour résoudre et affiner la structure de façon convenable.

b. L'unité asymétrique

Le complexe au palladium cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique, avec un volume de $1459.95 (16) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 7.5429 (4) \text{ \AA}, \quad b = 21.4003 (16) \text{ \AA}, \quad c = 9.7773 (6) \text{ \AA}$$

L'unité asymétrique est de formule générale $C_{17}H_{13}ClPdN_2O_2$ (figures III-17). La coordination de l'atome Pd(II) est chélatée à l'atome d'azote N1 et aux atomes d'oxygène O₁ et O₂. La sphère de coordination complétée par un atome de Cl répond à une géométrie carré plan presque parfait autour du Pd(II) (figure III-18).

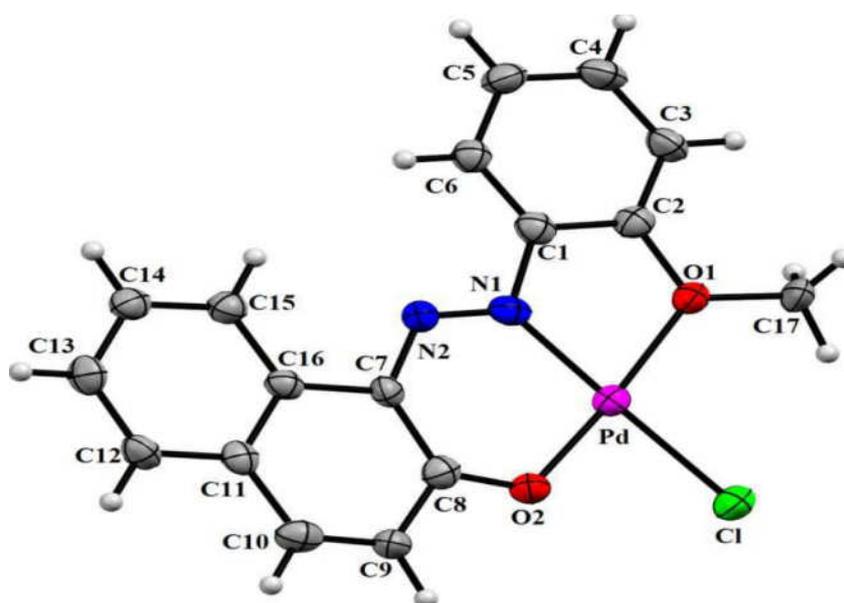


Figure III-17: L'unité asymétrique du complexe $[Pd(C_{17}H_{13}N_2O_2)Cl]$

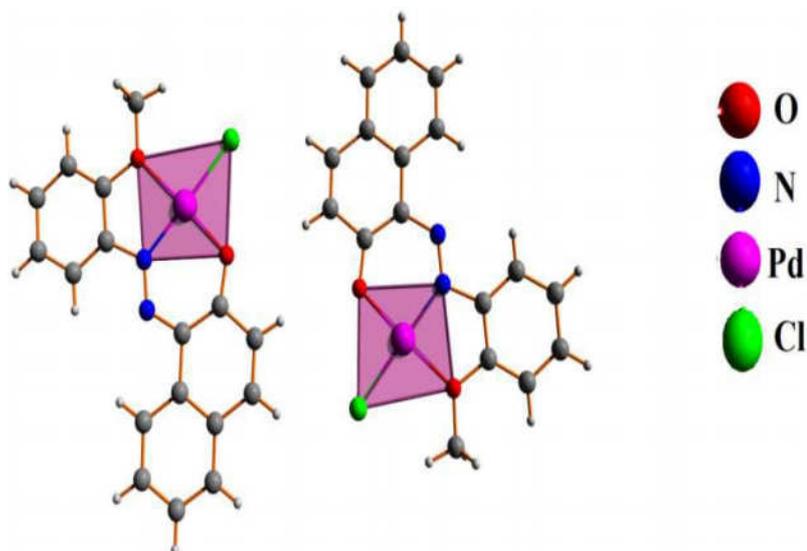


Figure III-18: La sphère de coordination de Pd^{II} dans le complexe $[Pd(C_{17}H_{13}N_2O_2)Cl]$

Les atomes d'oxygène sont coordonnés à l'atome de Pd(II) en position trans, avec les angles et les distances représentés sur les figures (figures III-19 et III-20). Le complexe est de type ML_2X_2 .

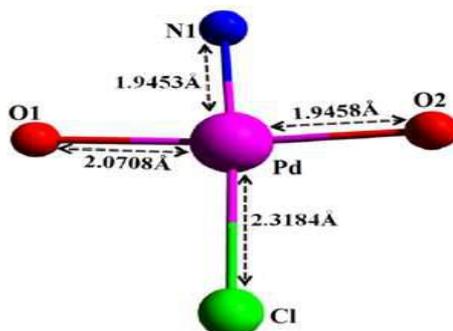


Figure III-19: Les liaisons dans la sphère de coordination

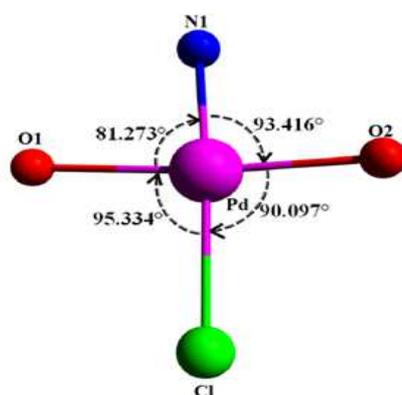


Figure III-20: Les angles dans la sphère de coordination

La projection de l'empilement moléculaire sur les plans (ab) et (bc), montre que les plans carrés s'enchainent en filament le long des axes a et c (**figures III-21, 22 et 23**).

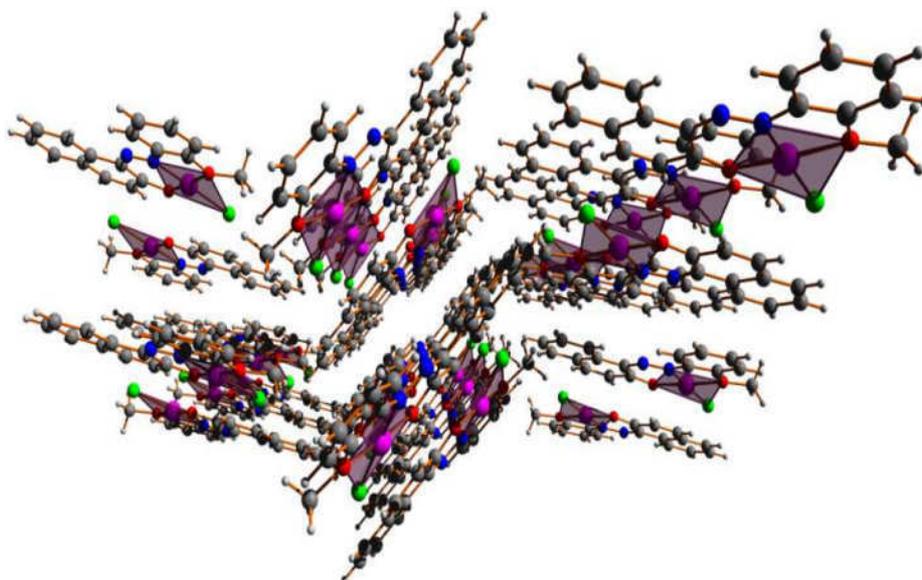


Figure III-21: Enchainements des polyèdres suivant le plan (ab)

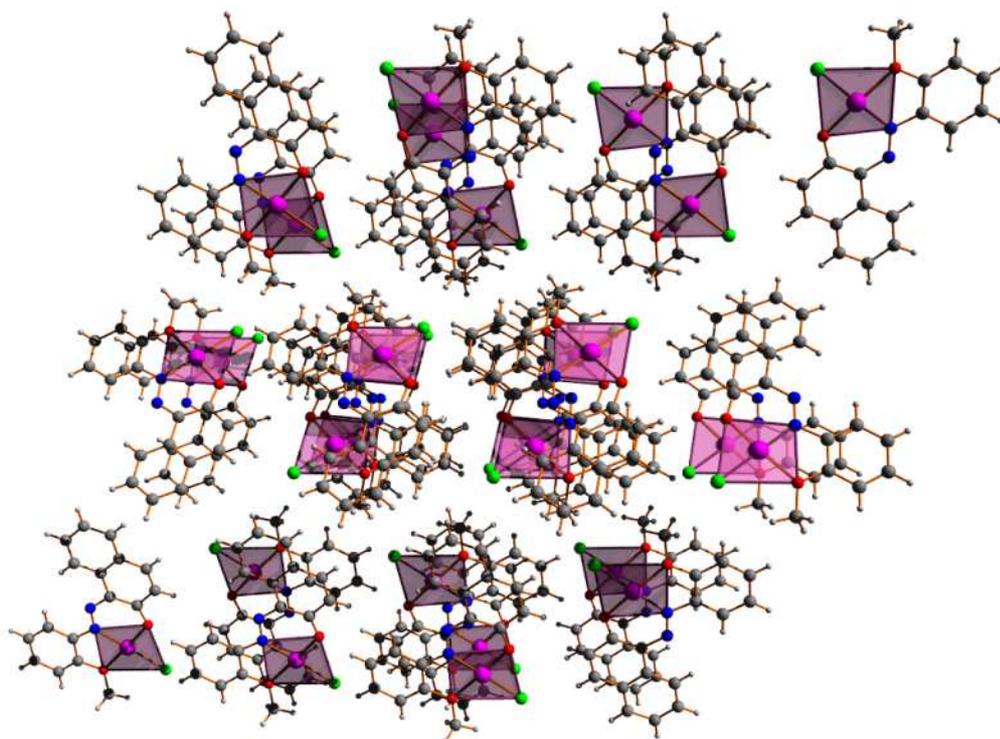


Figure III-22: Enchainements des polyèdres dans le plan (bc)

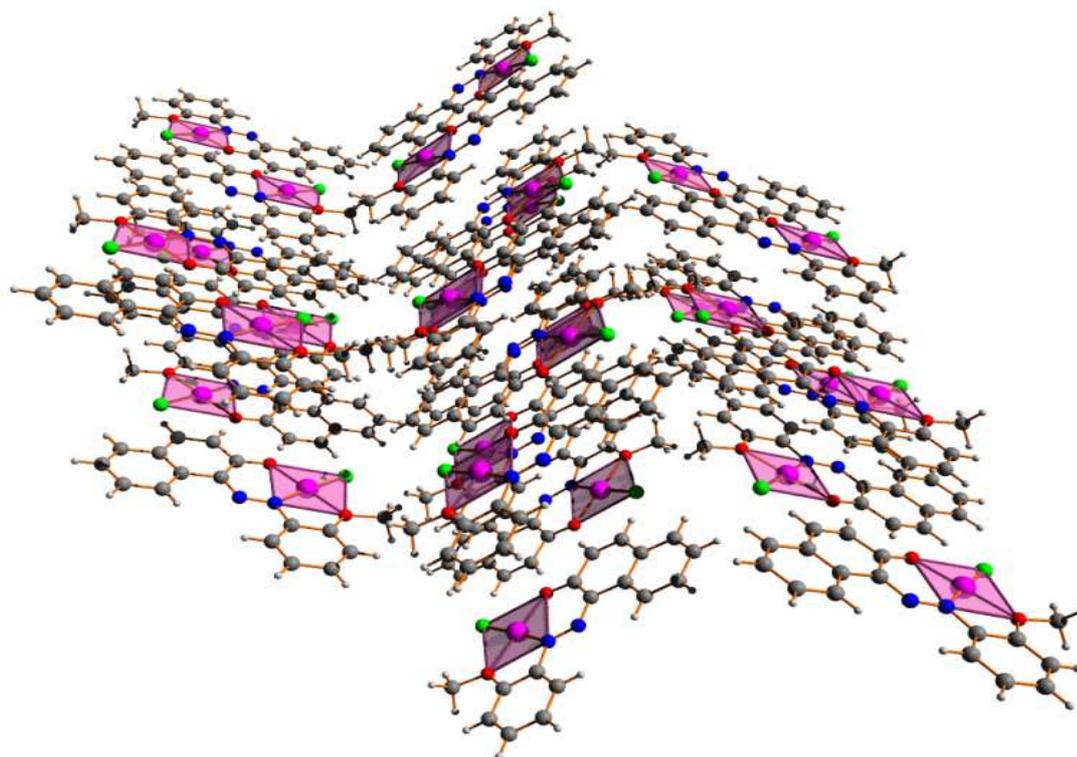


Figure III-23: Enchainements des polyèdres suivant la rangé [101]

Comme pour le complexe au cuivre, l'angle entre le plan du naphтол et celui du noyau benzénique (**figure III-24**) diminue après la complexation passant de 3.26° à 2.25° .

La coordination carrée plan du palladium serait à l'origine de cette contrainte supplémentaire à la planéité des cycles.

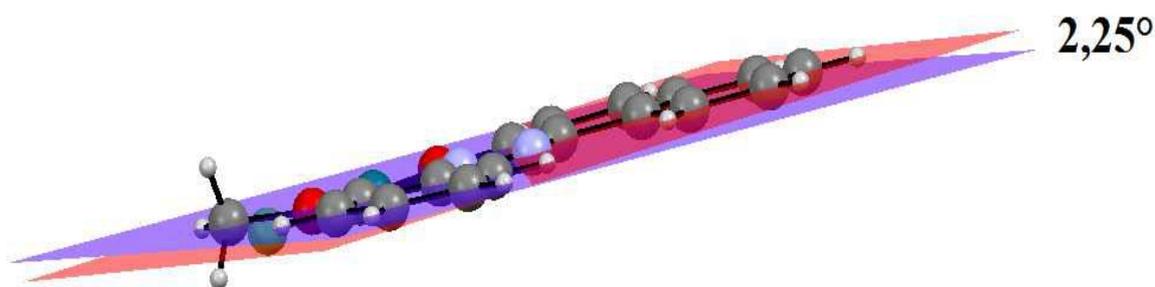


Figure III-24: L'écart entre les plans des cycles benzène et naphталène

c. Liaisons hydrogène

Dans ce cas précis du palladium, il existe deux types de liaisons hydrogène, intra et intermoléculaires faibles (**Tableau III.4**) (**figure III-25**).

Tableau III.4: Liaisons inter et intramoléculaires hydrogène dans [Pd(C ₁₇ H ₁₃ N ₂ O ₂) Cl]				
<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C10-H10...Cl	0,95	2,79	3,575 (6)	141,00
C17-H17A...Cl	0,98	2,72	3,418 (6)	128,00

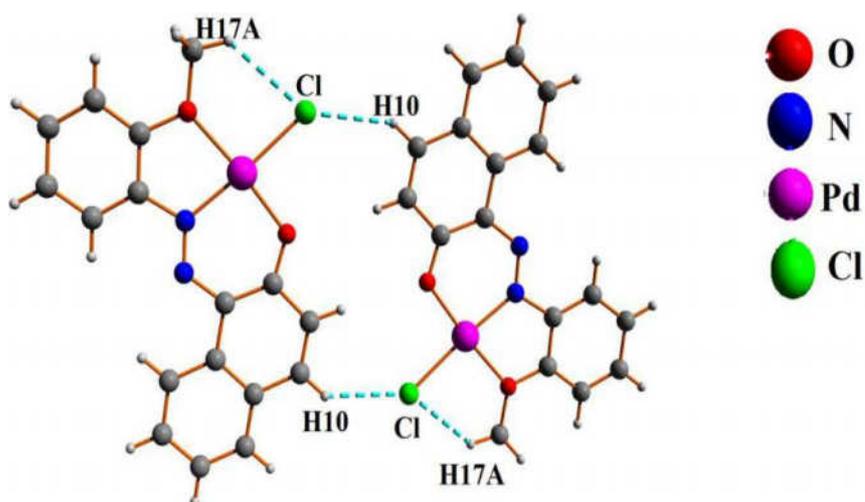


Figure III-25: Liaisons hydrogène dans [Pd(C₁₇H₁₃N₂O₂) Cl]

La projection de l'empilement moléculaire du cristal sur le plan (ab), montre que les molécules progressent en ondes le long de l'axe b comme nous l'indique la **figure III-26**.

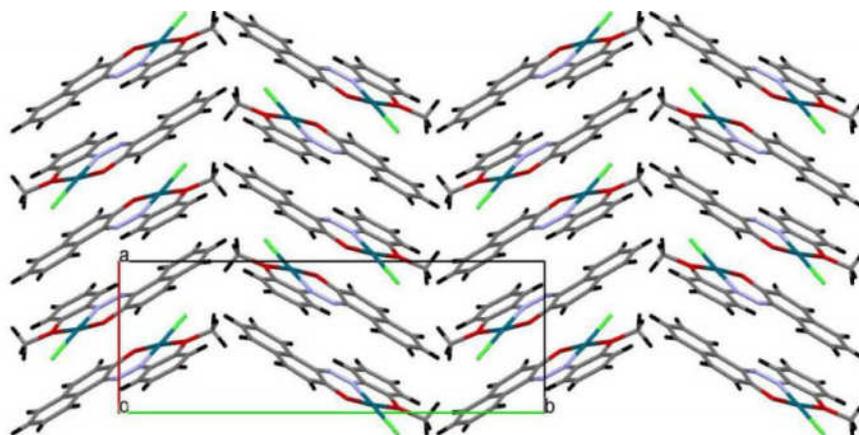


Figure III-26: Enchainements moléculaires dans le plan (ab)

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (bc), montre que les molécules ondulent en filaments le long des axes b et c (**figure III-27**).

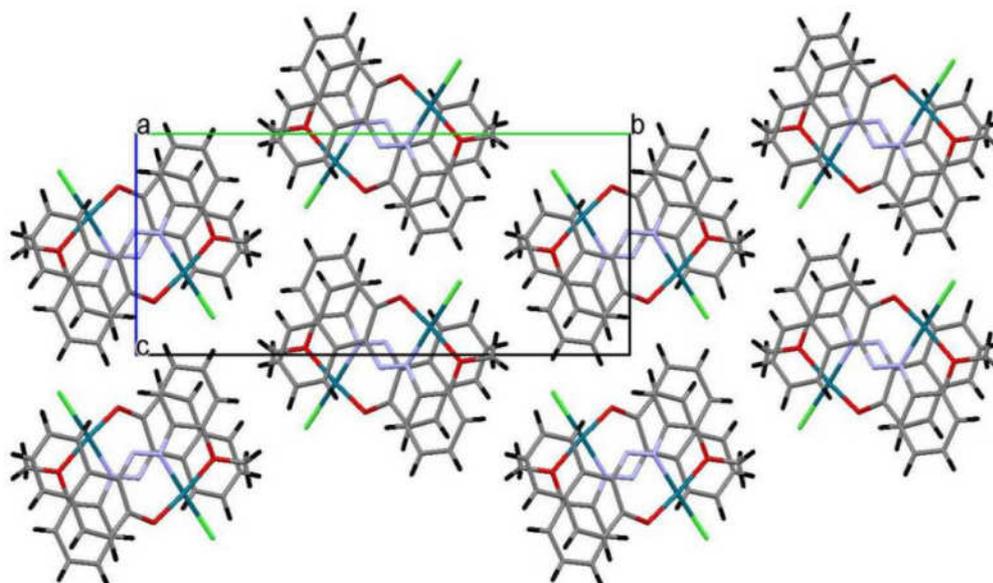


Figure III-27: Enchainements moléculaires dans le plan (bc)

III.6. Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre, la synthèse et l'étude structurale de deux nouveaux complexes, l'un à base cuivre et l'autre à base de palladium avec le ligand **1-[(E)-(2-méthoxyphényl)diazényl]-2-naphtol**.

Les complexes obtenus sont le **Chlorure{(E)-1-[(2methoxyphenyl)diazényl]naphthalen-2-olate}cuivre(II)**, de formule chimique $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}]$, et le **Chlorure{(E)-1-[(2methoxyphenyl)diazényl]naphthalen-2-olate}palladium(II)** de formule chimique $[\text{Pd}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}]$.

Les complexes obtenus sont isostructuraux et cristallisent dans le système **monoclinique** avec des groupes d'espace **P21/c** pour **Cu** et **P21/n** pour **Pd** avec des paramètres de maille très proches.

Le mode de coordination est également le même : les atomes **Pd(II)** et **Cu(II)** sont tétracoordonnés aux atomes **O1**, **O2** et **N2** et **Cl**, selon une géométrie plan carré presque parfait.

Cette géométrie semble contraindre la molécule à une plus grande planéité s'observant par la diminution de l'angle dièdre lors du passage du ligand au complexe.

La stabilité de l'édifice cristallin du complexe au palladium est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires faibles. Dans le complexe au cuivre, seules les liaisons H intramoléculaires existent. L'absence de liaisons intermoléculaires est probablement due à la longueur de la liaison Cu – Cl, trop courte pour permettre une interaction électrostatique entre les molécules.

- Références -

- [1]:F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Basic inorganic chemistry, Ed. John Wiley (1995).
- [2]:A.Z.Werner, Anorg Chem 3 (1893) 267.
- [3]:Koh J, Greaves AJ. Dyes Pigments (2001);50:13.
- [4]:Chino T, Yamada M. JP 2001220519; (2002).
- [5]:Wang S, Shen S, Xu H. Dyes Pigments (2000);44:195.
- [6]:Maho K, Shintaro T, Yutaka K, Kazuo W, Toshiyuki N, Mosahiko T, et al. Jpn J Appl Phys (2003);42:1068.
- [7]:Amin AL, Mohammed TY. Talanta (2001);54:611.
- [8]:Quanli Ma, Huimin Ma, Meihong Su, Zhihca W, Lhua N, Shuchuan L. Anal Chim Acta (2001);439:73.
- [9]:Masoud MS, Mohamed GB, Abdul-Razek YH, Ali AE, Khairy FN. J Korean Chem Soc (2002);46(2):99.
- [10]:Chetoui et al. (Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper(II)).(Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II)).(Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel(II)). Acta Cryst. (2016). E72. Unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Faculté des sciences exactes, Université des frères Mentouri. Constantine Algérie.
- [11]:Chetoui et al. (Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Copper(II)). Acta Cryst. (2015). E71. Unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Faculté des sciences exactes, Université des frères Mentouri. Constantine Algérie.



Conclusion Générale

Nous nous sommes intéressés, dans le cadre de cette étude, à la synthèse de nouvelles structures organiques colorantes (SOC) à fonction azoïque (-N=N-) ainsi qu'aux complexes dérivés obtenus par coordination de ces structures au cuivre et au palladium.

Grâce à la méthode de synthèse diazotation-copulation de diverses amines primaires, nous avons réussi à mettre à jour trois substances colorantes originales et deux complexes inédits. Il s'agit des substances SOC1 ((E)-1-(3-formylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl)diazen-1-ium)), SOC2 ((E)-1-[(2,5-dimethoxyphenyl)azo]-2-naphthol)), SOC3 ((E)-1-[(2-méthoxyphényl)diazényl]-2-naphtol)) et des complexes chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate}palladium(II) et chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate}cuivre(II).

Ainsi, nous avons pu montrer que la nature du solvant utilisé pour la recristallisation des substances colorantes influ et détermine la forme des cristaux et leurs couleurs.

Les analyses spectroscopiques (IR, RMN) effectuées sur les composés synthétisés, ont permis de confirmer l'existence des différentes fonctions chimiques présentes et d'établir ainsi leurs formulations précises.

Les spectres d'absorption UV-Visible des substances colorantes ont révélé, quant à eux, la présence majoritaire de la forme tautomère hydrazo au détriment de la forme azo, confirmée par les mesures de diffraction des RX sur monocristal.

L'étude radiocristallographique montre, par ailleurs, que nous sommes en présence de molécules monomères quinonehydrazone à deux cycles: l'un benzénique et l'autre β -naphtol. La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont assurées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène intramoléculaires modérées de type N-H...O, et de liaisons intermoléculaires faibles de type C-H...O. De plus, il existe une interaction π - π stacking impliquant le cycle benzénique d'une molécule et le cycle naphthalène d'une autre.

Les substances colorantes correspondent à des symétries différentes, monoclinique (P2₁/C) pour SOC1 et orthorhombique (Pbca) pour SOC2 et SOC3. Cependant, leurs molécules présentent des similitudes géométriques : toutes répondent à la configuration E et sont non planes (mais presque). On a pu observer une évolution croissante de l'écart par rapport à la planéité avec le nombre de radicaux que contient l'amine primaire de base.

La coordination de l'une des structures organiques obtenues (SOC3) avec le cuivre et le palladium, a permis l'élaboration de deux complexes : C₁₇H₁₃ClPdN₂O₂ et

$C_{17}H_{13}ClCuN_2O_2$. Les mesures spectroscopiques montrent l'absence du singulet correspondant au proton du groupement Ar-OH sur les spectres RMN et la disparition de la bande caractéristique de la fonction alcool du spectre IR, confirmant ainsi la coordination du colorant par son oxygène avec le métal.

La détermination des structures cristallines des deux complexes, grâce au logiciel WINGX aboutit à la conclusion qu'ils sont isostructuraux avec une symétrie monoclinique ($P2_1/c$ et $P2_1/n$), un mode de coordination plan carré et un empilement moléculaire qui peut être décrit comme un enchaînement en filaments le long des axes b et c .

Enfin, l'insertion des atomes métalliques dans la structure organique apporte une légère modification à la géométrie de cette dernière. En effet, la diminution que connaît l'angle « cycle benzénique-béta naphthol » après complexation attribue une planéité supplémentaire à la molécule du complexe.

L'obtention de nouveaux ligands qui ont, à leur tour, permis l'élaboration de complexes inédits à propriétés tinctoriales, ouvre les perspectives à des travaux futurs alliant d'autres ligands que l'on associera à d'autres métaux de transition, via de nouvelles méthodes de synthèse, afin d'enrichir et de diversifier cette famille de composés.

Publications

Annexe I

Composé SOC 1 (C₁₇H₁₂N₂O₂)

(E)-1-(3-Formylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl) diazen-1-ium

Table 1

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
O1	1.1128 (3)	0.36263 (18)	0.05566 (4)	0.0354 (5)
O2	-0.0805 (3)	0.98624 (19)	0.12237 (5)	0.0381 (5)
N1	0.7770 (3)	0.5614 (2)	0.07938 (5)	0.0262 (5)
N2	0.8540 (3)	0.53523 (19)	0.12186 (5)	0.0244 (5)
C1	0.5770 (3)	0.6695 (2)	0.06949 (6)	0.0236 (5)
C2	0.4368 (3)	0.7287 (2)	0.10307 (6)	0.0233 (5)
C3	0.2408 (3)	0.8333 (2)	0.09151 (6)	0.0252 (5)
C4	0.1826 (4)	0.8796 (3)	0.04653 (6)	0.0311 (6)
C5	0.3226 (4)	0.8194 (3)	0.01348 (7)	0.0340 (7)
C6	0.5206 (4)	0.7156 (3)	0.02463 (6)	0.0307 (6)
C7	1.0449 (3)	0.4360 (2)	0.13145 (6)	0.0244 (5)
C8	1.1796 (3)	0.3516 (2)	0.09709 (6)	0.0275 (6)
C9	1.3961 (3)	0.2599 (2)	0.11294 (7)	0.0300 (6)
C10	1.4711 (3)	0.2523 (2)	0.15691 (7)	0.0289 (6)
C11	1.3401 (3)	0.3301 (2)	0.19198 (6)	0.0260 (5)
C12	1.1257 (3)	0.4201 (2)	0.17942 (6)	0.0232 (5)
C13	0.9988 (3)	0.4950 (2)	0.21333 (6)	0.0262 (5)
C14	1.0815 (3)	0.4817 (2)	0.25807 (6)	0.0291 (6)
C15	1.2930 (4)	0.3929 (2)	0.27069 (7)	0.0307 (6)
C16	1.4203 (3)	0.3179 (2)	0.23791 (6)	0.0290 (6)
C17	0.0938 (4)	0.8931 (3)	0.12780 (7)	0.0297 (6)
H1	0.859 (4)	0.513 (3)	0.0560 (7)	0.077 (9)*
H2	0.47456	0.69800	0.13307	0.0280*
H4	0.05146	0.95004	0.03884	0.0373*
H5	0.28355	0.84881	-0.01656	0.0408*
H6	0.61465	0.67723	0.00226	0.0369*
H9	1.48505	0.20502	0.09205	0.0359*
H10	1.61316	0.19467	0.16536	0.0347*

H13	0.85734	0.55427	0.20544	0.0314*
H14	0.99572	0.53223	0.28011	0.0349*
H15	1.34778	0.38419	0.30100	0.0368*
H16	1.56103	0.25864	0.24636	0.0347*
H17	0.142 (3)	0.853 (2)	0.1576 (4)	0.018 (5)*

Table 2
Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0355 (8)	0.0430 (8)	0.0283 (8)	0.0046 (7)	0.0064 (6)	-0.0054 (6)
O2	0.0316 (8)	0.0378 (8)	0.0460 (9)	0.0057 (7)	0.0097 (7)	-0.0012 (7)
N1	0.0251 (8)	0.0316 (9)	0.0222 (8)	0.0016 (7)	0.0040 (7)	0.0000 (7)
N2	0.0250 (8)	0.0244 (8)	0.0240 (8)	-0.0036 (6)	0.0036 (6)	0.0014 (6)
C1	0.0221 (9)	0.0239 (9)	0.0250 (9)	-0.0017 (7)	0.0026 (7)	0.0013 (7)
C2	0.0228 (9)	0.0273 (9)	0.0197 (9)	-0.0024 (7)	0.0005 (7)	0.0000 (7)
C3	0.0235 (9)	0.0261 (9)	0.0261 (10)	-0.0036 (8)	0.0020 (7)	-0.0011 (8)
C4	0.0278 (10)	0.0338 (11)	0.0313 (11)	0.0044 (8)	-0.0003 (8)	0.0036 (9)
C5	0.0372 (12)	0.0426 (12)	0.0217 (10)	0.0040 (9)	0.0003 (8)	0.0050 (9)
C6	0.0325 (11)	0.0359 (11)	0.0246 (10)	0.0001 (9)	0.0079 (8)	0.0002 (8)
C7	0.0225 (9)	0.0224 (9)	0.0288 (10)	-0.0011 (7)	0.0048 (8)	0.0007 (7)
C8	0.0280 (10)	0.0258 (10)	0.0296 (10)	-0.0039 (8)	0.0081 (8)	-0.0015 (8)
C9	0.0254 (10)	0.0284 (10)	0.0374 (12)	0.0005 (8)	0.0105 (9)	-0.0037 (8)
C10	0.0210 (10)	0.0241 (9)	0.0421 (12)	0.0018 (8)	0.0055 (8)	0.0027 (8)
C11	0.0223 (9)	0.0221 (9)	0.0339 (10)	-0.0032 (7)	0.0037 (8)	0.0015 (8)
C12	0.0203 (9)	0.0223 (9)	0.0270 (10)	-0.0033 (7)	0.0029 (7)	0.0019 (7)
C13	0.0254 (9)	0.0253 (9)	0.0285 (10)	0.0016 (8)	0.0056 (8)	0.0013 (8)
C14	0.0326 (11)	0.0278 (10)	0.0273 (10)	0.0004 (8)	0.0049 (8)	0.0004 (8)
C15	0.0367 (11)	0.0271 (10)	0.0272 (10)	-0.0040 (8)	-0.0034 (9)	0.0036 (8)
C16	0.0249 (10)	0.0250 (10)	0.0363 (11)	-0.0001 (8)	-0.0021 (8)	0.0043 (8)
C17	0.0291 (10)	0.0297 (10)	0.0306 (11)	0.0004 (8)	0.0037 (9)	-0.0019 (8)

Table 3
Geometric parameters (Å°)

O1—C8	1.260 (2)	C11—C16	1.405 (3)
O2—C17	1.216 (3)	C11—C12	1.414 (3)
N1—N2	1.316 (2)	C12—C13	1.405 (3)

N1—C1	1.413 (3)	C13—C14	1.375 (3)
N2—C7	1.331 (2)	C14—C15	1.396 (3)
N1—H1	0.94 (2)	C15—C16	1.382 (3)
C1—C6	1.391 (3)	C2—H2	0.9300
C1—C2	1.396 (3)	C4—H4	0.9300
C2—C3	1.387 (3)	C5—H5	0.9300
C3—C17	1.483 (3)	C6—H6	0.9300
C3—C4	1.397 (3)	C9—H9	0.9300
C4—C5	1.386 (3)	C10—H10	0.9300
C5—C6	1.390 (3)	C13—H13	0.9300
C7—C8	1.472 (3)	C14—H14	0.9300
C7—C12	1.465 (3)	C15—H15	0.9300
C8—C9	1.452 (3)	C16—H16	0.9300
C9—C10	1.341 (3)	C17—H17	0.957 (13)
C10—C11	1.454 (3)		

O1...N1	2.577 (3)	C13...C15 ^x	3.550 (3)
O1...N2	2.869 (3)	C15...C13 ^{xi}	3.550 (3)
O1...C5 ⁱ	3.371 (4)	C17...N2 ⁱⁱⁱ	3.090 (4)
O1...C6 ⁱⁱ	3.326 (3)	C17...C10 ^{iv}	3.568 (4)
O2...C2 ⁱⁱⁱ	3.377 (3)	C17...C9 ^{iv}	3.365 (4)
O2...C8 ^{iv}	3.308 (3)	C17...C7 ⁱⁱⁱ	3.569 (4)
O1...H1	1.84 (2)	C17...N1 ⁱⁱⁱ	3.386 (4)
O1...H6 ⁱⁱ	2.4100	C4...H4 ^{xii}	3.0600
O2...H4	2.6600	C5...H4 ^{xii}	3.0800
O2...H10 ^v	2.7500	C8...H1	2.44 (2)
O2...H14 ^{vi}	2.9200	C14...H16 ^{xiii}	2.9500
N1...O1	2.577 (3)	C14...H17 ^{xiv}	3.058 (14)
N1...C3 ^{vii}	3.347 (3)	C15...H13 ^{xi}	2.8700
N1...C9 ⁱⁱⁱ	3.375 (3)	C15...H16 ^{xiii}	3.0100
N1...C17 ^{vii}	3.386 (4)	C15...H10 ^{xiii}	3.0400
N2...O1	2.869 (3)	C17...H14 ^{vi}	3.0200
N2...C3 ^{vii}	3.346 (3)	H1...O1	1.84 (2)
N2...C9 ⁱⁱⁱ	3.336 (3)	H1...C8	2.44 (2)
N2...C10 ⁱⁱⁱ	3.300 (3)	H1...H6	2.3900

N2...C17 ^{vii}	3.090 (4)	H2...N2	2.5200
N2...H2	2.5200	H2...H17	2.3800
N2...H13	2.4900	H2...H15 ^x	2.5700
C1...C8 ⁱⁱⁱ	3.470 (3)	H4...O2	2.6600
C2...O2 ^{vii}	3.377 (3)	H4...C4 ^{xii}	3.0600
C2...C7 ⁱⁱⁱ	3.319 (3)	H4...C5 ^{xii}	3.0800
C2...C8 ⁱⁱⁱ	3.267 (3)	H4...H4 ^{xii}	2.4600
C3...N1 ⁱⁱⁱ	3.347 (3)	H4...H5 ^{xii}	2.4900
C3...N2 ⁱⁱⁱ	3.346 (3)	H5...H4 ^{xii}	2.4900
C3...C7 ⁱⁱⁱ	3.518 (3)	H6...H1	2.3900
C3...C9 ^{iv}	3.477 (3)	H6...O1 ⁱⁱ	2.4100
C5...O1 ⁱ	3.371 (4)	H10...O2 ^{xv}	2.7500
C5...C5 ^{viii}	3.570 (4)	H10...H16	2.5000
C6...O1 ⁱⁱ	3.326 (3)	H10...C15 ^{xvi}	3.0400
C7...C17 ^{vii}	3.569 (4)	H13...N2	2.4900
C7...C3 ^{vii}	3.518 (3)	H13...C15 ^x	2.8700
C7...C2 ^{vii}	3.319 (3)	H14...O2 ^{xiv}	2.9200
C8...C2 ^{vii}	3.267 (3)	H14...C17 ^{xiv}	3.0200
C8...O2 ^{ix}	3.308 (3)	H14...H17 ^{xiv}	2.4900
C8...C1 ^{vii}	3.470 (3)	H15...H2 ^{xi}	2.5700
C9...C17 ^{ix}	3.365 (4)	H16...H10	2.5000
C9...N2 ^{vii}	3.336 (3)	H16...C14 ^{xvi}	2.9500
C9...C3 ^{ix}	3.477 (3)	H16...C15 ^{xvi}	3.0100
C9...N1 ^{vii}	3.375 (3)	H17...H2	2.3800
C10...C17 ^{ix}	3.568 (4)	H17...C14 ^{vi}	3.058 (14)
C10...N2 ^{vii}	3.300 (3)	H17...H14 ^{vi}	2.4900

N2—N1—C1	118.99 (15)	C12—C13—C14	120.72 (16)
N1—N2—C7	119.37 (16)	C13—C14—C15	120.59 (17)
C1—N1—H1	120.7 (13)	C14—C15—C16	119.65 (18)
N2—N1—H1	120.2 (13)	C11—C16—C15	120.87 (16)
C2—C1—C6	120.11 (17)	O2—C17—C3	125.27 (19)
N1—C1—C6	117.88 (16)	C1—C2—H2	120.00
N1—C1—C2	122.01 (16)	C3—C2—H2	120.00
C1—C2—C3	119.74 (16)	C3—C4—H4	120.00

C4—C3—C17	120.92 (17)	C5—C4—H4	120.00
C2—C3—C4	120.47 (17)	C4—C5—H5	120.00
C2—C3—C17	118.61 (17)	C6—C5—H5	120.00
C3—C4—C5	119.2 (2)	C1—C6—H6	120.00
C4—C5—C6	120.90 (19)	C5—C6—H6	120.00
C1—C6—C5	119.54 (18)	C8—C9—H9	119.00
N2—C7—C8	123.94 (16)	C10—C9—H9	119.00
N2—C7—C12	115.91 (15)	C9—C10—H10	119.00
C8—C7—C12	120.08 (15)	C11—C10—H10	119.00
O1—C8—C7	121.22 (16)	C12—C13—H13	120.00
C7—C8—C9	117.11 (16)	C14—C13—H13	120.00
O1—C8—C9	121.64 (17)	C13—C14—H14	120.00
C8—C9—C10	121.69 (17)	C15—C14—H14	120.00
C9—C10—C11	122.89 (16)	C14—C15—H15	120.00
C10—C11—C12	118.96 (16)	C16—C15—H15	120.00
C10—C11—C16	121.83 (15)	C11—C16—H16	120.00
C12—C11—C16	119.21 (16)	C15—C16—H16	120.00
C7—C12—C11	119.18 (15)	O2—C17—H17	118.7 (10)
C11—C12—C13	118.96 (16)	C3—C17—H17	116.0 (10)
C7—C12—C13	121.84 (15)		

C1—N1—N2—C7	-178.82 (15)	N2—C7—C12—C11	-174.16 (15)
N2—N1—C1—C2	-9.8 (2)	N2—C7—C12—C13	4.5 (2)
N2—N1—C1—C6	170.69 (17)	C8—C7—C12—C11	3.1 (2)
N1—N2—C7—C8	0.1 (3)	C8—C7—C12—C13	-178.35 (15)
N1—N2—C7—C12	177.20 (15)	O1—C8—C9—C10	178.03 (16)
N1—C1—C2—C3	-179.38 (15)	C7—C8—C9—C10	-0.1 (2)
C6—C1—C2—C3	0.2 (3)	C8—C9—C10—C11	1.8 (3)
N1—C1—C6—C5	178.90 (19)	C9—C10—C11—C12	-0.9 (2)
C2—C1—C6—C5	-0.7 (3)	C9—C10—C11—C16	178.91 (16)
C1—C2—C3—C4	0.1 (2)	C10—C11—C12—C7	-1.5 (2)
C1—C2—C3—C17	179.48 (16)	C10—C11—C12—C13	179.87 (15)
C2—C3—C4—C5	0.2 (3)	C16—C11—C12—C7	178.68 (15)
C17—C3—C4—C5	-179.2 (2)	C16—C11—C12—C13	0.0 (2)
C2—C3—C17—O2	179.2 (2)	C10—C11—C16—C15	179.97 (16)

C4—C3—C17—O2	-1.4 (3)	C12—C11—C16—C15	-0.2 (2)
C3—C4—C5—C6	-0.7 (3)	C7—C12—C13—C14	-178.43 (15)
C4—C5—C6—C1	0.9 (3)	C11—C12—C13—C14	0.2 (2)
N2—C7—C8—O1	-3.4 (3)	C12—C13—C14—C15	-0.2 (2)
N2—C7—C8—C9	174.72 (16)	C13—C14—C15—C16	0.1 (2)
C12—C7—C8—O1	179.59 (16)	C14—C15—C16—C11	0.2 (3)
C12—C7—C8—C9	-2.3 (2)		

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

Table 4
Hydrogen-bond geometry (Å°)

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
N1—H1···O1	0.94 (2)	1.84 (2)	2.577 (3)	132.9 (18)
C6—H6···O1 ⁱⁱ	0.9300	2.4100	3.326 (3)	168.00

Symmetry code: (ii) $-x+2, -y+1, -z$.

Annexe II

Du composé SOC 2 (C₁₈H₁₆N₂O₂)
(E)-1-[(2,5-dimethoxyphenyl)azo]-2-naphthol

Table 1
Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
N2	0.38398 (16)	0.17363 (14)	0.20762 (13)	0.0565 (6)
O1	0.4173 (2)	0.16525 (17)	0.03680 (13)	0.0958 (8)
N1	0.46688 (18)	0.12696 (15)	0.18240 (16)	0.0630 (6)
O2	0.5923 (2)	0.06998 (15)	0.45663 (15)	0.0887 (7)
O3	0.63248 (18)	0.03742 (16)	0.12579 (16)	0.0953 (8)
C12	0.5238 (2)	0.09948 (17)	0.32143 (18)	0.0606 (7)
H12	0.4644	0.1311	0.3411	0.073*
C3	0.2656 (3)	0.2576 (2)	0.0165 (2)	0.0908 (11)
H3	0.2767	0.2579	-0.0392	0.109*
C11	0.5381 (2)	0.08926 (16)	0.23904 (19)	0.0599 (7)
C1	0.3201 (2)	0.21259 (17)	0.15324 (16)	0.0577 (7)
C6	0.2275 (2)	0.26125 (17)	0.18591 (19)	0.0598 (7)

C13	0.5985 (2)	0.06239 (18)	0.3748 (2)	0.0676 (8)
C7	0.2043 (2)	0.26399 (18)	0.2683 (2)	0.0694 (8)
H7	0.2502	0.2354	0.3045	0.083*
C8	0.1138 (2)	0.3087 (2)	0.2971 (2)	0.0864 (10)
H8	0.0990	0.3093	0.3524	0.104*
C4	0.1809 (3)	0.3023 (2)	0.0478 (3)	0.0913 (11)
H4	0.1351	0.3321	0.0124	0.110*
C14	0.6856 (2)	0.0146 (2)	0.3445 (2)	0.0812 (10)
H14	0.7351	-0.0110	0.3802	0.097*
C2	0.3389 (3)	0.2097 (2)	0.06693 (19)	0.0750 (9)
C5	0.1574 (2)	0.30649 (19)	0.1322 (2)	0.0729 (9)
C16	0.6272 (2)	0.04151 (19)	0.2085 (2)	0.0708 (8)
C17	0.5011 (3)	0.1165 (2)	0.4890 (2)	0.0917 (10)
H17A	0.5060	0.1174	0.5471	0.137*
H17B	0.5026	0.1742	0.4688	0.137*
H17C	0.4333	0.0895	0.4730	0.137*
C9	0.0454 (3)	0.3524 (2)	0.2447 (3)	0.1015 (13)
H9	-0.0153	0.3823	0.2646	0.122*
C15	0.6999 (2)	0.00431 (19)	0.2628 (2)	0.0784 (9)
H15	0.7590	-0.0279	0.2436	0.094*
C10	0.0671 (3)	0.3515 (2)	0.1634 (3)	0.0966 (12)
H10	0.0210	0.3813	0.1283	0.116*
C18	0.7144 (3)	-0.0156 (3)	0.0910 (3)	0.1181 (15)
H18A	0.7093	-0.0128	0.0330	0.177*
H18B	0.7862	0.0037	0.1079	0.177*
H18C	0.7034	-0.0736	0.1085	0.177*
H1	0.475 (3)	0.117 (2)	0.1303 (5)	0.104 (13)*

Table 2

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N2	0.0483 (12)	0.0542 (13)	0.0669 (15)	-0.0013 (10)	0.0026 (10)	-0.0018 (11)
O1	0.0984 (17)	0.123 (2)	0.0659 (15)	0.0002 (15)	0.0163 (12)	-0.0039 (13)
N1	0.0575 (14)	0.0650 (15)	0.0666 (17)	-0.0001 (11)	0.0066 (11)	-0.0008 (13)

O2	0.0952 (16)	0.0877 (16)	0.0831 (17)	0.0083 (13)	-0.0237 (12)	-0.0001 (13)
O3	0.0896 (16)	0.0975 (18)	0.0987 (19)	0.0222 (12)	0.0280 (13)	-0.0069 (14)
C12	0.0520 (15)	0.0526 (16)	0.077 (2)	0.0018 (12)	-0.0023 (13)	-0.0016 (14)
C3	0.094 (3)	0.110 (3)	0.068 (2)	-0.022 (2)	-0.0201 (18)	0.018 (2)
C11	0.0482 (15)	0.0508 (16)	0.081 (2)	-0.0027 (12)	0.0012 (13)	0.0001 (14)
C1	0.0539 (15)	0.0607 (17)	0.0585 (17)	-0.0090 (12)	-0.0050 (12)	0.0049 (13)
C6	0.0481 (14)	0.0515 (16)	0.080 (2)	-0.0084 (11)	-0.0090 (12)	0.0052 (14)
C13	0.0628 (18)	0.0569 (18)	0.083 (2)	-0.0037 (14)	-0.0107 (14)	-0.0002 (16)
C7	0.0607 (17)	0.064 (2)	0.084 (2)	0.0031 (14)	0.0034 (14)	0.0011 (15)
C8	0.069 (2)	0.070 (2)	0.121 (3)	0.0083 (16)	0.0150 (19)	-0.007 (2)
C4	0.082 (2)	0.088 (3)	0.104 (3)	-0.0185 (19)	-0.036 (2)	0.029 (2)
C14	0.0621 (19)	0.065 (2)	0.117 (3)	0.0054 (15)	-0.0202 (18)	0.0041 (19)
C2	0.071 (2)	0.085 (2)	0.069 (2)	-0.0171 (16)	-0.0018 (16)	0.0035 (18)
C5	0.0603 (18)	0.0603 (19)	0.098 (3)	-0.0129 (14)	-0.0196 (16)	0.0142 (17)
C16	0.0586 (17)	0.0611 (19)	0.093 (2)	-0.0022 (13)	0.0143 (16)	-0.0059 (17)
C17	0.105 (3)	0.093 (3)	0.077 (2)	0.004 (2)	-0.012 (2)	-0.0060 (19)
C9	0.064 (2)	0.073 (3)	0.167 (4)	0.0113 (17)	0.013 (2)	0.001 (3)
C15	0.0548 (17)	0.061 (2)	0.120 (3)	0.0067 (13)	-0.0009 (17)	-0.0031 (19)
C10	0.060 (2)	0.072 (2)	0.158 (4)	0.0012 (16)	-0.021 (2)	0.022 (2)
C18	0.098 (3)	0.116 (3)	0.141 (4)	0.022 (2)	0.048 (2)	-0.025 (3)

Table 3
Geometric parameters (Å°)

O1—C8	1.276 (4)	C11—C12	1.416 (4)
O2—C2	1.368 (4)	C12—C13	1.389 (5)
O2—C17	1.413 (5)	C13—C14	1.383 (4)
O3—C5	1.358 (4)	C14—C15	1.377 (5)
O3—C18	1.426 (4)	C15—C16	1.367 (7)
N1—N2	1.308 (3)	C3—H3	0.9300
N1—C1	1.401 (4)	C4—H4	0.9300
N2—C7	1.331 (3)	C6—H6	0.9300
N1—H1	0.879 (11)	C9—H9	0.9300
C1—C2	1.404 (4)	C10—H10	0.9300
C1—C6	1.380 (4)	C13—H13	0.9300
C2—C3	1.383 (5)	C14—H14	0.9300

C3—C4	1.369 (6)	C15—H15	0.9300
C4—C5	1.385 (4)	C16—H16	0.9300
C5—C6	1.388 (4)	C17—H17A	0.9600
C7—C8	1.443 (4)	C17—H17B	0.9600
C7—C12	1.457 (4)	C17—H17C	0.9600
C8—C9	1.428 (5)	C18—H18A	0.9600
C9—C10	1.343 (5)	C18—H18B	0.9600
C10—C11	1.423 (6)	C18—H18C	0.9600
C11—C16	1.398 (5)		

O1…N1	2.548 (4)	C10…H18C ^v	2.9500
O1…N2	2.851 (3)	C14…H3 ^x	3.0500
O2…N1	2.615 (3)	C15…H3 ^x	3.0200
O3…C18 ⁱ	3.251 (4)	C17…H3	2.5800
O3…C17 ⁱⁱ	3.332 (5)	C18…H6	2.4900
O1…H1	1.85 (2)	C18…H14 ^{xi}	3.1000
O1…H10 ⁱⁱⁱ	2.7600	H1…O1	1.85 (2)
O2…H1	2.28 (3)	H1…O2	2.28 (3)
O3…H17A ⁱⁱ	2.8500	H1…C8	2.43 (3)
O3…H18B ⁱ	2.7700	H3…C17	2.5800
N1…O1	2.548 (4)	H3…H17B	2.4300
N1…O2	2.615 (3)	H3…H17C	2.3200
N1…C14 ^{iv}	3.366 (4)	H3…C14 ^{xii}	3.0500
N2…O1	2.851 (3)	H3…C15 ^{xiii}	3.0200
N2…H6	2.5000	H6…N2	2.5000
N2…H13	2.4700	H6…C18	2.4900
C1…C13 ^{iv}	3.391 (4)	H6…H18B	2.3000
C1…C14 ^{iv}	3.597 (4)	H6…H18C	2.2600
C4…C7 ^{iv}	3.494 (4)	H10…H16	2.4800
C5…C7 ^{iv}	3.591 (4)	H10…O1 ^{xiii}	2.7600
C6…C12 ^{iv}	3.531 (4)	H13…N2	2.4700
C7…C5 ^v	3.591 (4)	H14…C18 ^{xiv}	3.1000
C7…C4 ^v	3.494 (4)	H14…H18A ^{xiv}	2.3100
C8…C18 ^{vi}	3.586 (5)	H15…C2 ^{xv}	2.9800

C9...C18 ^{vi}	3.490 (5)	H15...C3 ^{xv}	2.9300
C12...C6 ^v	3.531 (4)	H16...H10	2.4800
C13...C1 ^v	3.391 (4)	H17A...O3 ^{vii}	2.8500
C14...N1 ^v	3.366 (4)	H17B...C3	2.8200
C14...C1 ^v	3.597 (4)	H17B...H3	2.4300
C17...O3 ^{vii}	3.332 (5)	H17C...C3	2.7600
C18...C8 ^{viii}	3.586 (5)	H17C...H3	2.3200
C18...O3 ⁱ	3.251 (4)	H17C...H18B ^{iv}	2.6000
C18...C9 ^{viii}	3.490 (5)	H18A...H14 ^{xi}	2.3100
C2...H15 ^{ix}	2.9800	H18B...C6	2.7300
C3...H17C	2.7600	H18B...H6	2.3000
C3...H17B	2.8200	H18B...O3 ⁱ	2.7700
C3...H15 ^{ix}	2.9300	H18B...H17C ^v	2.6000
C6...H18B	2.7300	H18C...C6	2.7100
C6...H18C	2.7100	H18C...H6	2.2600
C8...H1	2.43 (3)	H18C...C10 ^{iv}	2.9500

C2—O2—C17	117.8 (3)	C13—C14—C15	120.7 (3)
C5—O3—C18	117.4 (2)	C14—C15—C16	119.7 (3)
N2—N1—C1	119.6 (2)	C11—C16—C15	121.2 (4)
N1—N2—C7	119.0 (2)	C2—C3—H3	120.00
C1—N1—H1	121 (2)	C4—C3—H3	120.00
N2—N1—H1	120 (2)	C3—C4—H4	120.00
C2—C1—C6	120.8 (3)	C5—C4—H4	119.00
N1—C1—C2	117.1 (3)	C1—C6—H6	120.00
N1—C1—C6	122.1 (2)	C5—C6—H6	120.00
O2—C2—C3	126.7 (3)	C8—C9—H9	119.00
O2—C2—C1	114.8 (3)	C10—C9—H9	119.00
C1—C2—C3	118.6 (3)	C9—C10—H10	118.00
C2—C3—C4	120.6 (3)	C11—C10—H10	118.00
C3—C4—C5	121.0 (3)	C12—C13—H13	120.00
C4—C5—C6	119.4 (3)	C14—C13—H13	120.00
O3—C5—C4	116.6 (3)	C13—C14—H14	120.00
O3—C5—C6	124.0 (2)	C15—C14—H14	120.00

C1—C6—C5	119.7 (2)	C14—C15—H15	120.00
C8—C7—C12	120.2 (3)	C16—C15—H15	120.00
N2—C7—C8	124.0 (2)	C11—C16—H16	119.00
N2—C7—C12	115.8 (2)	C15—C16—H16	119.00
C7—C8—C9	117.5 (3)	O2—C17—H17A	109.00
O1—C8—C9	121.3 (3)	O2—C17—H17B	109.00
O1—C8—C7	121.2 (3)	O2—C17—H17C	109.00
C8—C9—C10	121.5 (3)	H17A—C17—H17B	110.00
C9—C10—C11	123.6 (4)	H17A—C17—H17C	109.00
C12—C11—C16	119.2 (3)	H17B—C17—H17C	109.00
C10—C11—C12	118.1 (3)	O3—C18—H18A	109.00
C10—C11—C16	122.8 (3)	O3—C18—H18B	109.00
C11—C12—C13	118.5 (2)	O3—C18—H18C	110.00
C7—C12—C11	119.3 (3)	H18A—C18—H18B	109.00
C7—C12—C13	122.3 (2)	H18A—C18—H18C	110.00
C12—C13—C14	120.8 (3)	H18B—C18—H18C	110.00

C17—O2—C2—C1	-174.7 (3)	N2—C7—C8—C9	-177.6 (3)
C17—O2—C2—C3	5.7 (4)	C12—C7—C8—O1	-177.7 (3)
C18—O3—C5—C4	-178.0 (3)	C12—C7—C8—C9	1.5 (4)
C18—O3—C5—C6	2.2 (4)	N2—C7—C12—C11	178.3 (2)
C1—N1—N2—C7	176.7 (2)	N2—C7—C12—C13	-2.6 (4)
N2—N1—C1—C2	-178.6 (2)	C8—C7—C12—C11	-0.9 (4)
N2—N1—C1—C6	0.1 (4)	C8—C7—C12—C13	178.2 (3)
N1—N2—C7—C8	-2.7 (4)	O1—C8—C9—C10	177.9 (4)
N1—N2—C7—C12	178.2 (2)	C7—C8—C9—C10	-1.3 (5)
N1—C1—C2—O2	-0.5 (4)	C8—C9—C10—C11	0.5 (6)
N1—C1—C2—C3	179.2 (2)	C9—C10—C11—C12	0.2 (5)
C6—C1—C2—O2	-179.2 (2)	C9—C10—C11—C16	-178.2 (4)
C6—C1—C2—C3	0.5 (4)	C10—C11—C12—C7	0.0 (4)
N1—C1—C6—C5	-178.4 (2)	C10—C11—C12—C13	-179.1 (3)
C2—C1—C6—C5	0.2 (4)	C16—C11—C12—C7	178.5 (3)
O2—C2—C3—C4	179.1 (3)	C16—C11—C12—C13	-0.6 (4)
C1—C2—C3—C4	-0.6 (4)	C10—C11—C16—C15	178.3 (3)

C2—C3—C4—C5	-0.1 (4)	C12—C11—C16—C15	-0.1 (5)
C3—C4—C5—O3	-179.0 (3)	C7—C12—C13—C14	-178.0 (3)
C3—C4—C5—C6	0.8 (4)	C11—C12—C13—C14	1.1 (4)
O3—C5—C6—C1	178.9 (3)	C12—C13—C14—C15	-0.8 (5)
C4—C5—C6—C1	-0.9 (4)	C13—C14—C15—C16	0.1 (5)
N2—C7—C8—O1	3.2 (5)	C14—C15—C16—C11	0.4 (5)

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

Table 4
Hydrogen-bond geometry (\AA°)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1 \cdots O1	0.879 (11)	1.85 (2)	2.548 (4)	134 (3)
N1—H1 \cdots O2	0.879 (11)	2.28 (3)	2.615 (3)	103 (2)

Annexe III

Du composé SOC 3 ($C_{17}H_{14}N_2O_2$)
(E)-1-[(2-méthoxyphényl)diazényl]-2-naphtol

Table 1
Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	1.1911 (3)	0.44897 (11)	0.13209 (5)	0.0258 (5)
O2	0.6885 (3)	0.41810 (10)	0.19465 (5)	0.0225 (5)
N1	0.9376 (3)	0.31022 (13)	0.14611 (6)	0.0180 (6)
N2	1.0679 (3)	0.26066 (12)	0.12106 (6)	0.0172 (6)
C1	0.7479 (4)	0.27083 (15)	0.16620 (7)	0.0176 (7)
C2	0.6124 (4)	0.32864 (16)	0.19194 (7)	0.0186 (7)
C3	0.4223 (4)	0.29414 (16)	0.21197 (7)	0.0218 (7)
C4	0.3642 (4)	0.20240 (17)	0.20694 (7)	0.0240 (8)
C5	0.4967 (4)	0.14481 (16)	0.18130 (7)	0.0226 (7)
C6	0.6889 (4)	0.17948 (16)	0.16117 (7)	0.0205 (7)
C7	1.2471 (4)	0.29984 (15)	0.10253 (7)	0.0162 (6)

C8	1.3109 (4)	0.39615 (15)	0.10876 (7)	0.0204 (7)
C9	1.5181 (4)	0.42726 (17)	0.08777 (8)	0.0235 (8)
C10	1.6473 (4)	0.37160 (16)	0.06428 (7)	0.0231 (8)
C11	1.5924 (4)	0.27641 (16)	0.05784 (7)	0.0193 (7)
C12	1.3899 (4)	0.24070 (15)	0.07612 (7)	0.0168 (7)
C13	1.3390 (4)	0.14821 (16)	0.06909 (7)	0.0205 (7)
C14	1.4829 (4)	0.09315 (16)	0.04531 (8)	0.0233 (8)
C15	1.6834 (4)	0.12849 (17)	0.02787 (8)	0.0246 (8)
C16	1.7368 (4)	0.21915 (16)	0.03414 (7)	0.0228 (8)
C17	0.5455 (4)	0.48137 (16)	0.21749 (8)	0.0249 (8)
H1	0.959 (4)	0.3694 (4)	0.1505 (8)	0.023 (7)*
H3	0.33226	0.33241	0.22895	0.0262*
H4	0.23594	0.17927	0.22079	0.0288*
H5	0.45658	0.08347	0.17769	0.0271*
H6	0.77876	0.14110	0.14420	0.0246*
H9	1.56158	0.48834	0.09092	0.0282*
H10	1.77813	0.39505	0.05151	0.0277*
H13	1.20636	0.12349	0.08060	0.0246*
H14	1.44598	0.03173	0.04083	0.0279*
H15	1.78033	0.09068	0.01207	0.0295*
H16	1.87039	0.24277	0.02251	0.0274*
H17A	0.61422	0.54119	0.21740	0.0374*
H17B	0.52625	0.46092	0.24690	0.0374*
H17C	0.40002	0.48440	0.20347	0.0374*

Table 2
Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0311 (10)	0.0201 (9)	0.0261 (9)	0.0048 (8)	0.0000 (8)	-0.0031 (7)
O2	0.0237 (9)	0.0223 (9)	0.0214 (9)	0.0025 (7)	0.0027 (7)	-0.0056 (7)
N1	0.0204 (11)	0.0178 (11)	0.0159 (10)	0.0019 (8)	-0.0015 (8)	-0.0019 (8)
N2	0.0190 (11)	0.0211 (10)	0.0116 (9)	0.0050 (8)	-0.0052 (8)	-0.0012 (8)
C1	0.0185 (12)	0.0232 (12)	0.0111 (11)	0.0030 (10)	-0.0031 (9)	0.0006 (9)
C2	0.0209 (12)	0.0227 (12)	0.0122 (11)	0.0013 (10)	-0.0039 (9)	0.0011 (10)

C3	0.0236 (13)	0.0264 (13)	0.0155 (12)	0.0052 (11)	-0.0027 (10)	-0.0017 (10)
C4	0.0202 (13)	0.0344 (14)	0.0173 (12)	-0.0016 (11)	-0.0005 (10)	0.0049 (11)
C5	0.0261 (13)	0.0222 (13)	0.0194 (12)	-0.0006 (10)	-0.0030 (10)	-0.0001 (10)
C6	0.0223 (13)	0.0227 (13)	0.0164 (12)	0.0057 (10)	-0.0009 (10)	0.0002 (10)
C7	0.0178 (12)	0.0193 (11)	0.0116 (10)	0.0006 (9)	-0.0031 (9)	0.0023 (10)
C8	0.0231 (13)	0.0205 (12)	0.0175 (12)	0.0015 (10)	-0.0041 (10)	0.0029 (10)
C9	0.0230 (13)	0.0241 (13)	0.0234 (13)	-0.0037 (10)	-0.0016 (11)	0.0071 (11)
C10	0.0222 (14)	0.0289 (14)	0.0183 (12)	-0.0030 (10)	-0.0036 (10)	0.0052 (11)
C11	0.0200 (12)	0.0255 (13)	0.0125 (11)	-0.0029 (10)	-0.0049 (10)	0.0028 (10)
C12	0.0200 (12)	0.0197 (12)	0.0107 (11)	0.0007 (10)	-0.0035 (9)	0.0002 (9)
C13	0.0193 (13)	0.0231 (13)	0.0192 (12)	-0.0013 (10)	-0.0002 (10)	-0.0004 (10)
C14	0.0261 (14)	0.0219 (13)	0.0219 (13)	0.0015 (10)	-0.0002 (11)	-0.0052 (10)
C15	0.0222 (13)	0.0338 (14)	0.0178 (12)	0.0059 (11)	0.0016 (10)	-0.0035 (11)
C16	0.0190 (13)	0.0349 (15)	0.0146 (12)	-0.0029 (11)	0.0000 (10)	0.0020 (11)
C17	0.0231 (14)	0.0253 (14)	0.0264 (14)	0.0022 (10)	0.0016 (11)	-0.0047 (11)

Table 3
Geometric parameters (Å°)

O1—C8	1.267 (3)	C11—C12	1.417 (3)
O2—C2	1.379 (3)	C12—C13	1.396 (3)
O2—C17	1.432 (3)	C13—C14	1.377 (4)
N1—N2	1.305 (3)	C14—C15	1.395 (4)
N1—C1	1.400 (3)	C15—C16	1.370 (4)

N2—C7	1.328 (3)	C3—H3	0.9300
N1—H1	0.881 (8)	C4—H4	0.9300
C1—C2	1.404 (3)	C5—H5	0.9300
C1—C6	1.383 (3)	C6—H6	0.9300
C2—C3	1.373 (3)	C9—H9	0.9300
C3—C4	1.387 (4)	C10—H10	0.9300
C4—C5	1.391 (3)	C13—H13	0.9300
C5—C6	1.385 (3)	C14—H14	0.9300
C7—C8	1.463 (3)	C15—H15	0.9300
C7—C12	1.452 (3)	C16—H16	0.9300
C8—C9	1.453 (4)	C17—H17A	0.9600
C9—C10	1.326 (4)	C17—H17B	0.9600
C10—C11	1.436 (4)	C17—H17C	0.9600
C11—C16	1.396 (3)		
O1…N1	2.548 (3)	C11…C6 ⁱ	3.527 (4)
O1…N2	2.855 (3)	C12…C5 ⁱ	3.582 (4)
O1…C17 ⁱ	3.390 (4)	C12…C6 ⁱ	3.279 (4)
O1…C5 ⁱⁱ	3.412 (4)	C12…C16 ^{vii}	3.561 (4)
O2…N1	2.617 (3)	C12…C1 ⁱ	3.511 (4)
O1…H1	1.879 (19)	C13…C6 ⁱ	3.534 (4)
O1…H5 ⁱⁱ	2.5600	C13…C5 ⁱ	3.578 (4)
O1…H17C ⁱ	2.5700	C16…C12 ^{viii}	3.561 (4)
O2…H1	2.21 (2)	C16…N2 ⁱ	3.366 (4)
O2…H3 ⁱⁱⁱ	2.7900	C16…C11 ^{viii}	3.523 (4)
O2…H17B ⁱⁱⁱ	2.7500	C17…C17 ⁱⁱⁱ	3.560 (5)
N1…O1	2.548 (3)	C17…O1 ^{iv}	3.390 (4)
N1…O2	2.617 (3)	C17…C17 ^v	3.560 (5)
N1…C10 ^{iv}	3.173 (4)	C2…H3 ⁱⁱⁱ	2.7600
N1…C11 ^{iv}	3.430 (4)	C3…H17B	2.7200
N2…O1	2.855 (3)	C3…H17C	2.7800
N2…C4 ⁱ	3.280 (4)	C3…H3 ⁱⁱⁱ	3.0700
N2…C10 ^{iv}	3.435 (4)	C5…H17A ^{vi}	2.9600
N2…C11 ^{iv}	3.418 (4)	C6…H17A ^{vi}	2.9000
N2…C16 ^{iv}	3.366 (4)	C8…H1	2.47 (2)

N2...H6	2.5400	C11...H16 ^{vii}	2.8100
N2...H13	2.4900	C12...H16 ^{vii}	3.0500
C1...C7 ^{iv}	3.566 (4)	C15...H16 ^{vii}	3.0500
C1...C9 ^{iv}	3.584 (4)	C16...H16 ^{vii}	2.8300
C1...C10 ^{iv}	3.514 (4)	C17...H3	2.5300
C1...C11 ^{iv}	3.461 (4)	C17...H17B ⁱⁱⁱ	3.0500
C1...C12 ^{iv}	3.511 (4)	H1...O1	1.879 (19)
C2...C7 ^{iv}	3.519 (4)	H1...O2	2.21 (2)
C2...C8 ^{iv}	3.268 (4)	H1...C8	2.47 (2)
C2...C9 ^{iv}	3.558 (4)	H3...C17	2.5300
C2...C3 ⁱⁱⁱ	3.512 (4)	H3...H17B	2.2600
C3...C7 ^{iv}	3.525 (4)	H3...H17C	2.3800
C3...C8 ^{iv}	3.569 (4)	H3...O2 ^v	2.7900
C3...C2 ^v	3.512 (4)	H3...C2 ^v	2.7600
C4...N2 ^{iv}	3.280 (4)	H3...C3 ^v	3.0700
C4...C7 ^{iv}	3.581 (4)	H5...O1 ^{vi}	2.5600
C5...C13 ^{iv}	3.578 (4)	H6...N2	2.5400
C5...O1 ^{vi}	3.412 (4)	H9...H13 ^{ix}	2.5400
C5...C12 ^{iv}	3.582 (4)	H10...H16	2.4500
C6...C13 ^{iv}	3.534 (4)	H10...H14 ^x	2.5900
C6...C11 ^{iv}	3.527 (4)	H13...N2	2.4900
C6...C12 ^{iv}	3.279 (4)	H13...H9 ^{xi}	2.5400
C7...C2 ⁱ	3.519 (4)	H14...H10 ^{xii}	2.5900
C7...C4 ⁱ	3.581 (4)	H16...H10	2.4500
C7...C3 ⁱ	3.525 (4)	H16...C11 ^{viii}	2.8100
C7...C1 ⁱ	3.566 (4)	H16...C12 ^{viii}	3.0500
C8...C3 ⁱ	3.569 (4)	H16...C15 ^{viii}	3.0500
C8...C2 ⁱ	3.268 (4)	H16...C16 ^{viii}	2.8300
C9...C2 ⁱ	3.558 (4)	H17A...C5 ⁱⁱ	2.9600
C9...C1 ⁱ	3.584 (4)	H17A...C6 ⁱⁱ	2.9000
C10...N1 ⁱ	3.173 (4)	H17B...C3	2.7200
C10...N2 ⁱ	3.435 (4)	H17B...H3	2.2600
C10...C1 ⁱ	3.514 (4)	H17B...O2 ^v	2.7500
C11...N2 ⁱ	3.418 (4)	H17B...C17 ^v	3.0500

C11...C1 ⁱ	3.461 (4)	H17C...O1 ^{iv}	2.5700
C11...N1 ⁱ	3.430 (4)	H17C...C3	2.7800
C11...C16 ^{vii}	3.523 (4)	H17C...H3	2.3800
C2—O2—C17	116.45 (18)	C13—C14—C15	120.7 (2)
N2—N1—C1	120.27 (18)	C14—C15—C16	119.7 (2)
N1—N2—C7	118.93 (18)	C11—C16—C15	120.6 (2)
C1—N1—H1	116.5 (16)	C2—C3—H3	120.00
N2—N1—H1	123.2 (16)	C4—C3—H3	120.00
N1—C1—C6	123.0 (2)	C3—C4—H4	120.00
C2—C1—C6	119.8 (2)	C5—C4—H4	120.00
N1—C1—C2	117.2 (2)	C4—C5—H5	120.00
C1—C2—C3	119.9 (2)	C6—C5—H5	120.00
O2—C2—C1	114.5 (2)	C1—C6—H6	120.00
O2—C2—C3	125.6 (2)	C5—C6—H6	120.00
C2—C3—C4	120.2 (2)	C8—C9—H9	119.00
C3—C4—C5	120.3 (2)	C10—C9—H9	119.00
C4—C5—C6	119.5 (2)	C9—C10—H10	119.00
C1—C6—C5	120.3 (2)	C11—C10—H10	119.00
C8—C7—C12	119.5 (2)	C12—C13—H13	120.00
N2—C7—C8	124.0 (2)	C14—C13—H13	120.00
N2—C7—C12	116.50 (19)	C13—C14—H14	120.00
C7—C8—C9	117.1 (2)	C15—C14—H14	120.00
O1—C8—C9	122.1 (2)	C14—C15—H15	120.00
O1—C8—C7	120.8 (2)	C16—C15—H15	120.00
C8—C9—C10	122.3 (2)	C11—C16—H16	120.00
C9—C10—C11	122.4 (2)	C15—C16—H16	120.00
C12—C11—C16	120.1 (2)	O2—C17—H17A	109.00
C10—C11—C12	119.2 (2)	O2—C17—H17B	109.00
C10—C11—C16	120.7 (2)	O2—C17—H17C	109.00
C11—C12—C13	118.2 (2)	H17A—C17—H17B	109.00
C7—C12—C11	119.5 (2)	H17A—C17—H17C	109.00
C7—C12—C13	122.3 (2)	H17B—C17—H17C	109.00
C12—C13—C14	120.8 (2)		
C17—O2—C2—C1	174.86 (19)	C12—C7—C8—C9	-0.2 (3)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1 \cdots O1	0.881 (8)	1.879 (19)	2.548 (3)	131 (2)
N1—H1 \cdots O2	0.881 (8)	2.21 (2)	2.617 (3)	107.7 (18)
C5—H5 \cdots O1 ^{vi}	0.9300	2.5600	3.412 (4)	152.00
C17—H17C \cdots O1 ^{iv}	0.9600	2.5700	3.390 (4)	143.00
C17—O2—C2—C3	-5.4 (3)	N2—C7—C12—C11	-175.7 (2)	
C1—N1—N2—C7	-179.8 (2)	N2—C7—C12—C13	2.2 (3)	
N2—N1—C1—C2	-178.63 (19)	C8—C7—C12—C11	1.9 (3)	
N2—N1—C1—C6	0.4 (3)	C8—C7—C12—C13	179.7 (2)	
N1—N2—C7—C8	0.7 (3)	O1—C8—C9—C10	178.1 (2)	
N1—N2—C7—C12	178.11 (19)	C7—C8—C9—C10	-0.8 (3)	
N1—C1—C2—O2	-1.1 (3)	C8—C9—C10—C11	-0.1 (4)	
N1—C1—C2—C3	179.1 (2)	C9—C10—C11—C12	1.8 (3)	
C6—C1—C2—O2	179.8 (2)	C9—C10—C11—C16	-177.8 (2)	
C6—C1—C2—C3	0.0 (3)	C10—C11—C12—C7	-2.7 (3)	
N1—C1—C6—C5	-178.9 (2)	C10—C11—C12—C13	179.4 (2)	
C2—C1—C6—C5	0.1 (3)	C16—C11—C12—C7	176.9 (2)	
O2—C2—C3—C4	-179.6 (2)	C16—C11—C12—C13	-1.0 (3)	
C1—C2—C3—C4	0.2 (3)	C10—C11—C16—C15	-179.7 (2)	
C2—C3—C4—C5	-0.6 (3)	C12—C11—C16—C15	0.8 (3)	
C3—C4—C5—C6	0.7 (3)	C7—C12—C13—C14	-177.4 (2)	
C4—C5—C6—C1	-0.5 (3)	C11—C12—C13—C14	0.5 (3)	
N2—C7—C8—O1	-1.7 (3)	C12—C13—C14—C15	0.3 (4)	
N2—C7—C8—C9	177.2 (2)	C13—C14—C15—C16	-0.6 (4)	
C12—C7—C8—O1	-179.1 (2)	C14—C15—C16—C11	0.0 (4)	

Symmetry codes: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, z$; (iii) $x+1/2, y, -z+1/2$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $x-1/2, y, -z+1/2$; (vi) $-x+3/2, y-1/2, z$; (vii) $x-1/2, -y+1/2, -z$; (viii) $x+1/2, -y+1/2, -z$; (ix) $-x+5/2, y+1/2, z$; (x) $-x+7/2, y+1/2, z$; (xi) $-x+5/2, y-1/2, z$; (xii) $-x+7/2, y-1/2, z$.

Table 4
Hydrogen-bond geometry (\AA°)

Symmetry codes: (iv) $x-1, y, z$; (vi) $-x+3/2, y-1/2, z$.

Annexe IV

Du complexe à base de cuivre (C₁₇H₁₃ClCuN₂O₂)
Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate}cuivre(II)

Table 1
Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters
(Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Cu1	0.18129 (7)	0.09558 (2)	1.13598 (5)	0.0384 (5)
Cl1	0.16345 (18)	0.15005 (5)	1.32073 (10)	0.0648 (5)
O1	0.3585 (4)	0.03732 (11)	1.2571 (3)	0.0437 (7)
O2	0.0084 (3)	0.15709 (10)	0.9775 (3)	0.0405 (7)
N1	0.2212 (4)	-0.00588 (13)	0.9475 (3)	0.0348 (7)
N2	0.1488 (4)	0.04785 (12)	0.9602 (3)	0.0331 (7)
C1	0.4114 (5)	-0.01468 (16)	1.2153 (4)	0.0394 (8)
C2	0.5449 (5)	-0.05346 (18)	1.3281 (4)	0.0422 (9)
H2	0.5887	-0.0401	1.4257	0.051*
C3	0.6070 (5)	-0.10851 (18)	1.2948 (4)	0.0431 (9)
H3	0.6935	-0.1321	1.3704	0.052*
C4	0.5450 (5)	-0.13228 (16)	1.1468 (4)	0.0377 (8)
C5	0.6101 (5)	-0.19035 (18)	1.1158 (4)	0.0453 (9)
H5	0.6904	-0.2150	1.1926	0.054*
C6	0.5566 (6)	-0.21118 (18)	0.9734 (5)	0.0504 (10)
H6	0.6032	-0.2492	0.9534	0.061*
C7	0.4323 (6)	-0.17521 (18)	0.8590 (4)	0.0467 (9)
H7	0.3949	-0.1896	0.7624	0.056*
C8	0.3643 (5)	-0.11876 (17)	0.8872 (4)	0.0401 (8)
H8	0.2822	-0.0952	0.8089	0.048*
C9	0.4155 (5)	-0.09579 (14)	1.0307 (4)	0.0334 (8)
C10	0.3465 (5)	-0.03633 (15)	1.0658 (3)	0.0343 (8)
C11	0.0251 (5)	0.07382 (16)	0.8267 (3)	0.0356 (8)
C12	-0.0275 (6)	0.04515 (18)	0.6884 (4)	0.0443 (9)
H12	0.0202	0.0056	0.6796	0.053*
C13	-0.1507 (6)	0.0759 (2)	0.5647 (4)	0.0503 (10)
H13	-0.1860	0.0568	0.4727	0.060*

C14	-0.2211 (6)	0.1346 (2)	0.5770 (4)	0.0524 (10)
H14	-0.3036	0.1548	0.4931	0.063*
C15	-0.1709 (5)	0.16383 (18)	0.7127 (4)	0.0467 (9)
H15	-0.2187	0.2036	0.7201	0.056*
C16	-0.0496 (5)	0.13354 (15)	0.8366 (3)	0.0355 (8)
C17	-0.0543 (6)	0.22010 (16)	0.9965 (5)	0.0498 (10)
H17A	-0.0116	0.2500	0.9424	0.075*
H17B	-0.0034	0.2311	1.0992	0.075*
H17C	-0.1895	0.2209	0.9605	0.075*

Table 2
Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0497 (6)	0.0313 (6)	0.0321 (6)	-0.00256 (17)	0.0131 (4)	-0.00521 (16)
Cl1	0.0964 (10)	0.0543 (8)	0.0366 (7)	0.0163 (5)	0.0173 (6)	-0.0111 (4)
O1	0.0572 (15)	0.0373 (14)	0.0336 (12)	0.0022 (11)	0.0138 (11)	-0.0046 (10)
O2	0.0523 (15)	0.0298 (13)	0.0357 (13)	0.0029 (9)	0.0126 (11)	-0.0017 (9)
N1	0.0406 (15)	0.0312 (14)	0.0339 (14)	-0.0035 (11)	0.0158 (11)	-0.0009 (11)
N2	0.0391 (15)	0.0300 (15)	0.0307 (14)	-0.0039 (11)	0.0139 (11)	-0.0002 (10)
C1	0.0461 (19)	0.0365 (18)	0.0361 (18)	-0.0098 (14)	0.0162 (14)	-0.0022 (13)
C2	0.0447 (19)	0.044 (2)	0.0322 (18)	-0.0050 (15)	0.0088 (14)	-0.0018 (14)
C3	0.043 (2)	0.043 (2)	0.040 (2)	-0.0015 (15)	0.0111 (15)	0.0052 (15)
C4	0.0376 (17)	0.0359 (18)	0.0398 (18)	-0.0035 (13)	0.0149 (14)	0.0029 (14)
C5	0.0414 (19)	0.041 (2)	0.049 (2)	0.0046 (15)	0.0120 (15)	0.0052 (15)
C6	0.047 (2)	0.042 (2)	0.061 (2)	0.0054 (15)	0.0197 (18)	-0.0059 (17)
C7	0.060 (2)	0.041 (2)	0.041 (2)	0.0023 (16)	0.0217 (17)	-0.0051 (15)
C8	0.0448 (19)	0.037 (2)	0.0360 (17)	0.0008 (15)	0.0124 (14)	0.0021 (14)
C9	0.0291 (17)	0.0359 (19)	0.038 (2)	-0.0043 (11)	0.0155 (14)	0.0019 (12)
C10	0.0405 (17)	0.0302 (17)	0.0322 (16)	-0.0061 (12)	0.0137 (13)	0.0007 (12)
C11	0.0394 (18)	0.0331 (18)	0.0350 (17)	-0.0084 (13)	0.0150 (14)	0.0008 (13)
C12	0.057 (2)	0.042 (2)	0.0332 (17)	-0.0036 (15)	0.0168 (16)	-0.0043 (14)
C13	0.054 (2)	0.062 (3)	0.0331 (18)	-0.0058 (19)	0.0145 (16)	-0.0009 (17)
C14	0.062 (2)	0.053 (2)	0.0358 (19)	-0.0007 (18)	0.0113 (17)	0.0113 (16)
C15	0.054 (2)	0.0394 (19)	0.044 (2)	0.0041 (15)	0.0149 (17)	0.0049 (15)
C16	0.0382 (18)	0.0313 (17)	0.0391 (18)	-0.0050 (12)	0.0170 (14)	0.0006 (13)

C17	0.062 (2)	0.0307 (19)	0.055 (2)	0.0055 (16)	0.0206 (18)	-0.0013 (15)
-----	-----------	-------------	-----------	-------------	-------------	--------------

Table 3
Geometric parameters (Å°)

Cu1—O1	1.883 (2)	C6—C7	1.390 (6)
Cu1—N2	1.930 (3)	C6—H6	0.9300
Cu1—O2	2.073 (2)	C7—C8	1.371 (5)
Cu1—C11	2.1948 (10)	C7—H7	0.9300
O1—C1	1.291 (4)	C8—C9	1.397 (5)
O2—C16	1.374 (4)	C8—H8	0.9300
O2—C17	1.451 (4)	C9—C10	1.455 (5)
N1—N2	1.291 (4)	C11—C12	1.397 (4)
N1—C10	1.355 (4)	C11—C16	1.404 (5)
N2—C11	1.405 (4)	C12—C13	1.384 (5)
C1—C10	1.433 (4)	C12—H12	0.9300
C1—C2	1.443 (5)	C13—C14	1.376 (6)
C2—C3	1.344 (6)	C13—H13	0.9300
C2—H2	0.9300	C14—C15	1.382 (5)
C3—C4	1.435 (5)	C14—H14	0.9300
C3—H3	0.9300	C15—C16	1.376 (5)
C4—C5	1.401 (5)	C15—H15	0.9300
C4—C9	1.421 (5)	C17—H17A	0.9600
C5—C6	1.370 (6)	C17—H17B	0.9600
C5—H5	0.9300	C17—H17C	0.9600
O1—Cu1—N2	92.26 (11)	C6—C7—H7	119.7
O1—Cu1—O2	170.23 (11)	C7—C8—C9	121.5 (3)
N2—Cu1—O2	80.15 (10)	C7—C8—H8	119.3
O1—Cu1—C11	94.49 (8)	C9—C8—H8	119.3
N2—Cu1—C11	169.83 (9)	C8—C9—C4	117.6 (3)
O2—Cu1—C11	93.88 (7)	C8—C9—C10	123.4 (3)
C1—O1—Cu1	126.5 (2)	C4—C9—C10	119.0 (3)
C16—O2—C17	117.7 (3)	N1—C10—C1	125.6 (3)
C16—O2—Cu1	113.42 (19)	N1—C10—C9	114.3 (3)
C17—O2—Cu1	128.9 (2)	C1—C10—C9	120.1 (3)
N2—N1—C10	121.7 (3)	C12—C11—C16	118.8 (3)

N1—N2—C11	114.6 (3)	C12—C11—N2	125.4 (3)
N1—N2—Cu1	129.2 (2)	C16—C11—N2	115.8 (3)
C11—N2—Cu1	116.2 (2)	C13—C12—C11	119.8 (4)
O1—C1—C10	124.6 (3)	C13—C12—H12	120.1
O1—C1—C2	117.2 (3)	C11—C12—H12	120.1
C10—C1—C2	118.2 (3)	C14—C13—C12	120.4 (3)
C3—C2—C1	121.2 (3)	C14—C13—H13	119.8
C3—C2—H2	119.4	C12—C13—H13	119.8
C1—C2—H2	119.4	C13—C14—C15	120.8 (3)
C2—C3—C4	122.5 (3)	C13—C14—H14	119.6
C2—C3—H3	118.8	C15—C14—H14	119.6
C4—C3—H3	118.8	C16—C15—C14	119.3 (4)
C5—C4—C9	120.0 (3)	C16—C15—H15	120.3
C5—C4—C3	121.2 (3)	C14—C15—H15	120.3
C9—C4—C3	118.9 (3)	C15—C16—O2	124.9 (3)
C6—C5—C4	120.6 (3)	C15—C16—C11	120.9 (3)
C6—C5—H5	119.7	O2—C16—C11	114.2 (3)
C4—C5—H5	119.7	O2—C17—H17A	109.5
C5—C6—C7	119.7 (4)	O2—C17—H17B	109.5
C5—C6—H6	120.2	H17A—C17—H17B	109.5
C7—C6—H6	120.2	O2—C17—H17C	109.5
C8—C7—C6	120.6 (3)	H17A—C17—H17C	109.5
C8—C7—H7	119.7	H17B—C17—H17C	109.5

N2—Cu1—O1—C1	-3.0 (3)	O1—C1—C10—C9	179.9 (3)
C11—Cu1—O1—C1	169.4 (3)	C2—C1—C10—C9	-0.3 (5)
C10—N1—N2—C11	178.5 (3)	C8—C9—C10—N1	2.5 (5)
C10—N1—N2—Cu1	-3.4 (4)	C4—C9—C10—N1	-178.9 (3)
Cu1—O1—C1—C10	1.8 (5)	C8—C9—C10—C1	-177.5 (3)
Cu1—O1—C1—C2	-177.9 (2)	C4—C9—C10—C1	1.1 (5)
O1—C1—C2—C3	179.7 (3)	N1—N2—C11—C12	2.6 (5)
C10—C1—C2—C3	-0.1 (6)	Cu1—N2—C11—C12	-175.7 (3)
C1—C2—C3—C4	-0.3 (6)	N1—N2—C11—C16	-177.4 (3)
C2—C3—C4—C5	-179.0 (4)	Cu1—N2—C11—C16	4.3 (4)
C2—C3—C4—C9	1.1 (6)	C16—C11—C12—C13	0.2 (5)
C9—C4—C5—C6	2.9 (6)	N2—C11—C12—C13	-179.9 (3)
C3—C4—C5—C6	-177.0 (4)	C11—C12—C13—C14	0.2 (6)
C4—C5—C6—C7	-1.9 (6)	C12—C13—C14—C15	-0.2 (7)
C5—C6—C7—C8	0.7 (6)	C13—C14—C15—C16	-0.3 (6)
C6—C7—C8—C9	-0.6 (6)	C14—C15—C16—O2	-178.9 (3)
C7—C8—C9—C4	1.6 (5)	C14—C15—C16—C11	0.7 (5)
C7—C8—C9—C10	-179.8 (3)	C17—O2—C16—C15	-3.7 (5)
C5—C4—C9—C8	-2.7 (5)	Cu1—O2—C16—C15	177.2 (3)
C3—C4—C9—C8	177.2 (3)	C17—O2—C16—C11	176.8 (3)
C5—C4—C9—C10	178.6 (3)	Cu1—O2—C16—C11	-2.4 (4)
C3—C4—C9—C10	-1.5 (5)	C12—C11—C16—C15	-0.6 (5)
N2—N1—C10—C1	0.9 (5)	N2—C11—C16—C15	179.4 (3)
N2—N1—C10—C9	-179.1 (3)	C12—C11—C16—O2	179.0 (3)
O1—C1—C10—N1	-0.1 (6)	N2—C11—C16—O2	-1.0 (4)
C2—C1—C10—N1	179.7 (3)		

Annexes V

Du complexe à base de palladium (C₁₇H₁₃ClN₂O₂Pd)
Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazényl]naphthalen-2olate}palladium

Table 1

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
Pd	0.44934 (6)	0.09641 (2)	0.62765 (4)	0.02545 (17)
O1	0.4706 (5)	0.15711 (18)	0.4696 (4)	0.0283 (9)
N2	0.2247 (6)	-0.0052 (2)	0.4422 (5)	0.0247 (10)
O2	0.4059 (5)	0.03608 (18)	0.7605 (4)	0.0287 (9)
C12	0.1204 (7)	-0.0950 (3)	0.5299 (6)	0.0243 (12)
C14	-0.0594 (8)	-0.1752 (3)	0.3578 (6)	0.0301 (13)
H14	-0.1166	-0.1900	0.2590	0.036*
C5	0.2139 (8)	0.0771 (3)	0.0532 (6)	0.0341 (15)
H5	0.1557	0.0582	-0.0413	0.041*
C8	0.3053 (7)	-0.0144 (3)	0.7138 (6)	0.0266 (13)
C10	0.1869 (8)	-0.1074 (3)	0.7927 (6)	0.0305 (14)
H10	0.1724	-0.1308	0.8704	0.037*
C7	0.2209 (7)	-0.0353 (3)	0.5636 (6)	0.0231 (12)
C13	0.0366 (7)	-0.1183 (3)	0.3853 (6)	0.0276 (13)
H13	0.0457	-0.0950	0.3055	0.033*
C16	0.0088 (8)	-0.1890 (3)	0.6144 (6)	0.0283 (13)
H16	0.0009	-0.2136	0.6928	0.034*
C15	-0.0732 (7)	-0.2104 (3)	0.4709 (6)	0.0310 (14)
H15	-0.1388	-0.2493	0.4503	0.037*
C4	0.3000 (8)	0.1355 (3)	0.0678 (6)	0.0350 (15)
H4	0.3017	0.1561	-0.0178	0.042*
C2	0.3824 (7)	0.1340 (3)	0.3273 (6)	0.0265 (13)
C6	0.2144 (7)	0.0471 (3)	0.1787 (6)	0.0270 (13)
H6	0.1568	0.0071	0.1704	0.032*

C3	0.3825 (8)	0.1640 (3)	0.2026 (6)	0.0311 (14)
H3	0.4392	0.2042	0.2101	0.037*
C11	0.1036 (7)	-0.1314 (3)	0.6454 (6)	0.0251 (13)
C9	0.2846 (8)	-0.0534 (3)	0.8261 (6)	0.0271 (13)
H9	0.3413	-0.0407	0.9265	0.033*
N1	0.3047 (6)	0.0483 (2)	0.4517 (5)	0.0259 (11)
C1	0.2982 (7)	0.0749 (3)	0.3161 (6)	0.0273 (13)
C17	0.5459 (9)	0.2202 (3)	0.4889 (6)	0.0330 (14)
H17A	0.6037	0.2301	0.5946	0.050*
H17B	0.6433	0.2236	0.4456	0.050*
H17C	0.4416	0.2496	0.4395	0.050*
Cl	0.6396 (2)	0.15537 (7)	0.82879 (16)	0.0389 (4)

Table 2

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd	0.0294 (3)	0.0238 (3)	0.0233 (3)	0.0008 (2)	0.01014 (19)	-0.0012 (2)
O1	0.035 (2)	0.025 (2)	0.025 (2)	-0.0044 (18)	0.0107 (17)	-0.0040 (18)
N2	0.028 (2)	0.021 (3)	0.025 (3)	0.001 (2)	0.010 (2)	0.000 (2)
O2	0.037 (2)	0.027 (2)	0.024 (2)	0.0006 (19)	0.0132 (17)	0.0005 (18)
C12	0.025 (3)	0.025 (3)	0.024 (3)	0.005 (3)	0.010 (2)	0.003 (3)
C14	0.031 (3)	0.031 (4)	0.026 (3)	0.008 (3)	0.008 (2)	0.000 (3)
C5	0.038 (3)	0.039 (4)	0.022 (3)	0.003 (3)	0.008 (3)	-0.004 (3)
C8	0.024 (3)	0.028 (4)	0.028 (3)	0.006 (3)	0.010 (2)	-0.001 (3)
C10	0.029 (3)	0.038 (4)	0.027 (3)	0.007 (3)	0.014 (3)	0.004 (3)
C7	0.026 (3)	0.017 (3)	0.027 (3)	0.003 (2)	0.011 (2)	0.002 (2)
C13	0.028 (3)	0.028 (3)	0.026 (3)	0.002 (3)	0.009 (3)	0.001 (3)
C16	0.033 (3)	0.025 (4)	0.031 (3)	0.003 (3)	0.017 (3)	0.006 (3)
C15	0.029 (3)	0.025 (4)	0.040 (4)	-0.004 (3)	0.015 (3)	0.000 (3)
C4	0.041 (4)	0.040 (4)	0.027 (3)	0.009 (3)	0.016 (3)	0.010 (3)
C2	0.023 (3)	0.028 (4)	0.027 (3)	0.001 (2)	0.008 (2)	-0.002 (3)

C6	0.026 (3)	0.026 (3)	0.028 (3)	0.001 (2)	0.010 (3)	0.000 (3)
C3	0.037 (3)	0.028 (4)	0.031 (3)	0.001 (3)	0.015 (3)	0.008 (3)
C11	0.020 (3)	0.024 (3)	0.031 (3)	0.006 (2)	0.009 (2)	0.002 (3)
C9	0.035 (3)	0.024 (4)	0.022 (3)	0.002 (3)	0.010 (3)	0.001 (3)
N1	0.024 (2)	0.031 (3)	0.023 (3)	0.010 (2)	0.010 (2)	0.004 (2)
C1	0.026 (3)	0.027 (3)	0.029 (3)	0.006 (3)	0.011 (3)	0.003 (3)
C17	0.049 (4)	0.022 (4)	0.027 (3)	-0.009 (3)	0.013 (3)	-0.006 (3)
Cl	0.0532 (9)	0.0320 (10)	0.0274 (8)	-0.0085 (8)	0.0107 (7)	-0.0059 (7)

Table 3
Geometric parameters (Å°)

Pd—N1	1.945 (5)	C10—C9	1.343 (8)
Pd—O2	1.946 (4)	C10—C11	1.430 (8)
Pd—O1	2.071 (4)	C10—H10	0.9500
Pd—Cl	2.3184 (15)	C13—H13	0.9500
O1—C2	1.386 (6)	C16—C15	1.379 (7)
O1—C17	1.449 (6)	C16—C11	1.400 (8)
N2—N1	1.282 (6)	C16—H16	0.9500
N2—C7	1.361 (7)	C15—H15	0.9500
O2—C8	1.300 (6)	C4—C3	1.368 (8)
C12—C13	1.403 (7)	C4—H4	0.9500
C12—C11	1.416 (7)	C2—C3	1.379 (7)
C12—C7	1.459 (8)	C2—C1	1.400 (8)
C14—C15	1.374 (8)	C6—C1	1.384 (7)
C14—C13	1.389 (8)	C6—H6	0.9500
C14—H14	0.9500	C3—H3	0.9500
C5—C6	1.384 (8)	C9—H9	0.9500
C5—C4	1.390 (9)	N1—C1	1.426 (7)
C5—H5	0.9500	C17—H17A	0.9800
C8—C7	1.432 (7)	C17—H17B	0.9800
C8—C9	1.434 (7)	C17—H17C	0.9800

N1—Pd—O2	93.41 (18)	C11—C16—H16	119.8
N1—Pd—O1	81.28 (17)	C14—C15—C16	119.7 (6)
O2—Pd—O1	174.18 (14)	C14—C15—H15	120.2
N1—Pd—Cl	175.36 (13)	C16—C15—H15	120.2
O2—Pd—Cl	90.10 (12)	C3—C4—C5	121.6 (5)
O1—Pd—Cl	95.33 (11)	C3—C4—H4	119.2
C2—O1—C17	118.6 (4)	C5—C4—H4	119.2
C2—O1—Pd	112.4 (3)	C3—C2—O1	124.1 (5)
C17—O1—Pd	128.7 (3)	C3—C2—C1	120.3 (5)
N1—N2—C7	121.7 (5)	O1—C2—C1	115.6 (5)
C8—O2—Pd	122.8 (3)	C1—C6—C5	120.5 (6)
C13—C12—C11	117.8 (5)	C1—C6—H6	119.7
C13—C12—C7	122.4 (5)	C5—C6—H6	119.7
C11—C12—C7	119.8 (5)	C4—C3—C2	119.4 (6)
C15—C14—C13	121.2 (5)	C4—C3—H3	120.3
C15—C14—H14	119.4	C2—C3—H3	120.3
C13—C14—H14	119.4	C16—C11—C12	120.3 (5)
C6—C5—C4	118.8 (5)	C16—C11—C10	121.8 (5)
C6—C5—H5	120.6	C12—C11—C10	117.9 (5)
C4—C5—H5	120.6	C10—C9—C8	121.6 (5)
O2—C8—C7	126.3 (5)	C10—C9—H9	119.2
O2—C8—C9	115.7 (5)	C8—C9—H9	119.2
C7—C8—C9	117.9 (5)	N2—N1—C1	116.1 (5)
C9—C10—C11	123.0 (5)	N2—N1—Pd	128.9 (4)
C9—C10—H10	118.5	C1—N1—Pd	114.9 (4)
C11—C10—H10	118.5	C6—C1—C2	119.4 (5)
N2—C7—C8	126.8 (5)	C6—C1—N1	124.9 (5)
N2—C7—C12	113.5 (5)	C2—C1—N1	115.7 (5)
C8—C7—C12	119.7 (5)	O1—C17—H17A	109.5
C14—C13—C12	120.6 (5)	O1—C17—H17B	109.5

C14—C13—H13	119.7	H17A—C17—H17B	109.5
C12—C13—H13	119.7	O1—C17—H17C	109.5
C15—C16—C11	120.5 (5)	H17A—C17—H17C	109.5
C15—C16—H16	119.8	H17B—C17—H17C	109.5
Pd—O2—C8—C7	3.4 (7)	C1—C2—C3—C4	-0.2 (8)
Pd—O2—C8—C9	-179.0 (3)	C15—C16—C11—C12	-1.5 (8)
N1—N2—C7—C8	-1.9 (8)	C15—C16—C11—C10	178.8 (5)
N1—N2—C7—C12	178.9 (4)	C13—C12—C11—C16	1.1 (7)
O2—C8—C7—N2	-2.5 (9)	C7—C12—C11—C16	-179.5 (5)
C9—C8—C7—N2	180.0 (5)	C13—C12—C11—C10	-179.3 (5)
O2—C8—C7—C12	176.7 (5)	C7—C12—C11—C10	0.2 (7)
C9—C8—C7—C12	-0.9 (7)	C9—C10—C11—C16	177.5 (5)
C13—C12—C7—N2	0.0 (7)	C9—C10—C11—C12	-2.2 (8)
C11—C12—C7—N2	-179.5 (4)	C11—C10—C9—C8	2.7 (8)
C13—C12—C7—C8	-179.3 (5)	O2—C8—C9—C10	-178.9 (5)
C11—C12—C7—C8	1.2 (7)	C7—C8—C9—C10	-1.1 (8)
C15—C14—C13—C12	-0.8 (8)	C7—N2—N1—C1	-179.8 (4)
C11—C12—C13—C14	0.1 (8)	C7—N2—N1—Pd	4.7 (7)
C7—C12—C13—C14	-179.4 (5)	C5—C6—C1—C2	0.1 (8)
C13—C14—C15—C16	0.3 (8)	C5—C6—C1—N1	179.3 (5)
C11—C16—C15—C14	0.9 (8)	C3—C2—C1—C6	-0.2 (8)
C6—C5—C4—C3	-0.9 (9)	O1—C2—C1—C6	-177.1 (5)
C17—O1—C2—C3	8.6 (8)	C3—C2—C1—N1	-179.5 (5)
Pd—O1—C2—C3	-177.3 (4)	O1—C2—C1—N1	3.6 (7)
C17—O1—C2—C1	-174.6 (5)	N2—N1—C1—C6	-0.5 (7)
Pd—O1—C2—C1	-0.5 (6)	Pd—N1—C1—C6	175.7 (4)
C4—C5—C6—C1	0.4 (8)	N2—N1—C1—C2	178.7 (4)
C5—C4—C3—C2	0.8 (9)	Pd—N1—C1—C2	-5.1 (6)
O1—C2—C3—C4	176.4 (5)		

Résumé

L'objet de cette thèse est la synthèse et la caractérisation de nouvelles structures organiques colorantes azoïques et de complexes dérivés au cuivre et au palladium.

La diazotation-copulation d'amines primaires a permis l'obtention de trois nouvelles substances colorantes : ((E)-1-(3-Formylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl)diazen-1-ium)), ((E)-1-[(2,5-dimethoxyphenyl)azo]-2-naphthol)), ((E)-1-[(2-méthoxyphényl)diazényl]-2-naphthol)).

La coordination de la structure organique $C_{17}H_{14}N_2O_2$ avec le cuivre et le palladium, a conduit aux complexes : $C_{17}H_{13}ClPdN_2O_2$ chloro{(E)-1-[(2-méthoxyphényl)diazényl]naphthalen-2-olate}palladium(II) et $C_{17}H_{13}ClCuN_2O_2$ chloro{(E)-1-[(2-méthoxyphényl)diazényl]naphthalen-2-olate}cuivre(II).

La caractérisation des composés synthétisés a été possible grâce aux techniques spectroscopiques IR, RMN, UV qui nous ont permis d'établir les formulations des composés et de mettre en évidence la forme tautomère majoritaire, en l'occurrence, l'hydrazoquinone.

La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction des RX sur monocristal. Les données radiocristallographiques, traitées par le logiciel WINGX, ont montré que les substances colorantes cristallisent selon des symétries différentes, monocliniques et orthorhombiques avec, néanmoins, des similitudes géométriques : elles répondent à la configuration E et sont presque planes. Les liaisons hydrogène inter et intra moléculaires qui assurent la stabilité de l'édifice cristallin ont été mises en évidence.

La détermination des structures cristallines des complexes montre qu'ils sont isostructuraux avec une symétrie monoclinique et un mode de coordination plan carré. La complexation n'amène pas de modification dans la géométrie de la structure colorante eu égard la faible variation de l'angle entre le cycle benzénique et le β -naphthol. .

Mots clés: Amines primaires, substances colorantes azoïques, diazotation, copulation, complexes au cuivre, complexes au palladium, détermination structurale.

Summary

The object of this thesis is to synthesize and characterize novel Azo dyes and complexes derived from copper and palladium.

The diazotization-copulation of primary amines resulted in three new dyes substances: ((E)-1-(3-Formylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl) diazen-1-yl), ((E)-1-[(2,5-dimethoxyphenyl) azo]-2-naphthol), ((E)-1-[(2-methoxyphenyl) diazenyl]-2-naphthol).

The coordination of the organic structure $C_{17}H_{14}N_2O_2$ with copper and palladium led to the following complexes: $C_{17}H_{13}ClPdN_2O_2$ Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl) diazenyl]naphthalen-2-olate}palladium(II) and $C_{17}H_{13}ClCuN_2O_2$ Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl) diazenyl]naphthalen-2-olate}copper (II).

The characterization of synthesized compounds was investigated using IR, NMR, and UV spectroscopic techniques, which allowed to determine the compounds structural properties and demonstrate the major tautomeric form, namely, the hydrazoquinone.

The structural characterization was carried out by X-ray diffraction on a single crystal. The radiocrystallographic data, processed by the WINGX software, showed that the dyes crystallize in different symmetries, monoclinic and orthorhombic, but with geometrical similarities: they correspond to the E configuration and are almost planer. The inter and intra molecular hydrogen bonds which ensure the stability of the crystalline edifice have been evidenced.

The crystal structures determination of the complexes showed that they are isostructural with a monoclinic symmetry and a square planar coordination mode. The complexation has not led to any change in the geometry of the dye structure, in view of the small variation in the angle between the benzene ring and the beta-naphthol.

Keywords: Primary amines, azodyes, diazotisation, copulation, copper complexes, palladium complexes, structural determination.

ملخص

الغرض من هذه الرسالة هو توصيف الأصباغ الجديدة والهياكل العضوية المشتقة المتكونة من النحاس والبلاديوم.

سمح تمييز اقتران من الأمينات الأولية الحصول على المواد الثلاث الجديدة:

((E)-1-(3-Formylphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl) diazen-1-yl)

((E)-1-[(2,5-dimethoxyphenyl) azo]-2-naphthol))

((E)-1-[(2-methoxyphenyl) diazenyl]-2-naphthol)).

بتنسيق $C_{17}H_{14}N_2O_2$ مع النحاس والبلاديوم، أدى إلى المركبات:

$C_{17}H_{13}ClPdN_2O_2$ Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate}palladium(II)
 $C_{17}H_{13}ClCuN_2O_2$ Chloro{(E)-1-[(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate}cuivre(II).

وقد تم توصيف المركبات بفضل تقنيات الأشعة تحت الحمراء الطيفي، الرنين المغناطيسي، الأشعة فوق البنفسجية، والتي مكنتنا من تطوير تركيبات و في الأغلبية كان الشكل المسيطر هو الشكل *hydrazoquinone*. وجرى توصيف الهيكله بالأشعة السينية على بلورة واحدة. وأظهرت بيانات المتحصل عليها بالأشعة، ومعالجتها بواسطة برنامج WinGX أن المواد التلوين تتبلور في أشكال مختلفة كمتعامد المحاور، ولكن مع التشابه الهندسي: وأنها تتوافق مع *E configuration* و هي دون تغيير تقريبا. وسلط الضوء على الصلات بين الهيدروجين الجزيئي التي تضمن استقرار التركيب البلوري.

يظهر تقرير لهياكل المركبات أنهم Isostructurale مع التماثل أحادي وطريقة تنسيق مربع.

عند الحصول على المركبات لم يطرأ أي تغيير في الشكل الهندسي للبنية التلوين نظرا لاختلاف ضئيل من الزاوية بين حلقة البنزين، و البيتا ناقثول

كلمات البحث: الأمينات الأولية، الأصباغ ، *diazotation*، *copulation*، مركبات النحاس ومركبات البلاديوم والتصميم الهيكلية.