

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

Université Mentouri Constantine. Faculté des Sciences
Département de Chimie

N° d'ordre : .../.../2005

Série : .../...../2005

MEMOIRE DE MAGISTER

Présentée pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Chimie

Option : CHIMIE FINE STRUCTURALE

THEME :

**Contribution à l'Etude de Substances
Tinctoriales : cas d'Azo-composés
Chromogènes.**

Par BENATHMANE Mustapha

Devant le Jury d'Examen :

Président : L. OUAHAB, Directeur de Recherche, Université de Rennes, (France).

Rapporteur : A. BOUCHOUL, Maître de Conférences, Université Constantine.

Examineurs :

S.E. BOUAOUD, Professeur, Université Mentouri Constantine.

A. CHIBANI, Professeur, Université Mentouri Constantine.

D.A. ROUAG, Maître de Conférences, Université Mentouri Constantine

Soutenu le 04 Juin 2005.



DEDICACES .

A *mes parents*

A *tous les membres de ma famille surtout mes neveux*

Ahmed et Yazid

A *tous mes Professeurs*

A *tous mes collègues*

et *amis.*

Avec toute mon affection et mon amour

Je leur dédie ce modeste travail



Remerciements.

*Ce travail intitulé « Contribution à l'étude de substances tinctoriales : cas d'azo-composés chromogènes » a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques de l'Université Mentouri de Constantine dirigé par Monsieur le **Professeur S.E. BOUAOUD**, avec la précieuse collaboration des Universités de Rennes et de Créteil (France).*

*Monsieur le Professeur **L.OUAHAB**, Directeur de Recherche au laboratoire LCSIM UMR 6511, CNRS, Rennes I (France) , me fait un grand honneur en acceptant de présider le Jury de cette Thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression sincère et permanente de mes vifs remerciements, ma profonde reconnaissance et l'expression distinguée de ma haute considération.*

*Monsieur Le Professeur **S.E. BOUAOUD**, me fait un honneur particulier d'avoir accepté de juger et d'examiner cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression profonde de ma haute considération, de ma constante reconnaissance et de mes sincères remerciements pour le suivi constant et fructueux qu'il a toujours manifesté à l'égard de tous les chercheurs de son Laboratoire en essayant sans cesse d'instaurer une atmosphère de travail agréable.*

*Le suivi permanent, sous la direction éclairée et fructueuse, de Monsieur le **Abdelkader BOUCHOUL** , Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, a permis à ce travail de se concrétiser grâce aux précieux conseils toujours encourageants, à l'entière disponibilité et à la facilité de consultation qu'il a toujours prodiguée, qu'il veuille bien trouver ici l'expression profonde de mon estime considérable et de mes sincères remerciements pour avoir accepté de diriger ce travail et d'être le Rapporteur.*

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

*Ma haute considération, ma profonde gratitude et mes remerciements les plus vifs et les plus distingués vont également à Monsieur **A. CHIBANI**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui m'honore considérablement de sa présence au Jury en qualité d'Examineur.*

*Je ne saurai oublier de remercier Monsieur **BENBOUDIAF Ali** pour son aide et d'exprimer cordialement à l'ensemble des collègues, des chercheurs du Laboratoire **LACMOM** et du Personnel du **Département de Chimie** de l'Université Mentouri de Constantine ma haute et sincère gratitude pour leur soutien moral et leur constante sympathie.*

SOMMAIRE.

Préambule

Chapitre I : Généralités sur les structures moléculaires tinctoriales.

Azo-composés.

I.1 Généralités	6
1. Aperçu historique sur les colorants.....	7
2. Nature des principaux colorants.....	8
3. Généralités sur la couleur.....	9
4. Lien entre la structure moléculaire et la couleur.....	12
5. Classification des colorants selon leur mode d'action.....	15
6. Principaux colorants.....	19
7. Applications industrielles.....	24
I.2 Azo-composés	28
1. Les colorants azoïques.....	29
2. La fonction diazoïque.....	29
3. Diazotation.....	30
4. stabilité des sels de diazomiums.....	33
5. Réactivité d'aryldiazonium.....	33
6. Copulation diazoïque.....	35
7. Composants de copulation.....	36
8. Autre méthodes de formation des composés azoïques.....	42
9. Les principales familles de colorants azoïques.....	43
9.1. Colorants monoazoïques.....	43
9.2. Colorants disazoïque.....	45
9.3. Colorants trisazoïques.....	50
9.4. Colorants polyazoïque.....	52
10. Structure et réactivité des azoïques.....	52
11. Principales propriétés.....	54

Chapitre II : Etude expérimentale : synthèse et caractérisation	59
Spectrométrie d'Azo-composés	
I.1. Synthèse de quelques colorants azoïques.....	60
1. Introduction.....	60
2. Matériel.....	60
3. Synthèse des colorants.....	61
II.2. Analyse spectroscopique.....	70
1. Généralités sur les méthodes spectroscopiques.....	70
2. Analyse et interprétation des spectres des composés préparés.....	72
Chapitre III : Etude Solvatochromique	77
III.1. Généralité.....	78
1.1. Loi de l'absorption.....	78
1.2. Les bandes d'absorption.....	79
1.3. Effets dus aux solvants.....	81
1.4. Principales classes de solvants.....	83
III.2. Etude solvatochromique de l'équilibre azo-quinonehydrazone.....	84
Chapitre IV : Etude Cristallographique	101
IV.1. Introduction.....	102
IV.2. Etude cristallographique du composé C₁₆H₁₂N₂O.....	105
IV.3. Etude comparative.....	122
Bibliographie.....	127
Annexe 1.....	130
Annexe 2 : Principaux spectres.....	136

PREAMBULE

Depuis déjà plus d'un siècle environ, plusieurs dizaines de milliers de publications scientifiques et de brevets ont été consacrés à la chimie et aux applications de substances tinctoriales et de leurs dérivés.

Aussi dans le cadre de ce manuscrit, il serait ambitieux et vain de vouloir dresser un aperçu complet des bases expérimentales et théoriques multiples d'un domaine aussi vaste, aussi ancien, aussi varié et aussi difficile et complexe à traiter dans son ensemble.

Ainsi, nous nous contenterons tout simplement de présenter dans ce chapitre de « généralités » une modeste vue d'ensemble sur les substances organiques chromogènes en insistant particulièrement sur les azo-composés qui constituent la partie essentielle de notre travail tout en essayant de mettre en relief les relations entre la couleur et les états électroniques des molécules puis de juxtaposer conjointement de manière succincte une classification simplifiée des principales molécules organiques tinctoriales.

On s'intéressera particulièrement aux structures renfermant le chromophore $-N=N-$ sur lesquelles ont porté nos essais de synthèse, nos études analytiques de caractérisation spectrométriques ainsi qu'un essai de résolution structurale par diffraction RX.



Chapitre I.

**GENERALITES SUR LES STRUCTURES
MOLECULAIRES TINCTORIALES.
AZO-COMPOSES.**

I.1 GENERALITES

1. APERÇU HISTORIQUE SUR LES COLORANTS.

Les colorants sont apparus il y a plus de 4000 ans afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple à partir de fruits, de mûres, de fleurs, de racines et bien d'autres. Une des premières teintures qui fut utilisée est réalisée par l'indigo. Curieusement, elle est encore utilisée de nos jours pour teindre le « blue-jeans ». Une découverte importante est survenue en **1856**, alors qu'un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant. Le colorant qu'il synthétisa devint célèbre sous l'appellation de mauve. Aujourd'hui plus de 5000 colorants synthétiques sont disponibles donnant ainsi naissance à une industrie mondiale représentant plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance [1].

Quelques dates importantes

- Egypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.
- Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.
- 16ème siècle : utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale)
- 19ème siècle : les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement.
- 1834 : F.F. Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille. (l'aniline est à la base de la fabrication de certains colorants).
- 1856 : W.H. Perkin synthétise la mauvéine et construit la 1ère grande usine de colorants synthétiques.
- 1862 : P. Griess synthétise les 1ers colorants azotés. (par diazotation)
- 1869 : synthèse de l'alizarine(colorant rouge) par G. Graebe et G. Liebermann.
- 1876 : H.Karo obtient le 1er brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène).
- 1878 : Synthèse totale de l'indigo par A. De Bayer.

2. NATURE DES PRINCIPAUX COLORANTS.

Il existe deux grandes classes de colorants, soit les naturels et les synthétiques. En général de nature organique, les colorants ont la propriété de colorer de façon durable la matière sur laquelle ils sont appliqués, et ce, dans certaines conditions. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion.

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

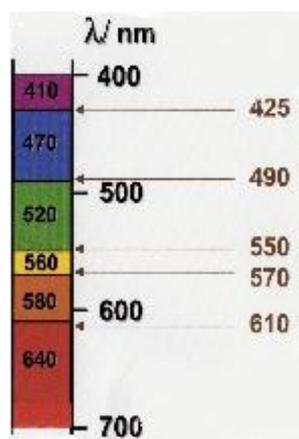
Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. À partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs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

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et / ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant.

Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé ; l'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux [1].

3.GENERALITES SUR LA COULEUR.

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



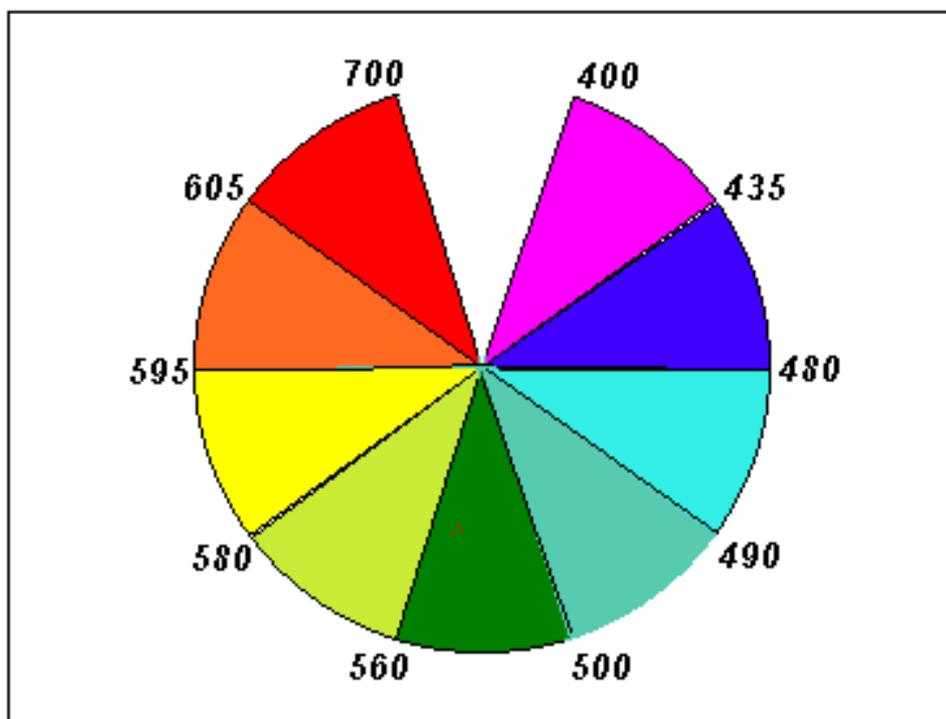
- de 400 à 425 nm violet
- de 425 à 490 nm bleu
- de 490 à 550 nm vert
- de 550 à 570 nm jaune
- de 610 à 800 nm rouge

Il existe cependant des ondes invisibles à l'œil humain. Les ultraviolets ont une longueur d'onde inférieure à 400 nm , les infrarouges a une longueur d'onde supérieure à 800 nm .

La lumière blanche est composée d'ondes lumineuses dont λ est compris dans l'intervalle 400 - 800 nm. Lorsque le rayon atteint un corps (exemple: colorant alimentaire) , il peut se passer plusieurs phénomènes :

- si toutes les ondes lumineuses sont absorbées par le corps , celui-ci nous apparaît noir.
- si elles sont réfléchies, le corps est blanc.
- lorsque la lumière est partiellement absorbée indépendamment de la longueur d'onde, le corps est gris.
- lorsque le corps absorbe dans une certaine longueur d'onde, le corps est coloré.

La couleur du corps sera la couleur complémentaire à celle correspondant à la longueur d'onde absorbée : le violet est complémentaire au jaune, le bleu à l'orange et le vert au rouge et inversement [2].

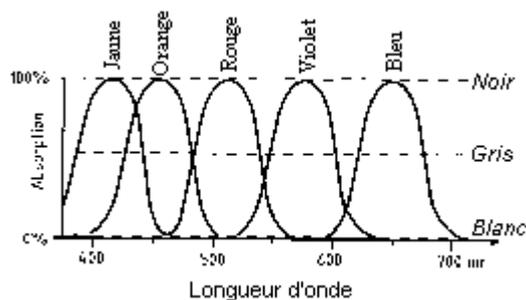


Longueurs d'onde en nm et cercle des couleurs

Couleur absorbée et perçue en fonction de λ en nm

λ absorbée (en nm)	Couleur perçue	Couleur absorbée
400-435	Jaune-vert	Violet
435-480	Jaune	Bleu
480-490	Orange	Vert bleu
490-500	Rouge	Bleu-vert
500-560	Pourpre	Vert
560-580	Violet	Jaune-vert
580-595	Bleu	Jaune
595-605	Vert-bleu	Orange
605-750	Bleu-vert	Rouge

Le noir, le blanc et le gris sont conventionnellement dénommés couleurs achromatiques. Toutes les autres nuances de couleurs sont dites chromatiques.



----- Produits *achromatiques*

————— Corps *chromatiques*

Absorption et chromatisme.

RAPPELS SUR LES COULEURS.

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

* Synthèse additive.

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

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

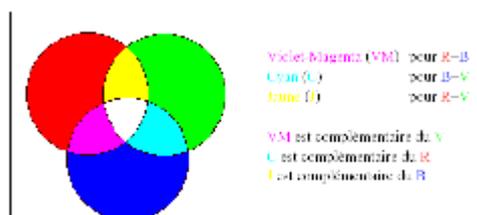
Ainsi :

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

* Synthèse soustractive.

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

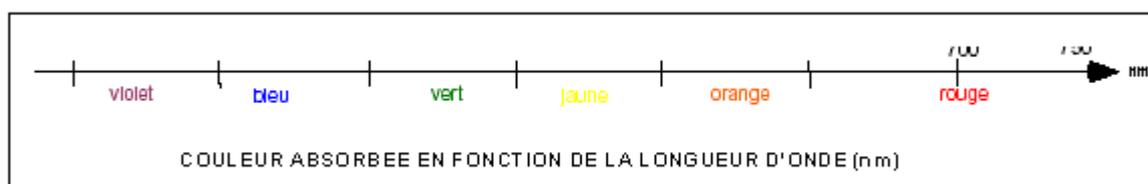
Par exemple si un colorant est violet (permanganate ou vapeurs d'iode), il transmet le Violet (c'est à dire B+R) ce qui signifie qu'il absorbe les longueurs d'onde de la couleur complémentaire qui est le Vert.



Synthèse additive.



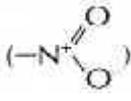
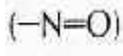
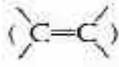
Synthèse soustractive.



4. LIEN ENTRE LA STRUCTURE MOLECULAIRE ET LA COULEUR.

Nous avons vu que la couleur est due aux ondes lumineuses projetées par les sources de lumière, nous allons voir maintenant comment un colorant peut absorber ses ondes pour donner une couleur. Pour cela, nous allons examiner la nature de leur structure moléculaire.

C'est le chimiste allemand Witt qui a introduit la théorie du pouvoir colorant. En faisant réagir des composés colorés avec de l'hydrogène, on constate une décoloration du composé. Witt en a déduit que toute molécule colorée renferme des groupes d'atomes insaturés, c'est à dire qu'ils possèdent une ou plusieurs doubles liaisons (l'hydrogénation n'ayant lieu que dans les zones présentant des liaisons multiples). Ces groupes d'atomes responsables de la couleur des colorants sont appelés groupes chromophores. Ces groupes chromophores peuvent

renfermer des groupes azoïques ($-N=N-$) , nitrés  , nitrosés  ,
 carbonylés  , fonctions alcènes  , etc....

Ces doubles liaisons doivent être nombreuses et conjuguées pour que le corps soit coloré.

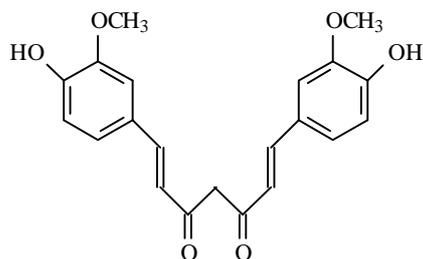
Les molécules ne possédant que des groupes chromophores sont appelés des chromogènes. Bien que colorés, les chromogènes ne sont pas des colorants, pour en devenir , ils doivent posséder des groupes salifiables (c'est à dire des groupes susceptibles de se transformer en sel) . Ces groupes appelés groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les supports et peuvent modifier la couleur du colorant mère . Les groupes auxochromes peuvent être acides (**COOH, SO₃H, OH...**) ou basiques (**NH₂, NHR, NR₂...**) [3].

On peut classer les colorants en fonction de la nature de leur groupe chromophore, on distingue ainsi plusieurs familles de colorants[4] :

- **les nitrosés** sont synthétisés par action de l'acide nitreux HNO_2 sur les phénols.
- **les nitrés** sont formés par l'action de l'acide nitrique HNO_3 sur les phénols . Ils sont de couleur jaune ou orange
- **les stilbéniques** sont des dérivés du stilbène (1,2-diphényléthylène) , ils sont également jaunes ou orangés
- **les azoïques** constituent la plus importante famille des colorants de synthèse. Ils possèdent le groupe azoïque et forment une gamme étendue de nuances tinctoriales (jaune, bleu , vert et noir).
- **les quinoléiniques** possèdent le noyau de la quinoléine et développent une couleur jaune.
- **les indophénoliques** sont également une structure quinoïde , ils résultent de l'oxydation de paradiamines et d'une amine primaire. Ils présentent une coloration très dense.
- **les thiaziniques** sont fabriqués par oxydation de diamines aromatiques en présence de H_2S , ils vont du jaune au rouge[5].
- etc...

Exemples de quelques molécules de colorants .

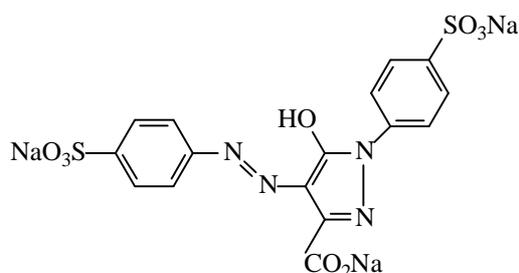
* La **Curcumine** est le colorant de la poudre de curry :



Groupes chromophores : groupes carbonylés, fonctions alcènes et cycles benzéniques : famille des stilbéniques.

Groupes auxochromes : groupes hydroxyles OH.

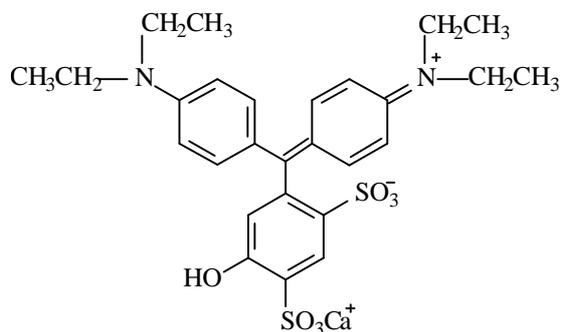
* La **Tartrazine** est le colorant artificiel de pâtisserie jaune :



Groupes chromophores : groupe azoïque et cycles benzéniques : famille des azoïques.

Groupes auxochromes : groupe hydroxyle et fonctions amines.

* Le **Bleu patenté V** est le colorant artificiel pâtissier bleu :



Groupes chromophores : cycles benzéniques et noyau quinoïde : famille des indophénoliques.

Groupes auxochromes : groupe hydroxyles et fonctions amines.

5. CLASSIFICATION DES COLORANTS SELON LEUR MODE D'ACTION .

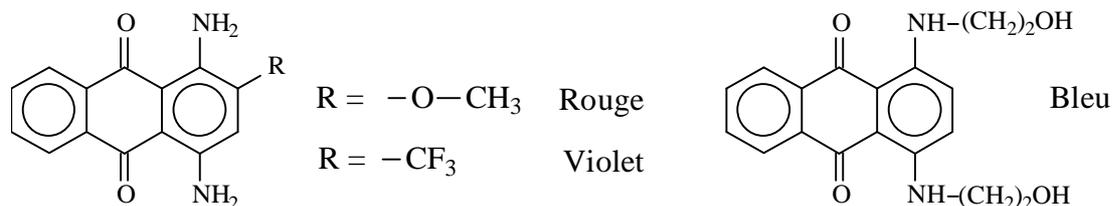
5.1. Colorants à complexe métallique.

Ces colorants peuvent être retenus sur les fibres en présence de mordants (sels métalliques). Ils sont essentiellement à base de chrome, cuivre, cobalt, nickel.
Utilisation : coloration du coton, de la laine, du polyamide, du cuir [6].

5.2. Colorants dispersés (ou plastosolubles).

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile ...) [7].

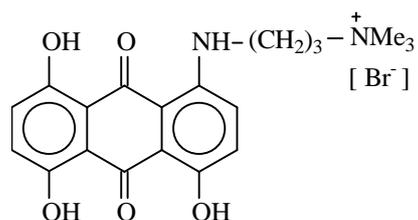
Exemple :



5.3. Colorants basiques (ou cationiques).

Ils contiennent des ions positifs à l'état libre, donc sont solubles dans l'eau.
Utilisation : coloration du papier, du cuir, fibres de polyester...[7].

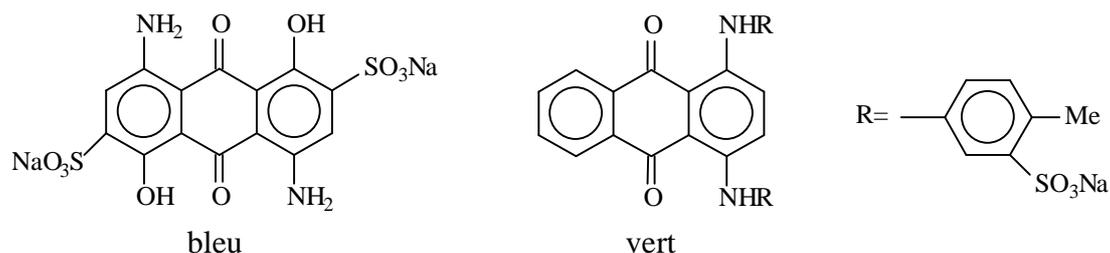
Un exemple de cette famille, utilisé pour teindre les fibres polyacryliques en bleu verdâtre est le colorant suivant :



5.4. Colorants acides (ou anioniques).

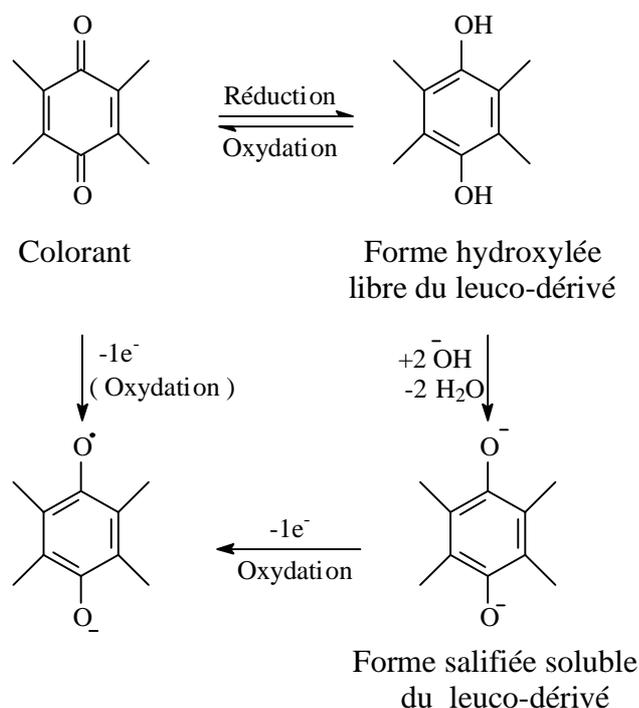
Leurs molécules possèdent plusieurs groupements acides qui permettent d'obtenir des sels de sodium [7].

Utilisation : coloration et impression de la laine, les polyamides, la soie, le papier, le cuir. Nous pouvons citer les colorants bleu et vert teignant la laine en nuances très solides à la lumière.

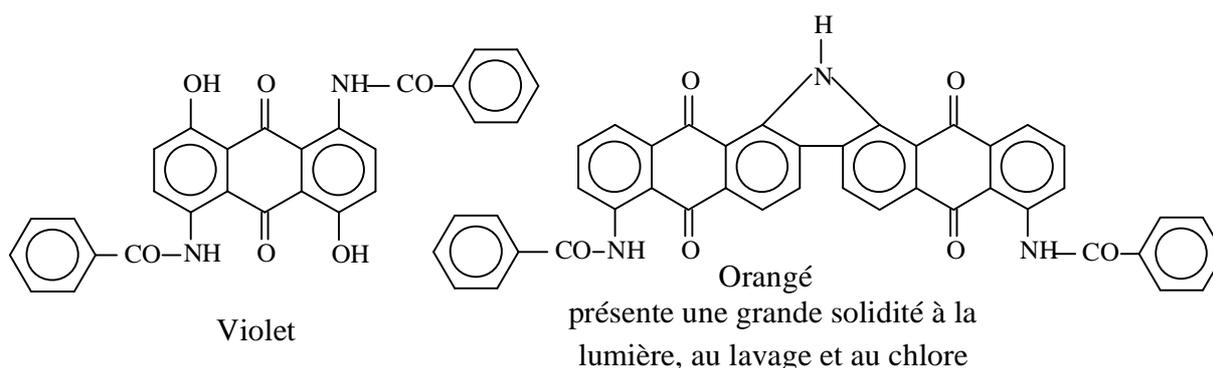


5.5. Colorants dits de cuve.

Initialement insolubles dans l'eau, ils sont rendus solubles après réaction de réduction. Le produit de cette réduction s'appelle **leuco-dérivé**. Il se fixe alors sur les fibres, mais lorsque celles-ci sont ensuite exposées à l'oxygène de l'air, ou tout autre oxydant, il devient insoluble dans l'eau ; ce qui permet donc d'obtenir des couleurs qui résistent à l'eau [7].



On peut citer les deux exemples suivants :



5.6. Colorants directs.

Sous l'action de groupes auxochromes les colorants deviennent légèrement acides ou basiques . Ils peuvent alors se fixer directement aux fibres qui possèdent des groupes respectivement basiques et acides . C'est le cas des fibres telles que la laine , la soie , la cellulose.

5.7. Colorants réactifs.

Ils contiennent des groupes pouvant réagir avec des groupes spécifiques de certaines fibres (groupement hydroxyle $-OH$, amino , et mercapto $-S-H$). Ils sont solubles dans l'eau.

Utilisation : coton , laine , soie , polyamides.

La constitution schématique des colorants réactifs peut être représentée par la formule générale suivante[8] :



S : représente un ou plusieurs groupes solubilisants , $-SO_3Na$, $-COONa$, selon que l'on désire conférer à la molécule l'hydrosolubilité ou la plastosolubilité , on maintient ou on évite la présence de ces groupes.

C : est le responsable de la couleur. Il appartient essentiellement aux série azoïque , métallisée ou non , anthraquinonique et phtalocyanine ; les azoïques et les phénylazopyrazoloniques pour les colorants jaunes , les monoazoïque dérivés de l'acide J et de l'acide H pour les

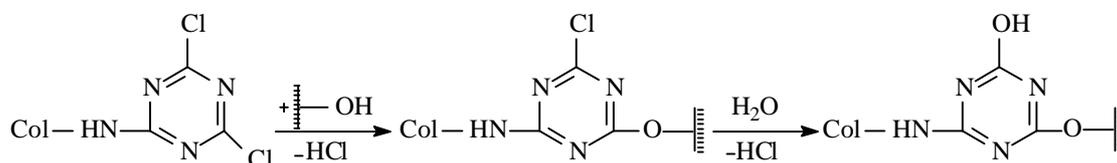
orangés et les rouges, les dérivés de l'amino-1-anilino-4 anthraquinone pour les bleus, les phtalocyanines de cuivre et de nickel pour les bleus, turquoise et les verts, les complexes de cuivre, de chrome et de cobalt de la série azoïque pour les violets, bleus, bruns, gris et noirs.

s : constitue le support du groupe réactif, il détermine la stabilité et la réactivité du colorant.

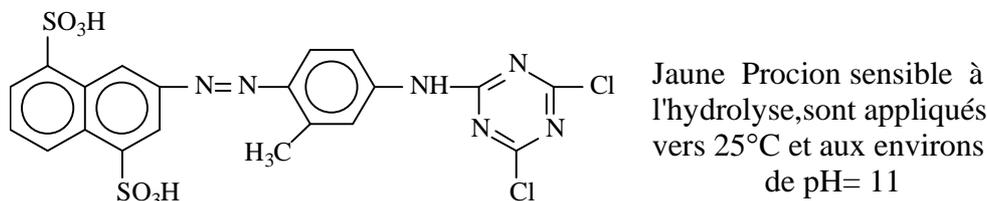
R : est un groupe réagissant par addition, mais le plus souvent détachable par un processus de substitution ou par une β - ou γ -élimination.

On présente ici quelques exemples :

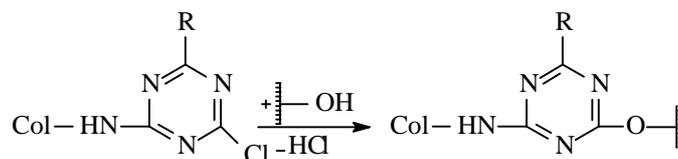
- Exemple 1 :



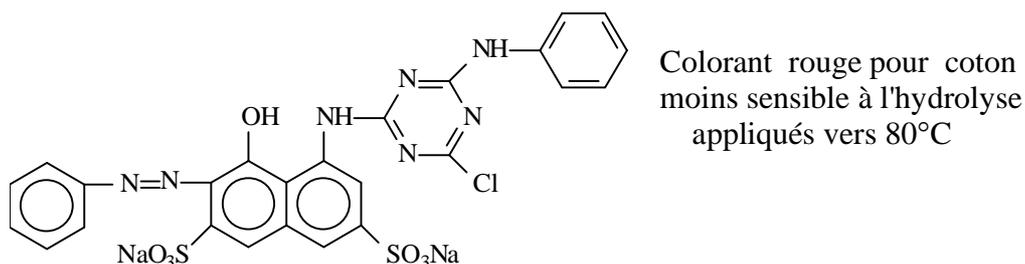
Comme :

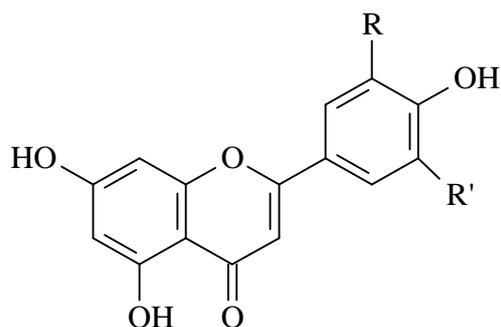


- Exemple 2 :



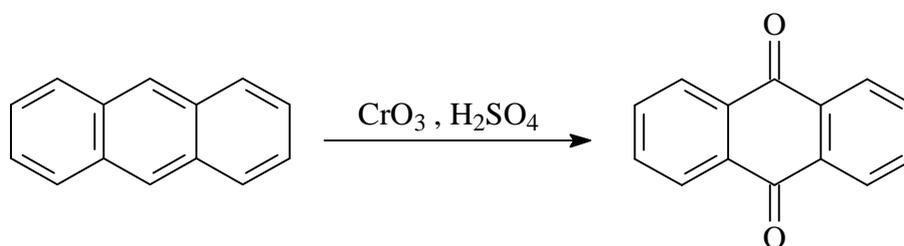
Comme :





6.2. Colorants anthraquinoniques.

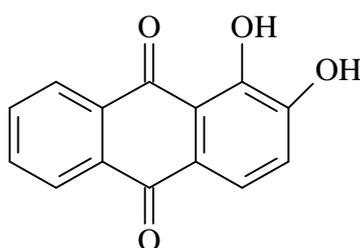
Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $>C=O$. On les obtient par la substitution de l'atome d'hydrogène H par des groupements hydroxyles et amino [9].



Anthracène

Anthraquinone

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



Rouge alizarine

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

On obtient par exemple le rouge d'alizarine à partir des racines de la garance, plante herbacée des zones chaudes (ses racines pulvérisées peuvent d'ailleurs aider à l'élimination des calculs rénaux).



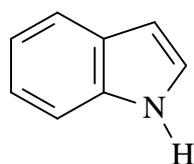
Garance

6.3. Caroténoïdes.

Ils concernent les teintes jaunes et rouges et sont constitués de polyterpènes . Parmi eux le β -carotène ($C_{40}H_{56}$) forme avec ses isomères la provitamine A et se trouve dans les carottes, l'huile de palme , les graines de citrouille , la luzerne , les orties et les brocolis . Cette provitamine est obtenue à partir de ces plantes sèches par l'éther ou le trichloroéthylène.

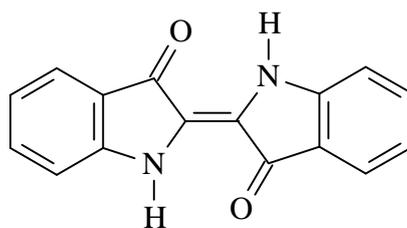
6.4. Colorants indigoïdes.

Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique azoté) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo [10].



Indole

La couleur indigo (bleu) était obtenue par fermentation en tonneau des plants d'indigotiers en fleurs pendant une durée de 15 heures . Le liquide obtenu s'écoulait jaune et lorsqu'on le frappait il produisait des flocons bleus indigo bruts . L'indigo artificiel a été synthétisé la première fois en 1897.



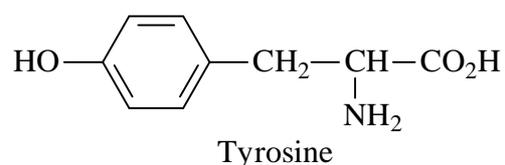
Indigo (bleu)

Un autre colorant indigoïde (de même substance) est le pourpre antique dont le principe actif est contenu dans une glande du mollusque Murex (il faut 9000 glandes pour 1g de pourpre, ce qui en faisait une couleur destinée aux riches). Mais depuis sa synthèse en 1909 le pourpre est maintenant un produit économiquement banal.

*Murex*

6.5. Mélanines.

Ces sont des pigments naturels bruns et noirs, résistants, dont la structure de base est la tyrosine :



On les trouve dans les cheveux , la peau , les yeux des mammifères et dans les plantes.

Ils sont insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la teinture des cheveux et des fourrures.

6.6. Pigments tétrapyroliques.

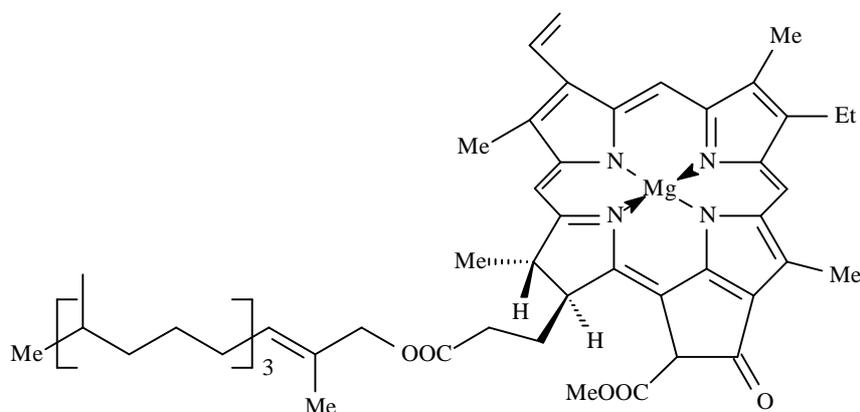
Ils forment souvent des complexes métalliques ; ils sont composés de 4 cycles pyrroliques:



Pyrrole

Ils remplissent des fonctions physiologiques importantes chez les animaux, les plantes et les micro-organismes. Les plus importants sont la bilirubine, la chlorophylle ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ si type A, ou $C_{55}H_{70}O_6Mg$ si type B, qui sont des complexes métalliques ; la chlorophylle naturelle est un mélange de type A et de type B) et l'hémoglobine.

On les trouve dans les coquilles d'œufs, les plumes, les os, l'urine, les levures et les feuilles vertes.



Chlorophylle A ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$)

6.7. Les colorants azoïques.

Ils sont synthétisés par diazotation (ou copulation diazoïque) .

On voit que les colorants naturels sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits), mais aussi dans les micro-organismes et le

corps des animaux. On les y trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines. Ex.: garance, cochenille, indigo, pourpre, ...

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants naturels a beaucoup diminué. On ne les utilise plus, dans l'industrie textile, du cuir et du papier, que pour des traitements spéciaux. Ils restent en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques.

Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptés à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché.

Les principaux pays producteurs de colorants sont les U.S.A, l'Allemagne, la Grande-Bretagne, la France.

7. APPLICATIONS INDUSTRIELLES.

Les colorants ont beaucoup d'applications industrielles. On les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile, le papier, le cuir, les semences, le ciment, les enduits (plâtre, colle, ciment), le bois, les fleurs séchées. On les utilise également dans l'industrie alimentaire. Leur emploi est soumis à une législation et un contrôle de qualité strict.

Les textes législatifs réglementant et fixant la liste des colorants autorisés que peuvent contenir les produits alimentaires, cosmétiques, industriels... sont publiés dans le J.O. de chaque pays.

Les principaux colorants et pigments (énumérés selon leur codification) destinés à la coloration des produits cosmétiques par exemple sont rassemblés dans le tableau suivant :

Liste des colorants et produits agréés pour cosmétiques.

DENOMINATION INCI (CI)	COLOR INDEX	COLORATION	CHAMPS D'APPLICATION			
			1	2	3	4
10006	P.G.8	Vert				X
10020	A.G.1	Vert			X	
10316	A.Y.1	Jaune		X		
11680	P.Y.1	Jaune			X	
11710	P.Y.3	Jaune			X	
11725	P.O.1	Orange				X
12010	SV.R.3	Rouge			X	
12085	P.R.4	Rouge	X			
12120	P.R.3	Rouge				X
12150	SV.R.1	Rouge	X			
12370	P.R.112	Rouge				X
12420	P.R.7	Rouge				X
12480	P.BR.1	Brun				X
12490	P.R.5	Rouge	X			
12700	SV.Y.16	Jaune				X
15510	A.O.7	Orange		X		
15525	P.R.68	Rouge	X			
15580	P.R.51	Rouge	X			
15580 (Ca)	P.R.57 :1	Rouge	X			
15620	A.R.88	Rouge				
15985	F.Y.3	Jaune	X			
DENOMINATION INCI (CI)	COLOR INDEX	COLORATION	CHAMPS D'APPLICATION			
			1	2	3	4
16255	F.R.7	Rouge	X			
18050	A.R.1	Rouge			X	
18690	A.Y.121	Jaune				X
18690	SV.Y.21	Jaune				X
18820	A.Y.11	Jaune				X
18965	A.Y.17	Jaune	X			
19140	F.Y.4	Jaune	X			
20040	P.Y.16	Jaune				X
20470	A.BK.1	Noir				X

21100	P.Y.13	Jaune				X
21180	P.Y.83	Jaune			X	
21230	SV.Y.29	Jaune			X	
24790	A.R.163	Rouge				X
26100	SV.R.23	Rouge			X	
27290	A.R.73	Rouge	X			
28440	F.BK.1	Noir	X			
40215	D.O.34	Orange				X
40215	D.O.39	Orange				X
40215	D.O.46	Orange				X
40215	D.O.60	Orange				X
42045	A.BL.1	Bleu			X	
42080	A.BL.7	Bleu				X
42090	A.BL.9	Bleu	X			
42100	A.G.9	Vert				X
42170	A.G.22	Vert				X
42510	B.V.14	Violet			X	
42520	B.V.2	Violet				X
44090	F.G.4	Vert	X			
44045	B.BL.26	Bleu			X	
45100	A.R.52	Rouge				X
45190	A.V.9	Violet				X
45350	A.Y.73	Jaune	X			
45380	A.R.87	Rouge	X			
45410	A.R.92	Rouge	X			
47000	SV.Y.33	Jaune			X	
50325	A.V.50	Violet				X
50420	A.BK.2	Noir			X	
51319	P.V.23	Violet				X
60725	SV.V.13	Violet	X			
60730	A.V.43	Violet			X	
61565	SV.G.3	Vert	X			
61570	A.G.25	Vert	X			
61585	A.BL.80	Bleu				X
62045	A.BL.62	Bleu				X
69800	F.BL.4	Bleu	X			
69825	V.BL.6	Bleu	X			
71105	V.O.7	Orange			X	

71105	P.O.43	Orange			X	
73000	V.BL.1	Bleu	X			
73360	V.R.1	Rouge	X			
73385	V.V.2	Violet	X			
74100	P.BL.16	Bleu				X
74160	P.BL.15	Bleu	X			
74180	D.BL.86	Bleu				X
74260	P.G.7	Vert		X		
77007	P.BL.29	Bleu	X			
77015	P.R.101	Rouge	X			
77266	P.BK.7	Noir	X			
77510	P.BL.27	Noir	X			
77745	Phosphate de manganèse	Rouge	X			
77947	P.W.4	Blanche	X			
Acide red 195	A.R.195	Rouge			X	

LEGENDE. Champs d'applications.

Colonne 1 : Colorants admis pour tous produits cosmétiques.

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

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

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

NB : Certains produits sont soumis à des limitations ou des exigences relatives à leurs compositions ou doses emploi. Il conviendra donc de s'assurer auprès de leurs fournisseurs de leurs spécificités car cette information ne figure pas dans le tableau ci-dessous.



I.2 AZO-COMPOSES

1. LES COLORANTS AZOÏQUES.

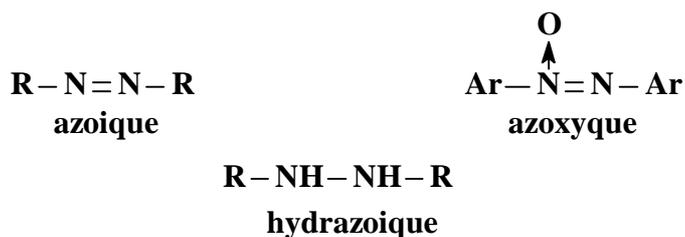
Ils constituent la classe de composés sur laquelle à porté notre travail. En effet le terme « azoïque » désigne la double liaison $-N=N-$ dans la structure moléculaire d'un colorant, cette structure rentre dans la composition de plus de 50% des colorants utilisés dans le monde[11].

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

- Mono-azoïques: une seule liaison azo
- dis-azoïques: deux liaisons (à ne pas confondre avec les diazoïques)
- Poly-azoïques: trois et plus.

Pour tous les azoïques, de part et d'autre du groupe chromophore ($-N=N-$) sont fixés des groupements alkyles ou bien aryles que l'on trouve dans les hydrocarbures. Le nom du composé azoïque est donc composé du préfixe azo suivi du nom de cet hydrocarbure. Si les groupements extrêmes alkyles ou aryles sont différents on nomme d'abord celui qui possède le plus grand nombre de constituants.

Si l'oxygène est à une extrémité du groupe azo on a un groupement azoxyque, si l'hydrogène est lié au groupe azo on a un hydrazoïques [12].



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

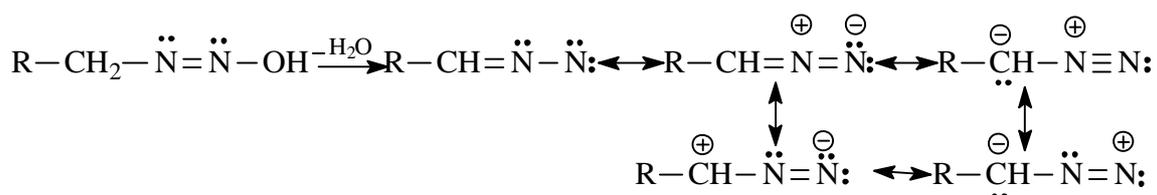
2. LA FONCTION DIAZOÏQUE.

Les composés diazoïques contient un groupe N_2 lié à un seul groupement hydrocarboné. Ils possède non seulement une importance très inégale dans les séries aliphatiques et

aromatiques mais ne répondent pas entièrement au même type de structure dans les deux cas.
En effet :

-En série aliphatique :

Les diazoïques hydroxyles en raison de leur instabilité n'existent pas car ils subissent immédiatement une déshydratation :



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



-En série aromatique :

Ils sont préparés en solution et généralement non isolés, ils servent dans la fabrication d'un groupe particulier de matières colorantes[12].

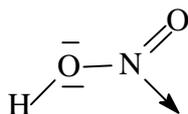
3. DIAZOTATION.

La diazotation correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines pour former les sel de diazonium. Les sels d'aryldiazonium sont généralement préparés par réaction d'une aniline avec de l'acide nitreux, qui est généré (in situ) à partir d'un nitrite minéral [13].

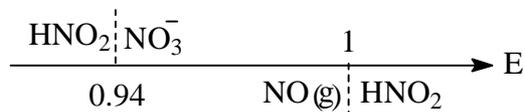
Contrairement aux ions alkyldiazonium, qui se décomposent rapidement en azote moléculaire et en carbocation, les ions aryldiazonium sont assez stables pour exister en solution à température ambiante et même au dessus. Ils peuvent être isolés sous forme de sels avec des anion non-nucléophiles comme le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

-L'ion nitrosonium:

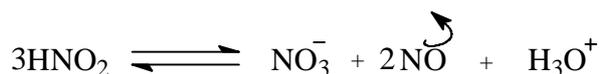
L'acide nitreux HNO_2 dont la structure de Lewis est se présente sous une forme coudée avec un angle voisin de 120° [14].



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

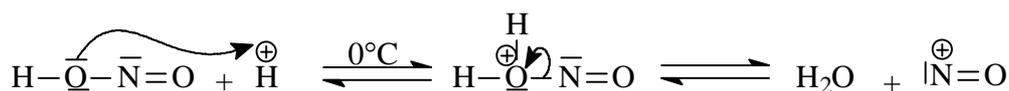


Il se dismuté selon :



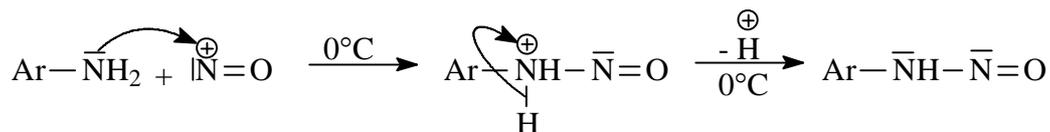
Ainsi pour le préparer (in situ), on utilise un acide fort HCl ou H₂SO₄ et un nitrite NaNO₂ (le nitrite de sodium) en solution aqueuse à une température de 0°C.

Le milieu acide favorise la protonation et l'apparition de l'électrophile NO⁺.

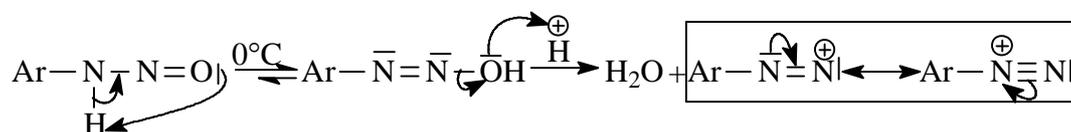


* Dans les amines aromatiques l'ion nitrosonium réagit sur le site nucléophile aminé du substrat et non sur le noyau aromatique, car ce dernier exige la présence d'un électrophile puissant, ce qui n'est pas le cas de NO⁺, électrophile faible qui ne réagit pratiquement pas sur Ar-H.

L'attaque électrophile de NO⁺ conduit à la N-nitrosoaniline :

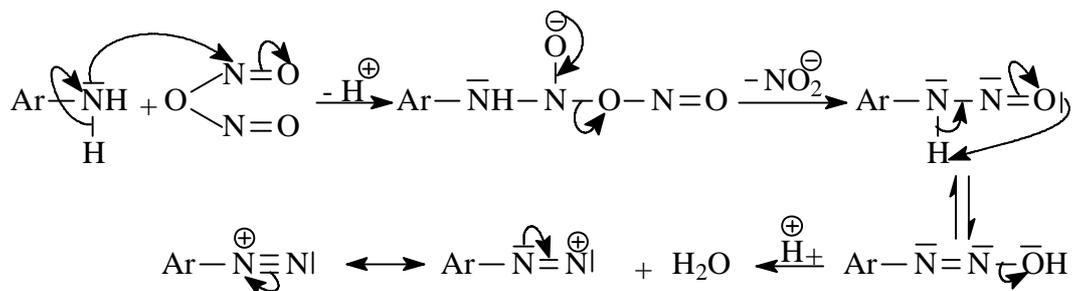


Une tautomérie se produit alors par réarrangement interne acido-basique :

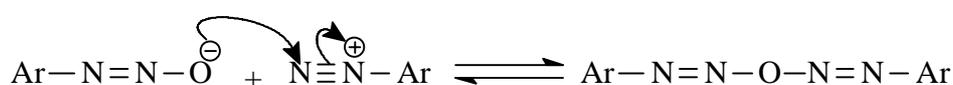
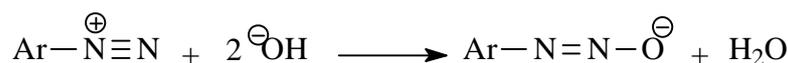


* En milieu faiblement acide, on obtient le véritable agent nitroso N₂O₃ (sous forme anhydride) selon la réaction :

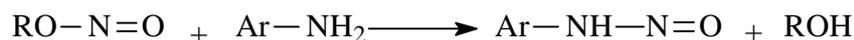




* En solution alcaline les ions diazonium sont transformés en anions diazoates, qui sont en équilibre avec des diazoxydes[15].



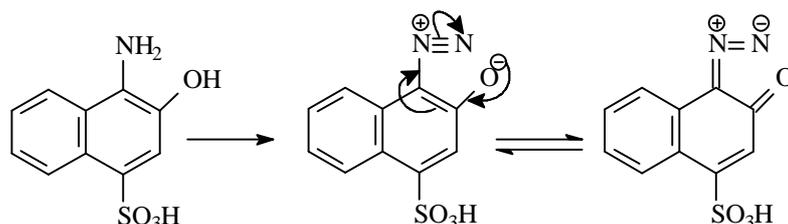
* En plus des techniques classiques de diazotation en solution aqueuse, l'ion diazonium peut être formé en solvant organique par réaction avec les nitrites d'alkyle.



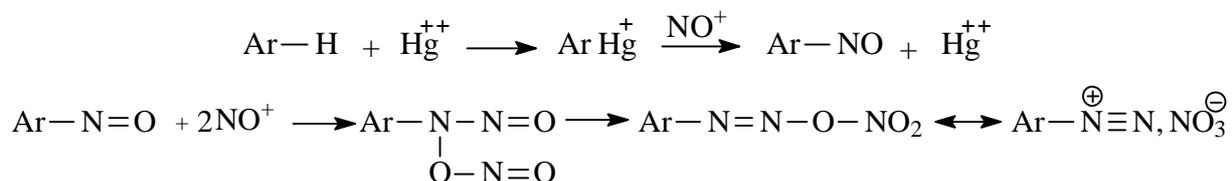
* La facilité de diazotation des amines aromatiques est fonction de leur basicité qui dépend, elle même, de la nature et de la position des substituants présents sur le noyau. Les amines très basiques, porteuses de substituants électrodonneurs sont facilement attaquées par les agents de diazotation,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

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

Dans le cas de certains aminophénols très sensibles à l'action oxydante de l'acide nitreux, on doit recourir quelquefois à des techniques spéciales. Ainsi, l' amino-1-hydroxy-2-sulfo-4-naphtalène, intermédiaire important, est diazoté en absence d'acide minérale, en solution aqueuse vers 20°C, par le nitrite de sodium sous forte agitation[16].



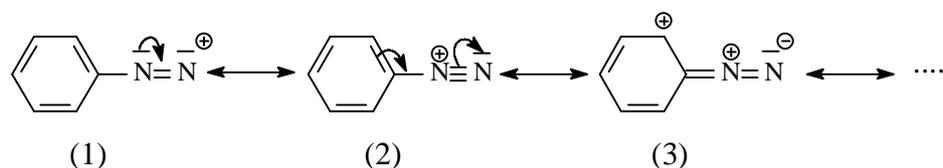
* On peut diazoter aussi certains composés aromatiques autres que les amines primaires par action d'acide nitreux en milieu sulfurique en présence de sels mercuriques comme catalyseur, le mécanisme proposé correspond au schéma suivant[17].



4. STABILITE DES SELS DE DIAZONIUMS.

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

On prend comme exemple le cation phényle diazonium, on a les mésomères suivants [14]:



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

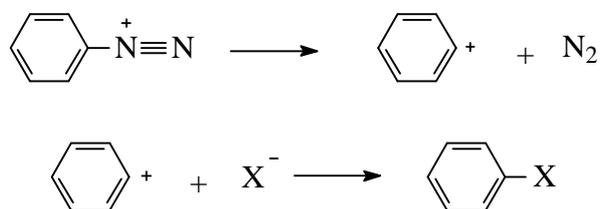
L'ions diazonium aromatique Ar-N_2^+ (sels d'aryldiazonium) constituent des électrophiles faibles car la charge (+) est délocalisée, ils n'entrent donc en réaction $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ qu'avec les aromatiques plus fortement activés (couplage azo). Dans d'autres réactions, le cation diazonium perd plutôt de l'azote.

5. REACTIVITE D'ARYLDIAZONIUM.

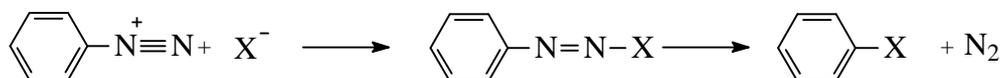
Réaction avec départ d'azote :

La grande efficacité des ions aryldiazonium en tant qu'intermédiaires de synthèse provient de la qualité de N_2 comme un excellent groupe sortant. Il y a au moins trois mécanismes pour cette substitution.

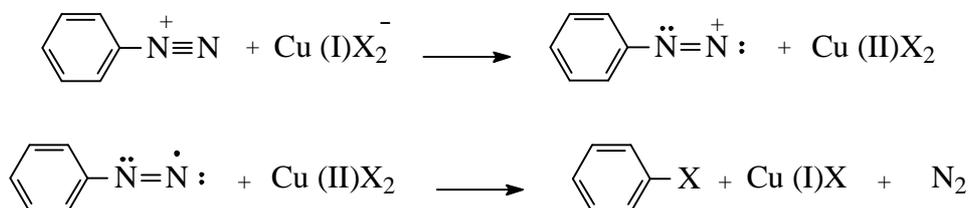
* L'un implique une décomposition unimoléculaire de l'ion, suivie de la capture du cation aryle formé par un nucléophile. Le cation phényle est très instable et en conséquence très peu sélectif [18]. Soit le solvant, soit un anion agit comme nucléophile.



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



* Le troisième mécanisme est un processus de transfert d'électron. Ce mécanisme est particulièrement vraisemblable dans les réactions où les sels de cuivre sont employés comme catalyseurs[19].



Les exemples types de ces trois mécanismes sont respectivement:

- a- L'hydrolyse des sels de diazonium en phénols[20].
- b- La réaction avec les ions azotures pour former des azotures d'aryle[21].
- c- La réaction avec les halogénures cuivreux pour donner des chlorures ou des bromures d'aryle[22].

Réaction maintenant l'azote:

Les plus importantes parmi les réactions qui conservent les deux atomes d'azote dans la molécule sont les copulations. Elles consistent à éliminer l'anion avec un hydrogène

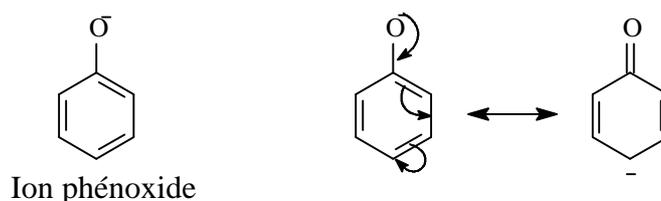
du réactif et souder le reste sur le groupement N_2 . Les principaux de ces réactifs sont les amines benzéniques primaires et secondaires, ainsi que les phénols[12].

6. Copulation diazoïque.

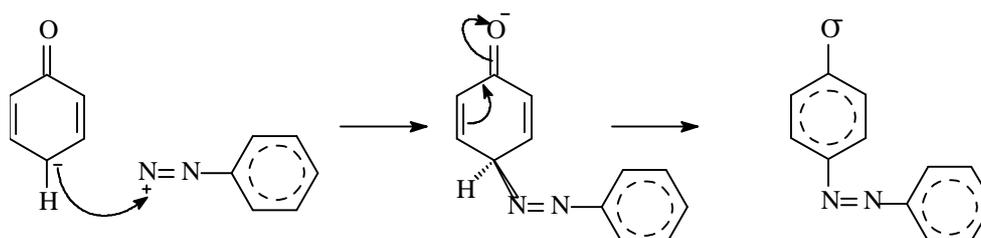
La copulation diazoïque peut être considérée comme une substitution électrophile par un cation diazonium. Il s'ensuit que les positions où le couplage se produirait sont celles où il y a une densité accrue d'électrons, généralement sur les atomes de carbone dans les systèmes aromatiques ou les systèmes hétérocycliques aromatiques, et, dans certains cas, sur des atomes de carbone actifs d'une chaîne aliphatique comme dans l'acétoacétanilide. En chlorure de benzenediazonium, le cation de diazonium peut être représenté comme hybride de résonance selon [23]:



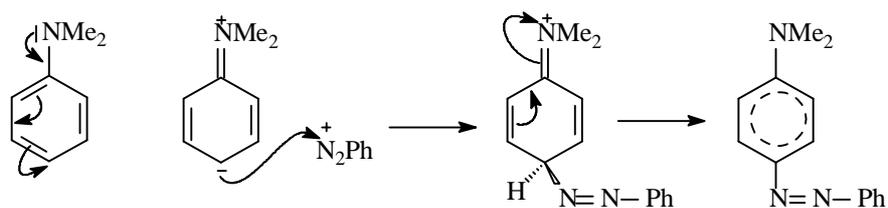
Par rapport à NO_2^+ ou SO_3^+ le cation de diazonium est un électrophile faible. Les groupes électrodonneurs puissants tels que $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, doivent être présents dans le système aromatique du copulant, pour que la réaction de copulation ait lieu. Ainsi quand l'aniline diazotée est ajoutée à une solution de phénol dans la soude caustique, l'anion de phénoxide est l'espèce réactive dont résulte le composé azoïque :



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

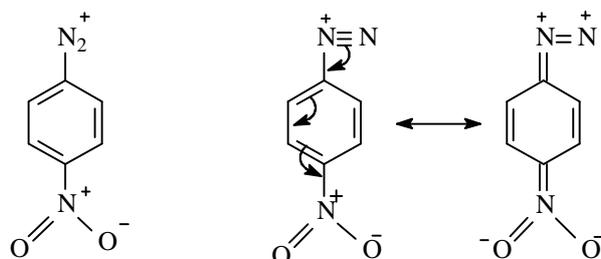


Avec des amines aromatiques tertiaires une situation semblable surgit :



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

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



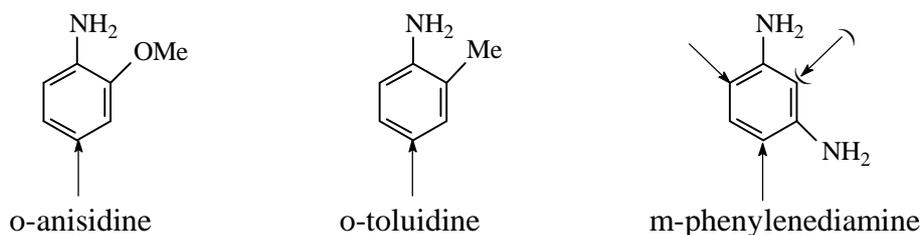
Cet effet est observable dans le cation de 2,4-dinitrobenzenediazonium ; il est encore plus significatif dans le cation 2,4,6-trinitrobenzenediazonium ; ces cations se couplent en fait aisément à de l'anisole.

7. COMPOSANTS DE COPULATION[23].

7.1)-Dérivés de benzène.

a)-Amines.

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



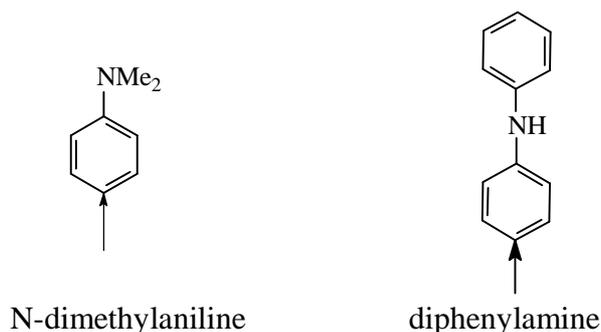
Les flèches indiquent la position habituelle de couplage. La copulation est habituellement effectuée en milieu acide.

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



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

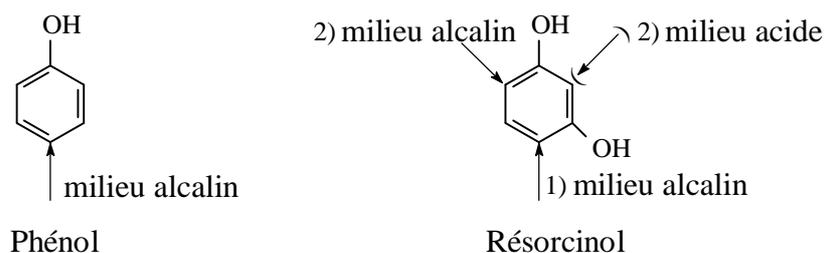
Les exemples des amines secondaires et tertiaires utilisées comme composants de copulation sont:



b)-Dérivés hydroxy.

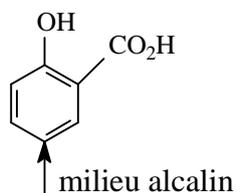
Le phénol est un composant de copulation important, le couplage se fait principalement en position-4 dans des conditions alcalines.

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



c)-Acide salicylique.

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



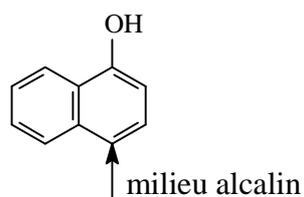
Acide salicylique

7.2)-Dérivés de naphthalène.

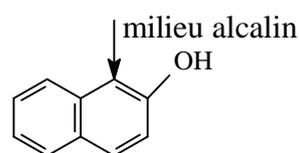
a)-Naphtols.

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

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



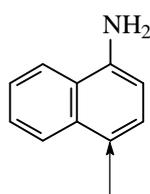
1-naphtol



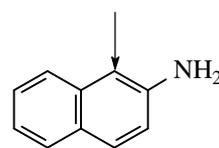
2-naphtol

b)-Naphthylamines.

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



1-naphtylamine

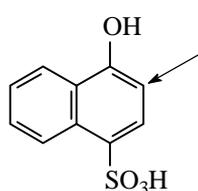


2-naphtylamine

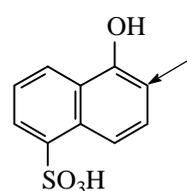
Le 2-naphthylamine, un carcinogène puissant connu, n'est plus fabriqué de nos jours alors que le 1-naphthylamine est employé comme diazoïque ou copulant, ou par fois en tant que tous les deux. Les dérivés acides sulfoniques des naphthylamines, particulièrement ceux qui contiennent plus d'un groupe $-SO_3H$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

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

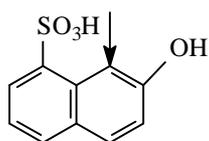
-Acides de naphtholmonosulphonique.



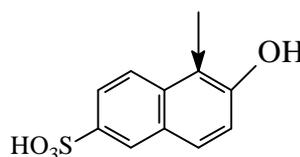
Acide Nevil et Winther



Acide 1-naphtol-5-sulphonique

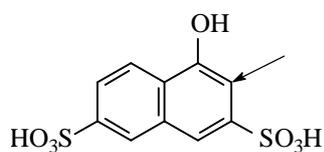


Acide Crocein

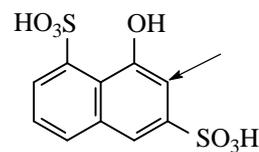


Acide Schäffer

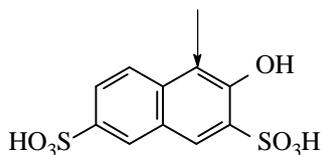
- Acides de naphtholdisulphonique .



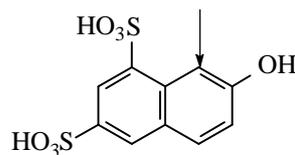
Acide 1-naphtol-3,6-disulphonique



Acide Epsilon

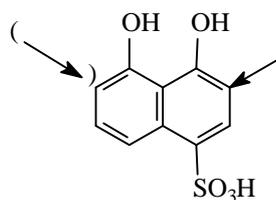


Acide R

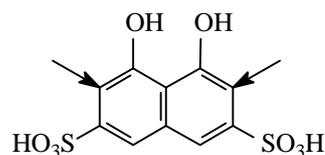


Acide G

- Acides de dihydroxynaphtalenesulphonique .



Acides 4,5-dihydroxynaphtalene-
1-sulphonique



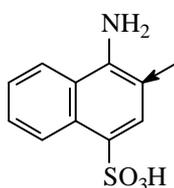
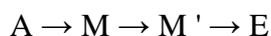
Acide chromotrope

-Acides de naphthylaminesulphonique.

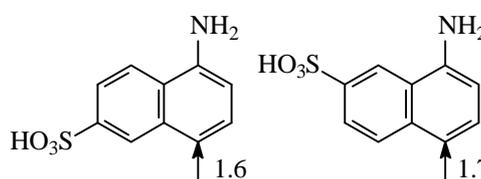
La présence de fonctions amines primaires dans les copulants permet la création d'un chromophore azo supplémentaire sur la structure de base (extension) ; ceci est généralement utilisé en stratégie de synthèse de colorants disazo et trisazo du type :



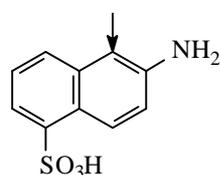
Et



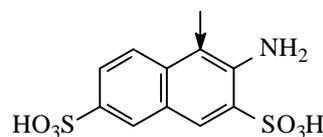
Acide naphthionique



Acide de Cleve



Acide 2-aminonaphtalene-
5-sulphonique

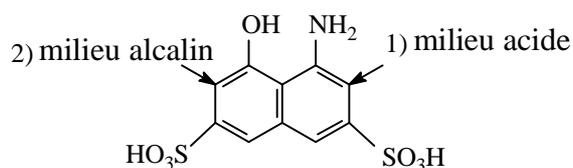


Acide 2-aminonaphtalene-
3,6-disulphonique

- Acides d'aminonaphtolsulphonique.

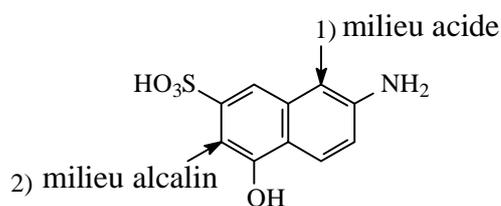
Une des plus importante de cette classe est l'acide H, l'acide 1-amino-8-naphtol-3, 6-disulphonique, dont est issu des centaines de dérivés de colorants azoïques, parmi eux sont

extensivement employés des colorants de laines, de coton et de cuir. l'acides H peut coupler deux fois premier couplage :milieu acide ; deuxième couplage : milieu alcalin.

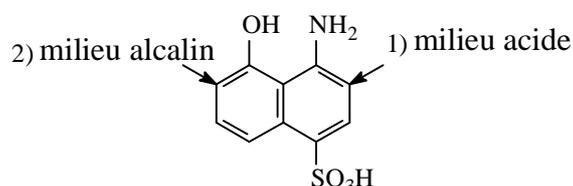


Acide H

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



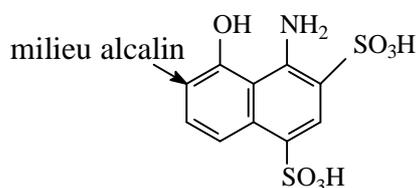
Acide J



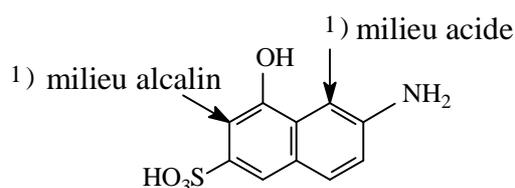
Acide S

Deux autres composants, bien connus , de copulation sont :

L'acide de Chicago:

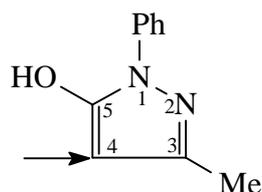


et, l'acide Gamma qui peut coupler, selon les conditions, dans les positions sous-indiquées:



7.3)-Methylphénylpyrazolone .

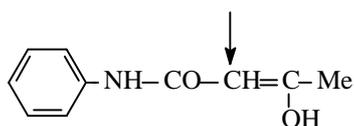
Le copulant hétérocyclique le plus versatile est le 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolone montré ici sous sa forme énoïl :



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

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

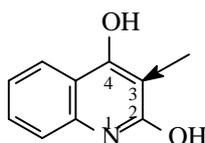
7.4)-Dérivé acetoacetanilide .



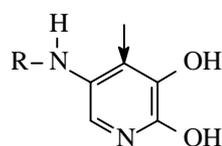
Cet intermédiaire a des utilisations importantes dans les synthèses de colorants et permet de former un certain nombre de colorants directs. Il est également employé comme composant azoïque d'accouplement.

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

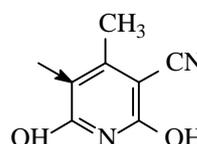
Cet intermédiaire subit la copulation dans la position-3 et est utile pour la préparation des colorants contenant le chrome.



deux dérivés de dihydroxypyridines sont aussi pareillement utilisés:



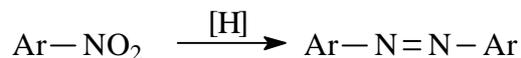
R= alkyle



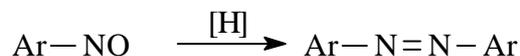
8.AUTRE METHODES DE FORMATION DES COMPOSES AZOÏQUES.

Les principales et importantes méthodes de préparation de colorants azoïques s'articulent autour des méthodes suivantes [24-25] :

a) Réduction des dérivés nitroaromatiques en milieu alcalin :

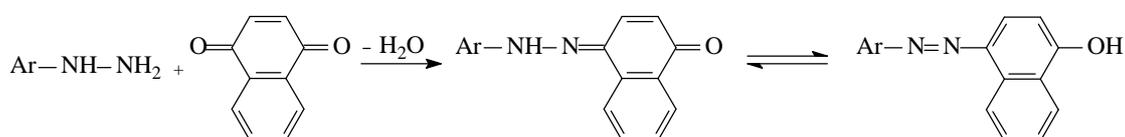


b) Réduction des composés nitrosés par AlLiH_4 :

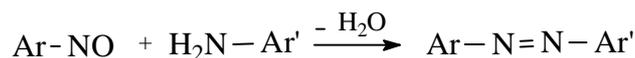


c) Oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétra-acétate de plomb, etc....

d) Condensation d'hydrazines et de quinones :



e) Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés :



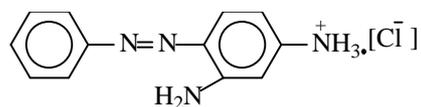
9. LES PRINCIPALES FAMILLES DE COLORANTS AZOÏQUES.

9.1) Colorants monoazoïques.

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale : $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{Y}$ ou $\text{D} \rightarrow \text{C}$; D est un sel de diazonium et C un copulant[7].

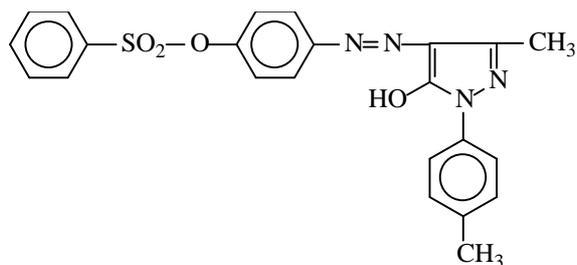
9.1-1. X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques :

Un exemple ancien de cette famille est donné par la chrysoïdine qui teint le coton tanné en orange :



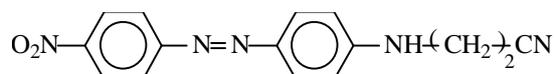
Chrysoïdine

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

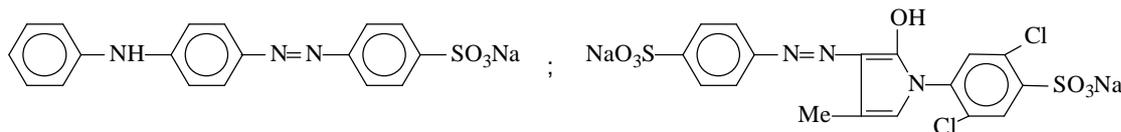


Colorant jaune

Parmi les colorants monoazoïques dispersés utilisés pour la teinture de l'acétate de cellulose, des polyamides, des polyesters et du polycrylonitrile, on peut citer le colorant orangé ci-dessous :



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

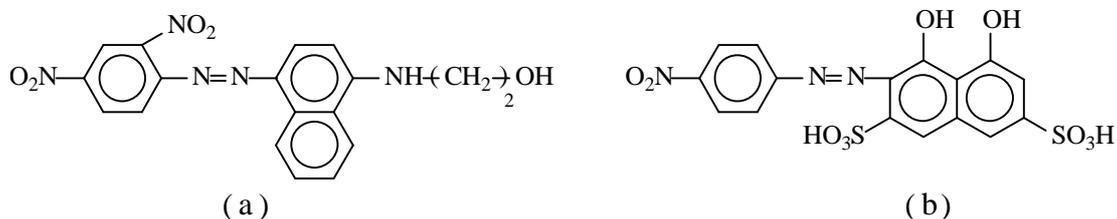


Orange IV

Colorant jaune

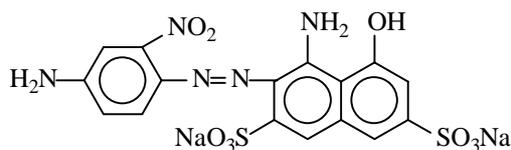
9.1-2) X est benzénique, Y est naphthalénique :

Dans ce groupe on peut retenir par exemple le colorant bleu(a) dispersable pour polyester ainsi que le colorant rouge (b) à mordant et le colorant bleu (c) pour la laine dérivé de l'acide H



(a)

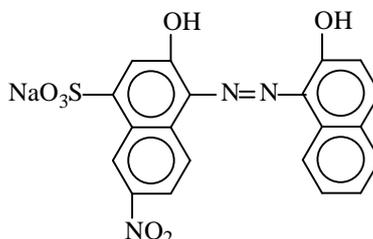
(b)



(c)

9.1-3) X et Y sont naphthalénique :

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



9.2) Colorants disazoïques.

Parmi les colorants de disazoïque, il existe quatre classes référencées dans l'index de couleur. Chacun peut être assigné une formule générale en utilisant les symboles présentés par Winther comme suit[23] :

- $A \rightarrow Z \leftarrow A'$
- $D \begin{array}{l} \nearrow E \\ \searrow E' \end{array}$
- $A \rightarrow M \rightarrow E$
- $A \rightarrow Z \cdot X \cdot Z \leftarrow A'$

où:

(A): est un composant diazoïque.

(D): est un composant de tétrazoïque.

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

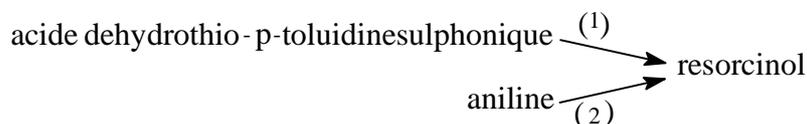
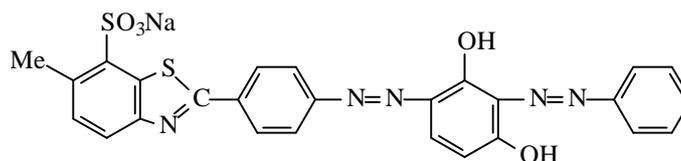
(M): est une amine aromatique, qui après copulation avec un composé diazoïque peut être utilisée grâce à sa fonction amine pour une diazotation additionnelle.

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

Dans $Z \cdot X \cdot Z$, X peut être $-NH-$, $-NH \cdot CO \cdot NH-$.

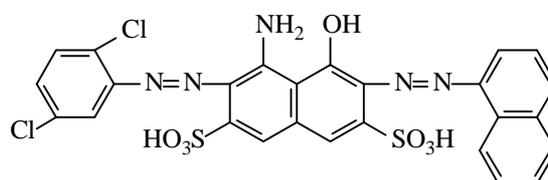
9.2-1) Colorants disazoïques du type $(A \rightarrow Z \leftarrow A')$:

Il y a relativement peu de colorants dans cette classe; presque tous hydrosolubles. Ils sont la plupart du temps bleus mats, verts, bruns et noirs. Quelques uns sont dérivés du résorcinol, un exemple est le colorant direct orangé soit :



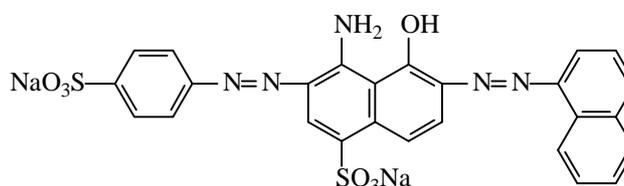
Dans la plupart des colorants de cette classe c'est le copulant Z qui détermine les propriétés générales du colorant .

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



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

Dans le colorant acide noir suivant :



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

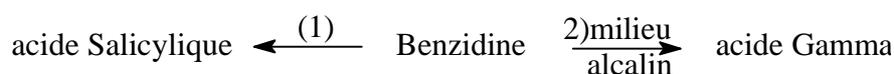
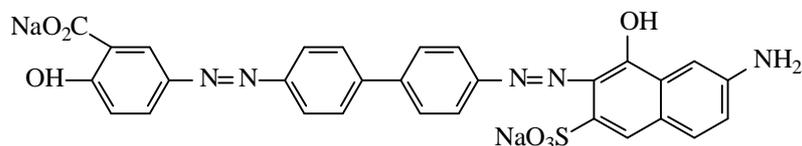
9.2-2) Colorants disazoïque du type D \rightarrow E \rightarrow E'

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

Benzidine.

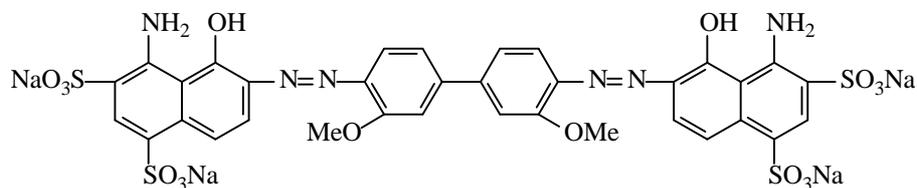
les colorants dérivés de la benzidine sont de nos jours très peu fabriqués en raison de leur domaine d'utilisation réduit.

On peut citer par exemple le colorant direct brun qui est :

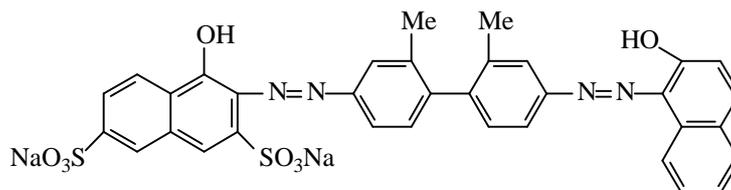
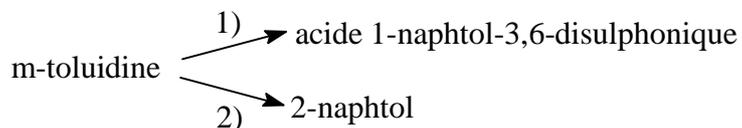


Benzidines substitués.

Un colorant très clair et bleu est obtenu à partir de l'o-dianisidine (3,4'-diméthoxybenzidine) par la tétrazotation et la copulation (en milieu alcaline) avec deux moles d'acide de Chicago pour donner le colorant direct bleu .

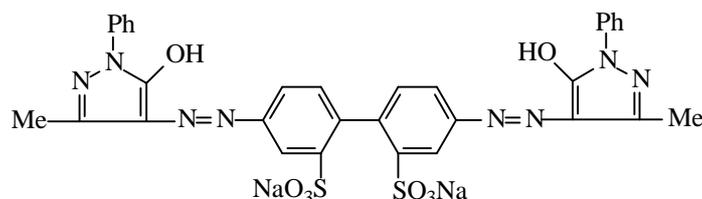


et, le colorant acide rouge est obtenu comme suit:



Acide de la benzidine -2,2'-disulphonique.

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

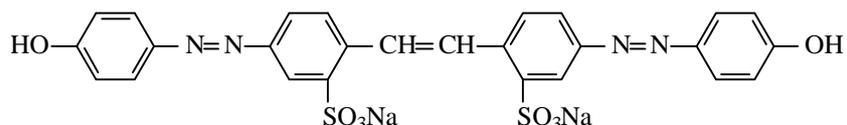


Quelques colorants directs importants du type (D \rightleftharpoons E,E') sont dérivés des diamines bi-nucléaires de formule générale:

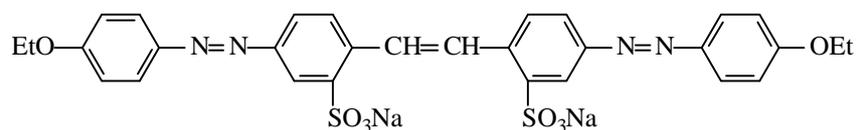


X : $\cdot\text{NH-CO-NH}\cdot$; $\cdot\text{NH}\cdot$; $\cdot\text{S}\cdot$
 $\cdot\text{CH=CH}\cdot$; $\cdot\text{CO-NH}\cdot$

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



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

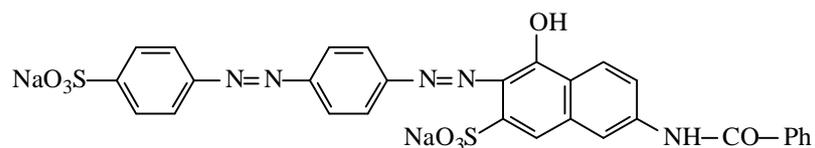


Le jaune brillant présente une faible stabilité en milieu alcalin et présente une coloration rouge lumineuse sous l'action du carbonate de sodium alors que le produit d'éthylation lui est stable en milieu alcalin et est largement répandu comme colorant de coton.

9.2-3) Colorants disazoïques du type (A → M → E) :

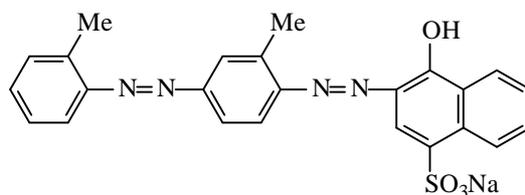
Dans ce groupe sont connus environ 250 colorants, la moitié sont des colorants directs et le reste sont la plupart du temps des colorants acides ainsi que quelques colorants à mordants.

Un exemple dans lequel un colorant monoazoïque contenant un groupe aminé diazotisable est le composant diazoïque :



Colorant direct rouge

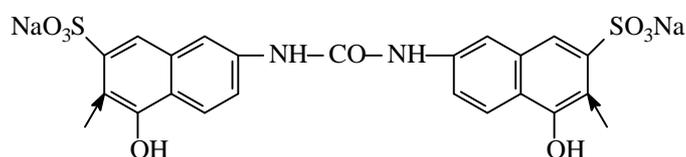
Parmi les colorants on peut citer l'acide rouge de constitution :



9.2-4) Colorants disazoïque du type (A → Z·X·Z ← À) :

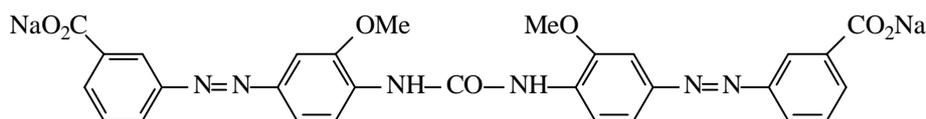
Ce groupe très important se compose presque entièrement de colorants directs. Ils se présentent sous deux principales catégories :

1. Ceux résultant du phosgenation des colorants monoazoïque contenant un groupe d'amine primaire où un dérivé d'urée (—NH·CO·NH—) peut être formé.
2. Ceux résultant de l'utilisation de l'urée d'acide J (ou de l'acide de carbonyle-J) en tant que composant moyen (d'accouplement).

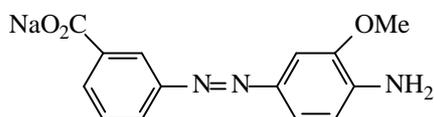


Les deux sites de copulation sont indiqués par les flèches correspondantes.

Un colorant typique de la première catégorie est le colorant direct jaune :



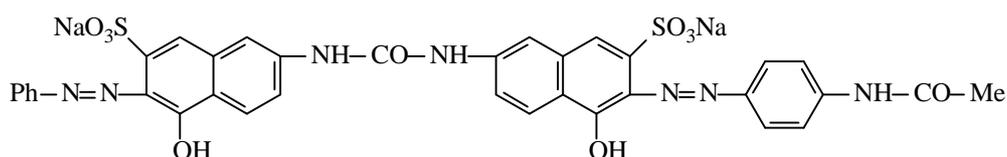
Fait par l'action du phosgène sur de colorant monoazoïque tel que le colorant obtenu par une copulation d'acide m-aminobenzoïque diazoté avec l' o-anisidine.



De telles réactions sont souvent effectuées en faisant passer le gaz phosgène par un soluté alcalin du colorant, selon la réaction :



Un colorant largement répandu dérivé de l'urée acide J est le colorant direct rouge de constitution suivante :



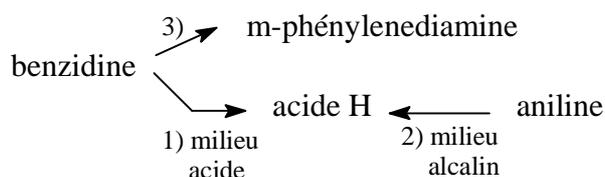
où l'aniline et le p-aminoacétanilide sont les deux composants diazoïque utilisés .

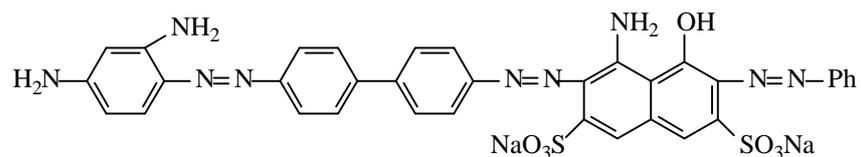
9.3) Colorants trisazoïques.

Les colorants trisazoïque peuvent être divisés en cinq groupes, parmi lesquelles trois d'entre eux présentent une importance commerciale. La plupart sont des colorants directs et sont généralement utilisées pour la teinture du cuir[23].

9.3-1) Colorants trisazoïques du type D

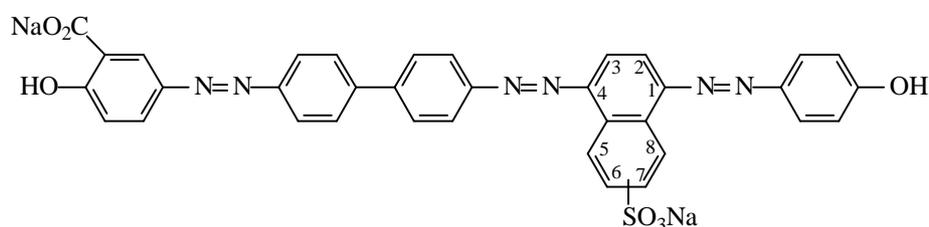
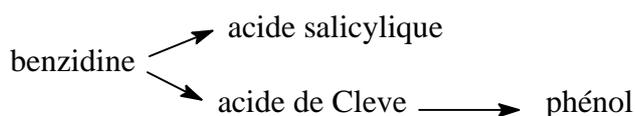
Les colorants dans cette division sont principalement des bruns et des noirs, un exemple largement répandu étant le colorant direct noir obtenu par trois opérations d' accouplement comme suit:





9.3-2) Colorants trisazoïques du type $D \rightarrow E$ $M \rightarrow E'$

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



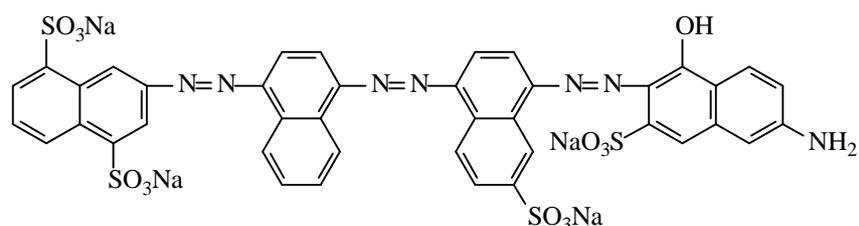
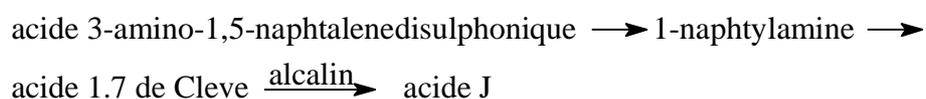
9.3-3) Colorants trisazoïques du type $(A \rightarrow M \rightarrow M' \rightarrow E)$:

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

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

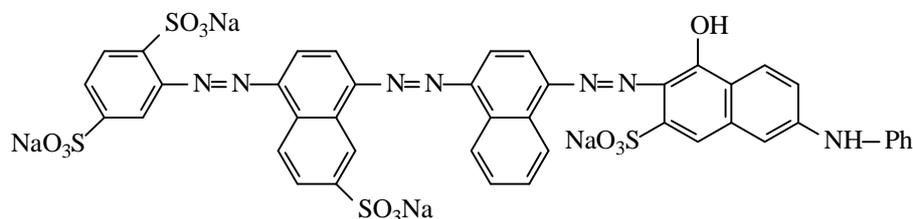
Deux exemples largement répandus sont:

- Colorant direct bleu.



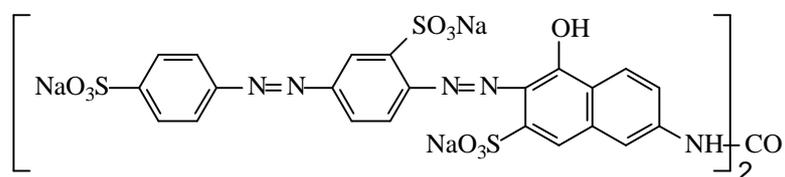
et le colorant direct bleu :

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



9.4) Colorants polyazoïques.

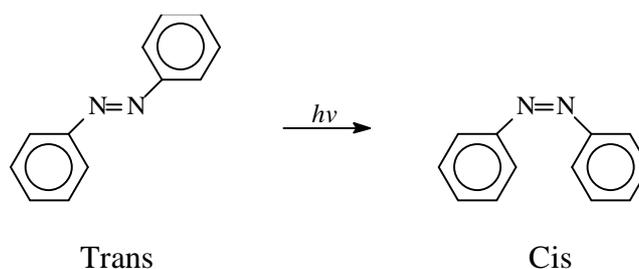
Leurs formules structurales sont principalement complexes, ils sont utilisés pour teindre le cuir avec une tonalité brune noire foncée. Il y a, cependant, quelques uns qui présentent des teintes rouges, un exemple important est le colorant rouge direct. une urée symétrique de structure[26]:



Obtenu par la phosgénation du colorant approprié de disazoïque. Ce dernier est obtenu en diazotant l'acide 6-amino-3,4'-azodibenzènesulphonique et l'accouplement à de l'acide de N-acetyl-J. Le groupe acétyle est hydrolysé avant l'étape de phosgénation.

10.STRUCTURE ET REACTIVITE DES AZOÏQUES.

L'azobenzène possède deux formes isomères trans et cis, cette dernière forme, instable, s'obtient à partir de la forme trans par photoisomérisation [27-28].

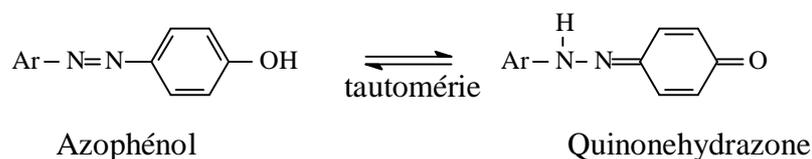


Dans l'isomère trans, la forme de la molécule est très dépliée, tandis que dans l'isomère cis elle est bien repliée sur elle-même. Il en résulte que l'intensité d'absorption électronique qui est très sensible aux dimensions du système conjugué varie considérablement quand on passe d'une forme à l'autre.

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

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

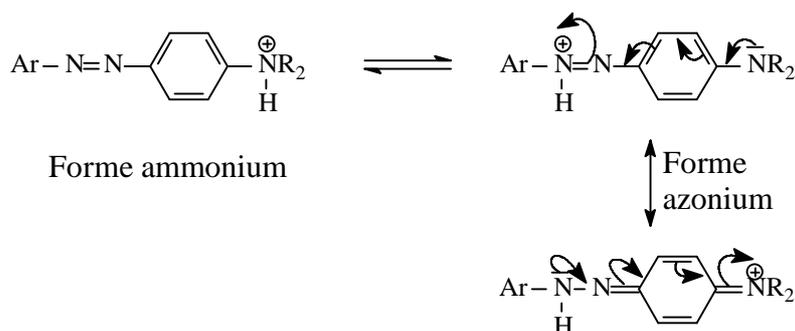
L'introduction d'un groupe hydroxy en ortho ou en para de la fonction azoïque crée la possibilité de tautomérie azophénol-quinonehydrazone, étudiée par voie spectroscopique :



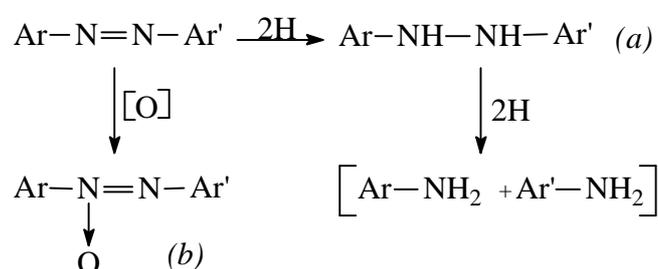
Par ailleurs, dissous dans les acides forts, les cis et trans azobenzènes sont protonés avec formation d'acides conjugués de conformations différentes :



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



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



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

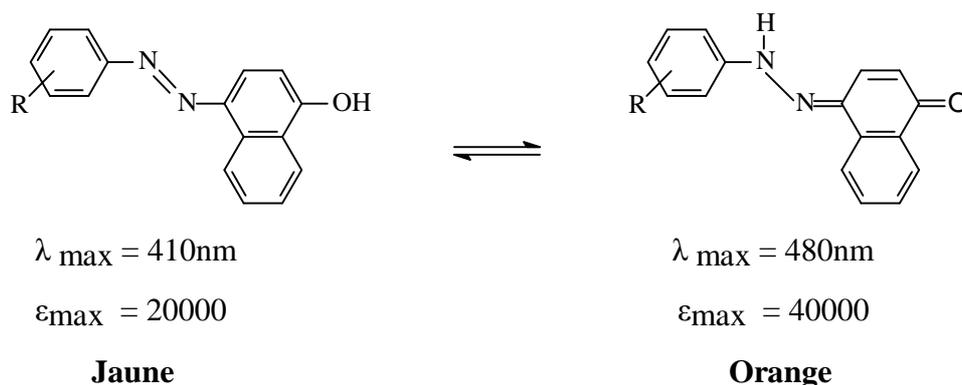
11. PRINCIPALES PROPRIÉTÉS.

Tautomérie:

Les colorants azoïques peuvent théoriquement subir le phénomène de tautomérie de type : - azo/hydrazone pour des structures hydroxyazo; - azo/imino pour les colorants aminoazo ; - azonium/ammonium dans le cas de protonation de colorants azoïques [29].

La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et Collaborateurs[30]. 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

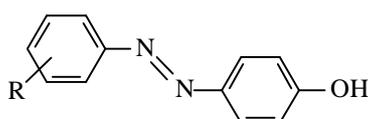
avec $R = H$. On a alors supposé a juste titre à l'époque qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie :



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

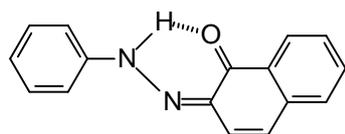
Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux devraient exister sous la forme tautomère la plus abondante qui est généralement la forme hydrazone.

Les colorants hydroxyazo présentent des coexistences de proportions de tautomères d'azo et d'hydrazone, variables en fonction du milieu ; alors les colorants d'azophénol existent presque totalement sous la forme azoïque, excepté quelques cas spéciaux [31].

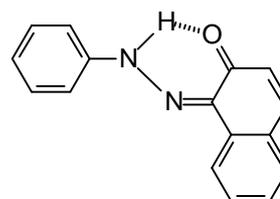


Les énergies des formes azo et hydrazone des colorants du 4-phénylazo-1-naphtol sont semblables, ainsi les deux formes sont présentes. Les proportions relatives des tautomères sont souvent influencées par le solvant et les résidus substituants.

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

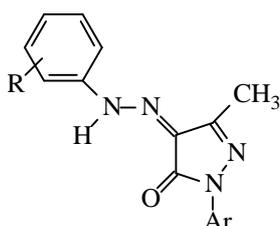


(a)

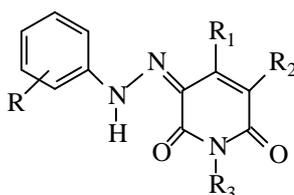


(b)

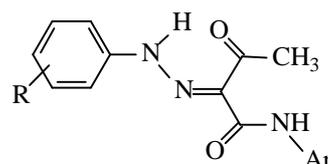
Les classes importantes des colorants qui existent totalement sous la forme hydrazone sont les azopyrazolones (c), les azopyridones (d), et les azoacetoacetanilides (e).



(c)

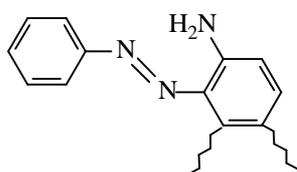


(d)

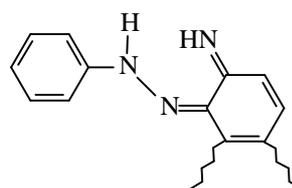


(e)

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

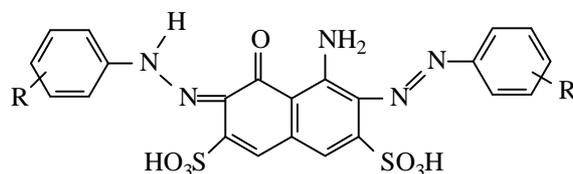


Azo

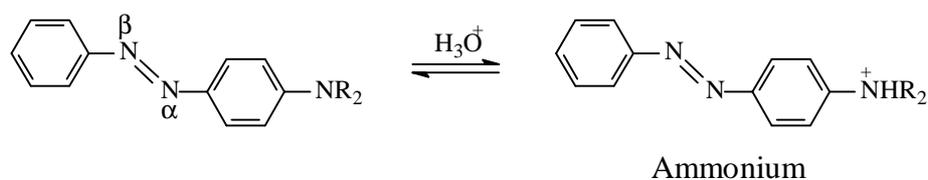


Imino (instable)

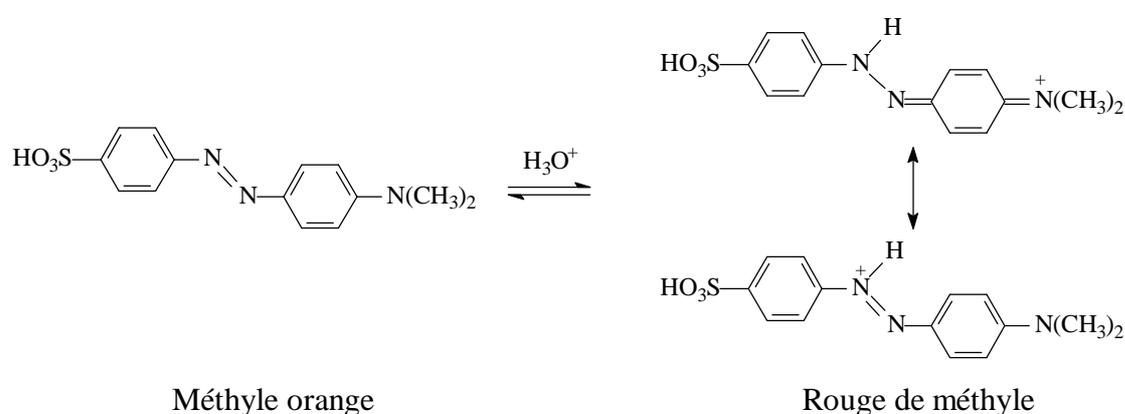
Pour les colorants de diazoïque dérivés des aminonaphtols, on observe une dualité telle que l'un des groupes se présente sous forme azo alors que l'autre prend la forme hydrazo :



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



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



CONCLUSION.

Il en découle de ce qui vient d'être présenté que les structures organiques chromogènes constituent un domaine d'investigation et d'intérêt stratégiques étant donné les multiples applications agro-sanito-industrielles potentielles possibles [32-35].

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

nuance et la technique d'application. Des lettres attirent l'attention sur une nuance (**R** : rouge ; **2R** : plus rouge ...) ou une qualité (**L** : résiste à la lumière).

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

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

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

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



Chapitre II.

ETUDE EXPERIMENTALE

SYNTHESE ET CARACTERISATION SPECTROMETRIQUE D'AZO-COMPOSES

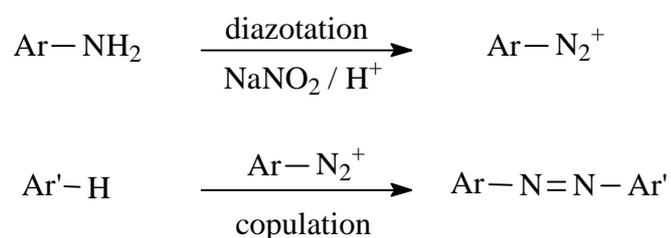
II.1. SYNTHÈSE DE QUELQUES COLORANTS AZOÏQUES

1. Introduction.

Les colorants azoïques constituent une famille importante de colorants dont la synthèse a commencé vers **1860** en Angleterre et en Allemagne. Le composé intermédiaire générateur de base est généralement l'aniline ou l'un de ses dérivés[36].

La méthode de préparation comporte deux étapes successives :

- diazotation d'une amine primaire
- copulation du diazonium obtenu avec un substrat généralement aromatique présentant des sites à densité électronique appréciable.



2. Matériel

2.1. Paillasse

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

2.2. Substrats de départ utilisés et caractéristique.

Composés	Formule	M g/mol	P _f °C	Densité
β-Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144.18	122-123	/
α- Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144.18	93-95	/
2-Nitroso-1-naphtol	C ₁₀ H ₇ NO ₂	173.17	149-150	/
Aniline	C ₆ H ₇ N	93.13	-6	1.022
1-Naphtylamine	C ₁₀ H ₉ N	143.19	47-50	/
2-Chloroaniline	C ₆ H ₆ NCl	127.57	-2 - -1	1.210
2-Aminothiophenol	C ₆ H ₇ NS	125.19	23-26	1.170
4-Méthoxy-2-nitroaniline	C ₇ H ₈ O ₃ N ₂	168.15	123-126	/
1-5-Diaminonaphtalène	C ₁₀ H ₁₀ N ₂	158.20	185-187	/

Réactifs.

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

2.3.Appareillage d'analyse.**- Spectromètre IR.**

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

- Spectrophotomètre UV-Visible.

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre SHIMADZU , U.V 310. Avec une zone de balayage allant de 200 à 800 nm.

-Spectromètre RMN.

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

Les points de fusion ont été mesurés au banc Kofler.

3. Synthèse des colorants.**3.1. Principe de l'expérience.**

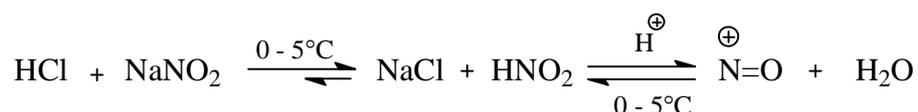
Il s'agit de créer un groupement azo $-\text{N}=\text{N}-$, chromophore puissant qui relié de part et d'autre à deux noyaux aromatiques conduit à la formation d'un colorant dit azoïque suivant le schéma réactionnel préalablement mentionné.

La réaction de copulation du sel de diazonium a été effectuée sur le naphthols et ses dérivés.

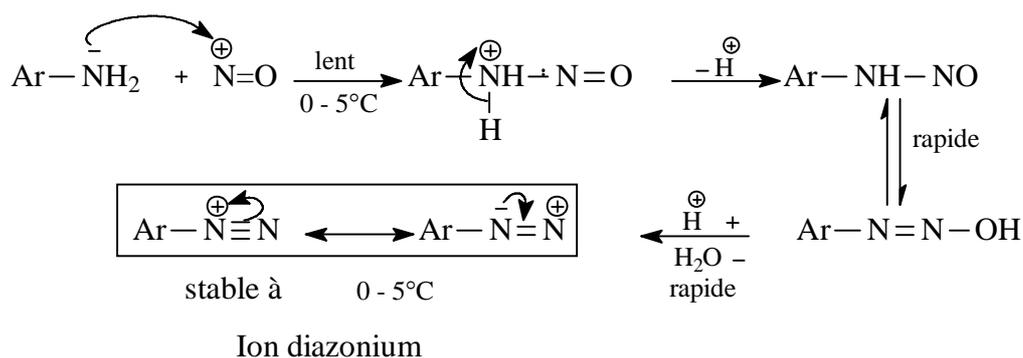
3.2. Schéma réactionnel détaillé.

a)- 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 nitronium (^+NO) selon le schéma suivant[14]:



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



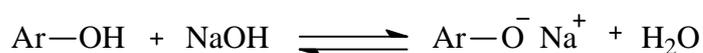
La réaction se déroule à froid dans l'intervalle de température compris entre 0-5°C (bain de glace)

b)- Copulation

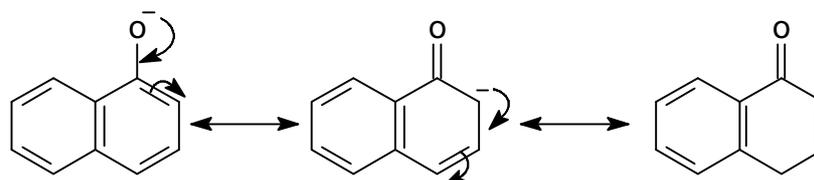
La copulation du sel de diazonium obtenu avec les dérivés de naphthol est réalisée en milieu basique.

- *Activation du copulant* :

L'hydroxyde de sodium NaOH permet la transformation du dérivé naphthol en naphtholate de sodium [37] :



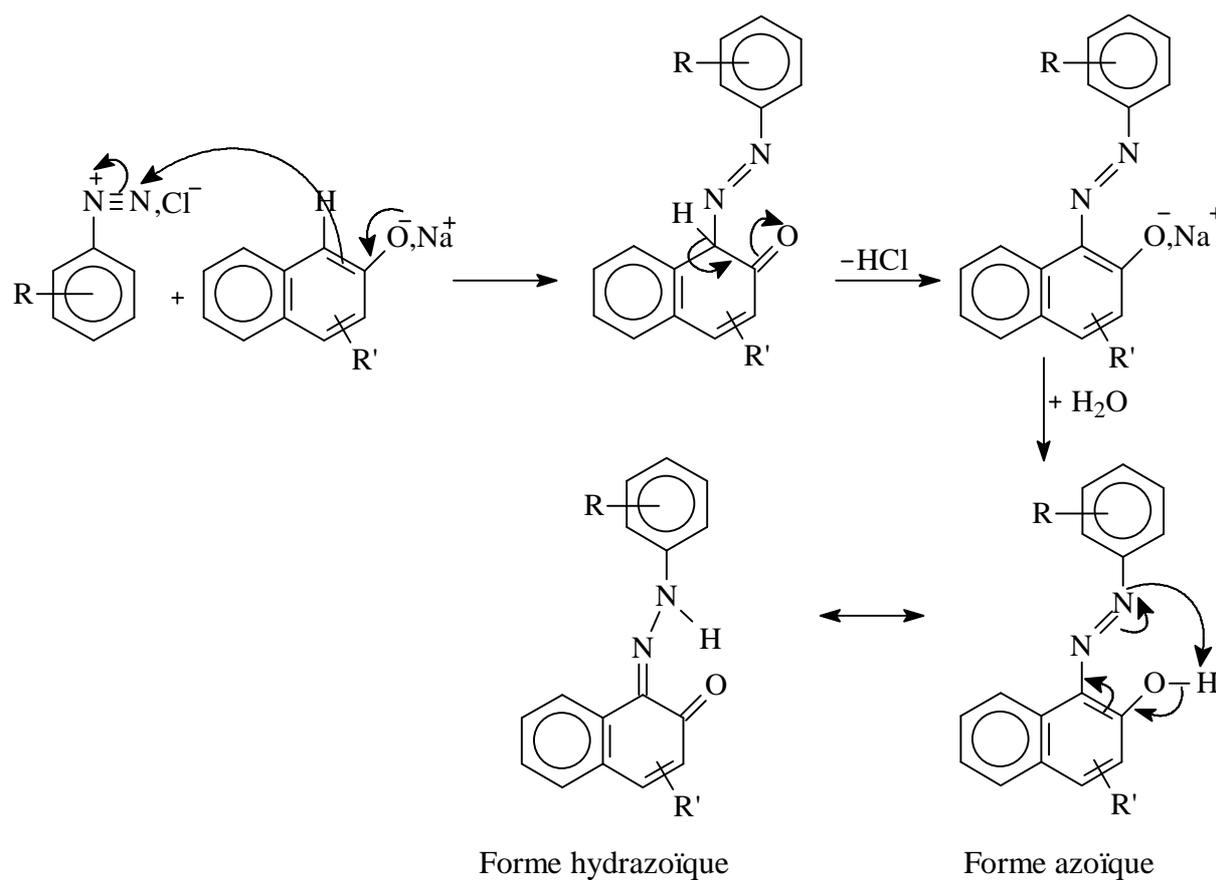
En effet l'anion obtenu permet, par le phénomène de résonance, donner naissance à des hybrides réactives en créant sur le cycle aromatique des centres nucléophiles plus actifs en position ortho et para.



La copulation a été réalisée respectivement sur les substrats respectifs suivants :

- Le β -Naphtol
- L' α -Naphtol
- Le 2-Nitroso-1-naphtol

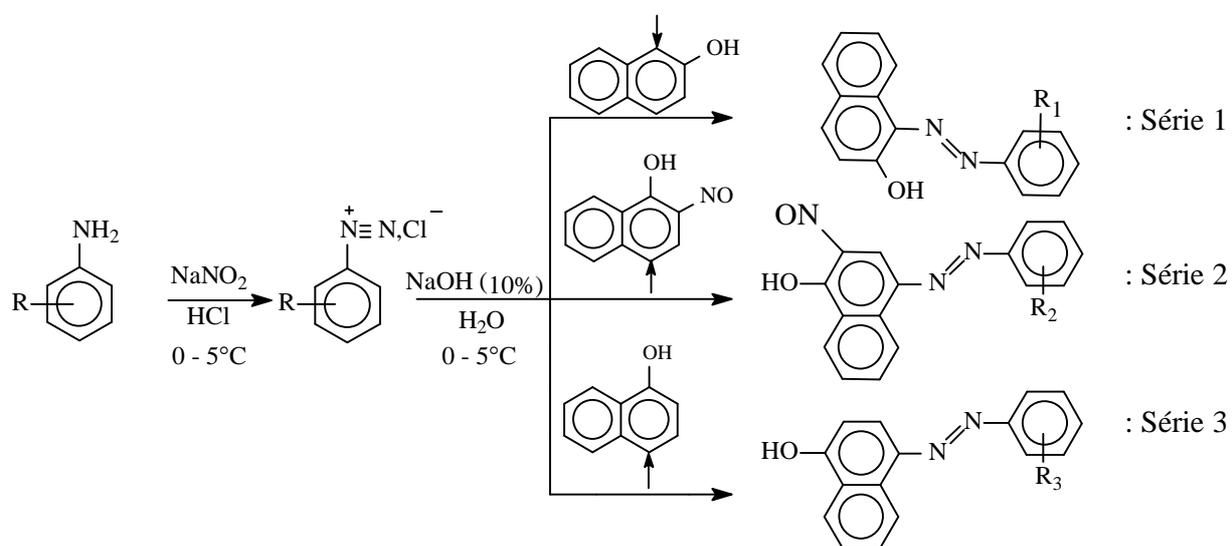
Le schéma réactionnel général de synthèse est :



3.3. Produits préparés.

Trois séries de composés azoïques ont été synthétisées en utilisant comme substrats des matières premières commerciales sans purification ultérieure et comme générateur de diazonium l'aniline distillée[38].

- *Schéma global de préparation.*



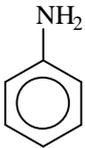
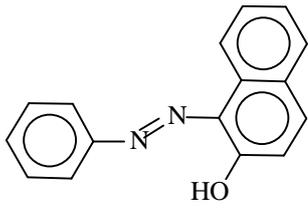
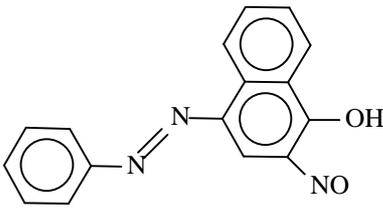
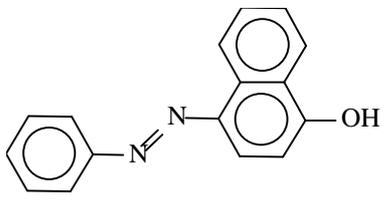
Série 1 : R₁ = H , Cl , -SH , -NO₂ , -OCH₃ ,

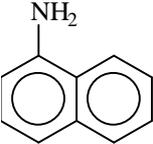
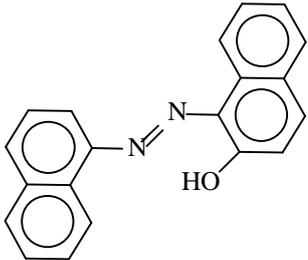
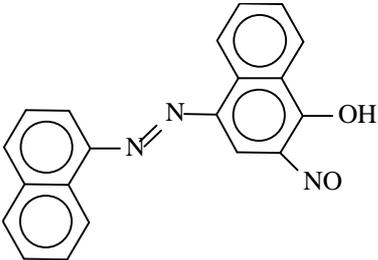
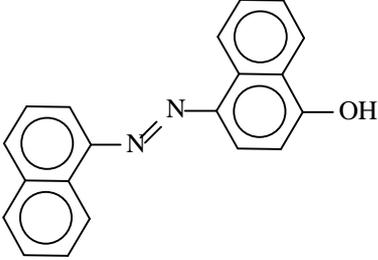
Série 2 : R₂ = H , Cl , -SH ,

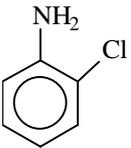
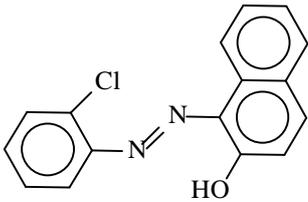
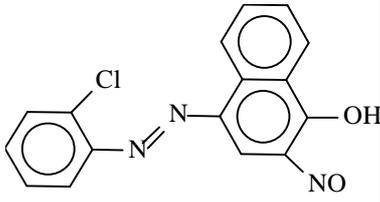
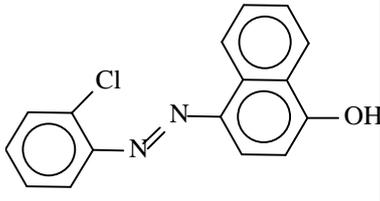
Série 3 : R₃ = H , Cl ,

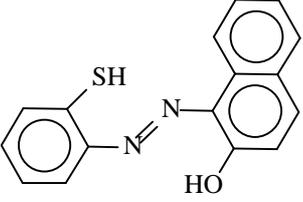
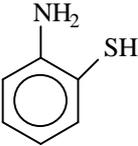
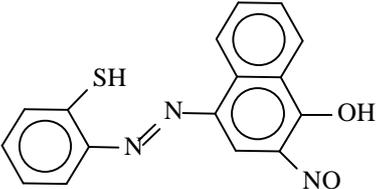
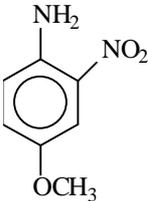
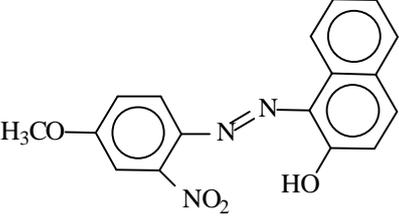
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 1**.

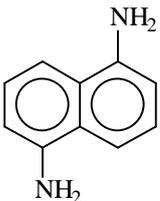
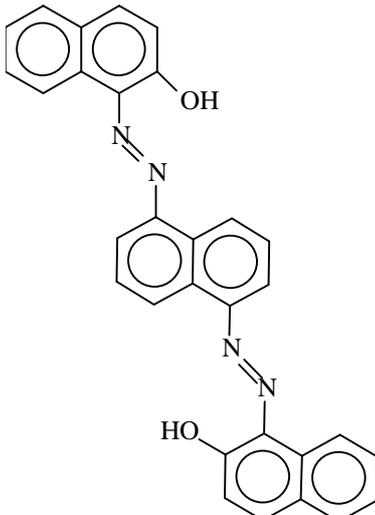
Tableau 1 . Composés azoïques synthétisés

Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P _f °C	Rendement (%)
 Aniline	 1-phénylazo-2-naphtol	AZO I ₁ C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	131	82
	 4-phénylazo-2-nitroso-1-naphtol	AZO II ₁ C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₂	154	65
	 4-phénylazo-1-naphtol	AZO III ₁ C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	200	99

Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P _f °C	Rendement (%)
 <p>1-naphtylamine</p>	 <p>1-naphtylazo-2-naphtol</p>	<p>AZO I₂ C₂₀H₁₄N₂O</p>	<p>190</p>	<p>90.6</p>
	 <p>4-naphtylazo-2-nitroso-1-naphtol</p>	<p>AZO II₂ C₂₀H₁₃N₃O₂</p>	<p>139</p>	<p>77.37</p>
	 <p>4-naphtylazo-1-naphtol</p>	<p>AZO III₂ C₂₀H₁₄N₂O</p>	<p>186</p>	<p>95.46</p>

Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P _f °C	Rendement (%)
 <p>2-chloroaniline</p>	 <p>1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol</p>	<p>AZO I₃ C₁₆H₁₁N₂OCl</p>	<p>140</p>	<p>84</p>
	 <p>4-(2-chlorophénylazo)-2-nitroso-1-naphtol</p>	<p>AZO II₃ C₁₆H₁₀N₃O₂Cl</p>	<p>195</p>	<p>93.14</p>
	 <p>4-(2-chlorophénylazo)-1-naphtol</p>	<p>AZO III₃ C₁₆H₁₁N₂OCl</p>	<p>151</p>	<p>92</p>

Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P _f °C	Rendement (%)
	 <p>1-(2-thiophénylazo)-2-naphtol</p>	<p>AZO I₄ C₁₆H₁₂N₂OS</p>	107	50.4
 <p>2-aminothiophénol</p>	 <p>4-(2-thiophénylazo)-2-nitroso-1-naphtol</p>	<p>AZO II₄ C₁₆H₁₁N₃O₂S</p>	>300	42
 <p>4-methoxy-2-nitro aniline</p>	 <p>1-(4-methoxy-2-nitrophénylazo)-2-naphtol</p>	<p>AZO I₅ C₁₇H₁₃N₃O₄</p>	128	75.4

Produit de départ	Colorant obtenu	Notation	P _f °C	Rendement (%)
 1,5-iaminenaphtalène	 1,5(2-hydroxydnaphtylazo)-naphtalène	AZO I ₆ C ₃₀ H ₂₀ N ₄ O ₂	>300	53.95

PROTOCOLE EXPERIMENTAL UTILISE.

Diazotation :

Cette réaction doit s'effectuer en dessous de 5°C .on va préparer un mélange réfrigérant de glace et de sel .on dissout 0.02mole d'une amine aromatique dans une solution de 6ml d'acide chlorhydrique concentré (12M) et 6ml d'eau distillée, et laisser refroidir le mélange en dessous de 5°C sous agitation magnétique.

Pendant ce temps on prépare une solution de nitrite de sodium en dissolvant 0.0214mole de nitrite de sodium dans 8ml d'eau glacée, puis verser lentement cette solution dans le

mélange précédent. Une agitation modérée permet de produire la réaction de diazotation et former le sel de diazonium.

Copulation :

Dans un ballon de 250ml, on dissout 0.02mole de naphthol dans 100ml d'eau distillé et 16 ml d'hydroxyde de sodium (NaOH 10%).

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

-Le changement de la couleur du mélange réactionnel est le premier indicateur que notre sel de diazonium s'est transformé en dérivé azoïque. La fin de la réaction est repérée par la non évolution de la nuance de couleur du produit obtenu [39].

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

- Ils sont ensuite en général (sauf indication contraire) recristallisés dans Et₂O/Hexane (v/v =1/4) ils se présentent sous forme poudre à l'exception de :

-AZO I₁ : Dans l'éthanol sous forme aiguilles rougeâtre.

-AZO I₄ : Dans l'éthanol sous forme des plaquettes mauve.

-AZO II₄ : Dans EtOH/AcOH (v/v =4/1) sous deux formes :

-plaquettes transparentes.

-aiguilles marrons.

II.2.ANALYSE SPECTROSCOPIQUE.

1.Généralités sur les méthodes spectroscopiques.

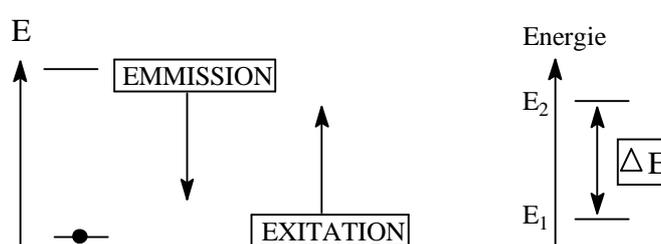
Les méthodes spectroscopiques les plus couramment rencontrées en chimie portent les noms de spectroscopies infrarouge (IR), spectrophotométrie ultraviolet-visible, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), ou encore spectroscopie de masse (SM) et spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)...

Ce sont des techniques basées sur l'interaction entre un photon et un atome, un groupe d'atomes ou plus généralement une molécule. L'énergie du photon est absorbée par la molécule qui se retrouve alors dans un état excité. Selon l'énergie du photon, plusieurs types de processus d'excitation peuvent être engagés. La mécanique quantique nous a appris que les

différentes particules du monde microscopique suivent des règles très précises ; les sauts d'énergie sont quantifiés [40].

Les particules sont au repos dans un niveau fondamental d'énergie E_1 , et se retrouvent ensuite par apport d'une énergie ΔE dans un niveau excité E_2 , avec $\Delta E = E_2 - E_1$, ce que l'on représente à l'aide des diagrammes suivant :

Processus d'excitation (absorption d'une certaine quantité d'énergie) suivie du processus de désexcitation accompagnée de l'émission d'un photon.



Selon la valeur de l'énergie ΔE , différents processus sont engagés.

- Si l'énergie est intense (rayons X), on arrive à exciter les électrons de cœur (couches internes) d'un atome.
- Si l'énergie est moins intense (ultraviolet-visible), on excite les électrons externes (impliqués dans des liaisons de valence) (*Loi de Beer-Lambert*).
- Ensuite (domaine infrarouge), on peut exciter les modes de vibration (élongation et déformation des liaisons).
- Enfin tout en bas de l'échelle des énergies, on excite les spins électroniques (résonance paramagnétique électronique) ou de spins nucléaires (résonance magnétique nucléaire).

Tout à fait à part on distingue une autre méthode : en effet, si l'énergie est très intense, on peut fragmenter la molécule. C'est qui se produit en spectrométrie de masse.

Interaction photon-molécule.

La lumière (visible ou invisible) est une radiation électromagnétique : champs électrique E et magnétique B perpendiculaire, vibrant en phase, se propageant à la vitesse C .

On limite généralement la lumière à son champ E , le seul perceptible par l'œil et les autres photo détecteurs.

La radiation est caractérisée par sa fréquence et sa longueur d'onde :

$$v = c / \lambda$$

L'énergie d'un photon est donnée par :

$$E = h * v$$

Tout processus favorable d'interaction photon-matière résulte d'une transition énergétique entre un niveau fondamental et un niveau excité.

Selon l'énergie du photon, l'impact sur la molécule cible sera différent. L'énergie transférable d'un photon à une molécule de fréquence v (Hz, hertz) est :

$$\Delta E = h * v$$

- ΔE : Energie absorbée (ou aussi émise) en J (joule)
- h : Constante de Planck , $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s (joule.seconde).

La fréquence du photon n'est pas la seule grandeur susceptible de nous intéresser. On parle aussi de longueur d'onde (λ , m) et de nombre d'onde (v , m^{-1}).

La longueur d'onde est déterminée par : $\lambda = c / v$

et le nombre d'onde par : $v = 1 / \lambda$

2. Analyse et interprétation des spectres des composés préparés.

- *analyse infrarouge.*

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

Nous avons utilisé la spectroscopie Infra-rouge pour identifier les groupements fonctionnel, ainsi que certaines bandes caractéristique[41] .

Les spectre IR des colorants synthétisés présentent des bandes de vibration du groupe (C=O) situent entre 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} , avec une bande faible généralement observée vers 3600 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la fonction alcool (O-H), l'existence répétée de ces deux bandes dans tous les colorants synthétisés permettent d'affirmer que ces colorants sont globalement formés de deux formes tautomères en équilibre :



La bande de vibration de(C=N) située autour de 1550cm^{-1} , pour les bandes de vibration aromatique il y a (C=C) vers 1600cm^{-1} avec (C-C) entre 1475cm^{-1} et 1500cm^{-1} , la bande de vibration de H aromatique observé vers 3050cm^{-1} .

Existe une bande entre 3300cm^{-1} et 3500cm^{-1} , cette bande caractériser la vibration de groupement (N-H).

Pour les composés contient l'atome de chlore présente une bande de vibration autour de 750cm^{-1} . dans le spectre de composé AzoI₅ la bande de vibration de groupement (C-NO₂) se trouve à 1523.7cm^{-1} .

La bande de vibration de la fonction nitroso (N=O) apparaît entre 1500cm^{-1} et 1600cm^{-1} . l'AzoI₄ et AzoII₄ présente une bande faible vers 2550cm^{-1} caractérisée le groupe fonctionnel (S-H).

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

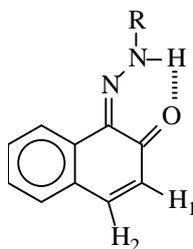
	C=O	C=C	C-C	C-H	N-H	C=N	C-Cl	N=O	C-NO ₂	S-H
AzoI₁	1618.2	1596.9	1502.4	3037.7	3411.8	1558.4	/	/	/	/
AzoI₂	1616.2	1590.5	1490.9	3055.0	3425.3	1547.4	/	/	/	/
AzoI₃	1620.1	1600.9	1504.4	3047.2	3428.0	1553.3	752.2	/	/	/
AzoI₄	1631.7	1602.7	1467.7	3047.2	3394.5	1585.4	/	/	/	2547.4
AzoI₅	1622.0	1600.9	1473.5	3094.8	3417.6	1568.0	/	/	1523.7	/
AzoII₁	1639.4	1596.9	1492.8	3058.9	3413.8	1547.4	/	1535.5	/	/
AzoII₃	1636.6	1593.1	1473.5	3066.6	3419.6	1523.6	756.0	1499.8	/	/
AzoII₄	1660.4	1593.1	1434.9	3071.0	3404.2	1550.7	/	1606.9	/	2487.9
AzoIII₂	1620.1	1595.0	1502.4	3049.2	3369.4	1575.7	/	/	/	/
AzoIII₃	1624.0	1595.0	1450.4	3035.3	3344.3	1577.7	744.5	/	/	/

- **Analyse RMN .**

- RMN ¹H .

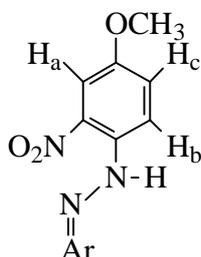
RMN ¹H et RMN ¹³C [42] utilisé pour identifier les groupements fonctionnels de quelques azo-composés.

Les spectre R.M.N¹H, des différents colorants donnent un singlet autour de 16 ppm correspondant au groupements (N-H), et deux doublet l'un vers 6.8 ppm avec un constante de couplage $J = 9.5$ Hz correspond au proton H₂ et l'autre vers 7.8 ppm pour le proton H₁.



Ainsi qu'un multiplet autour de 7 ppm correspondant aux protons aromatiques.

Pour le composé AzoI₅ on peut identifier les signaux suivants :

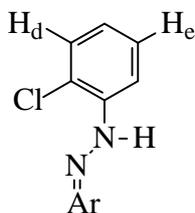


Un singlet à 3.95 ppm correspond les protons dans le groupement (O-CH₃) .

Un singlet à 8.36 ppm pour H_a .

Deux doublet avec un constante de couplage $J = 7.32$ Hz l'un à 8.4 ppm pour H_c et l'autre à 7.52 ppm correspond au proton H_b .

Dans l'AzoI₃, on peut aussi identifier les deux signaux suivants :



(dd) à 8.14 ppm correspond au proton H_d ($J_{ortho} = 8.24$ Hz , $J_{meta\ HdHe} = 1.52$ Hz).

(td) à 7.21 ppm correspond au proton H_e ($J_{ortho} = 7.68$ Hz, $J_{meta\ HeHd} = 1.52$ Hz).

Tableau 3.
Principaux signaux en RMN ¹H caractéristiques des colorants Synthétisés.

composés	δ (ppm) – J (Hz)									
	N-H	Ar	H ₁	H ₂	H _a	H _c	H _b	O-CH ₃	H _d	H _e
AzoI₁	16.30	7.31	7.74	6.85						
		- 7.94	(J=9.45)	(J=9.45)	/	/	/	/	/	/
AzoI₂	17.29	7.36	7.77	6.95						
		- 7.98	(J=9.48)	(J=9.48)	/	/	/	/	/	/
AzoI₃	16.41	7.29	7.73	6.84					(dd)	(td)
		-7.86	(J=9.57)	(J=9.57)	/	/	/	/	8.14 (J=8.24)	7.21 (J=7.68)
AzoI₅	16.70	7.24	7.66	6.75		8.41	7.52			
		- 7.97	(J=9.7)	(J=9.7)	8.36	(J=7.32)	(J=7.32)	3.95	/	/

Dans tous les spectres RMN ¹H on observe un signal large vers 2 ppm caractéristique du groupement (O-H) .

- RMN ¹³C

En RMN ¹³C, les spectre des azo-composés synthétisés donnent des pics correspondants aux groupements fonctionnels suivants :

C=O autour de 172 ppm.

C=N autour de 112 ppm.

C-N autour de 142 ppm.

Ar autour de 125 ppm.

Pour l'AzoI₃ il y a un pic vers 140 ppm caractéristique au groupe C-Cl .Et dans le spectre du composé AzoI₅, on observe (C-O-CH₃) un pic à 56.08 ppm pour le groupement (O-CH₃) et l'autre à 156.29 ppm caractérisé le carbone aromatique (C-O).mais le pic correspondant au groupement fonctionnel C-NO₂ se situe à 179.17 ppm.

Tableau 4.
δ en ppm des différents pics caractéristiques en RMN ¹³C
aux colorants synthétisés.

Composés	δ (ppm)							
	C=O	C=N	C-N	Ar	C-Cl	O-CH3	C-O	C-NO ₂
AzoI₁	172.07	118.53	144.67	121.69 - 133.56	/	/	/	/
AzoI₂	173.06	112.87	140.53	120.70 - 139.59	/	/	/	/
AzoI₃	175.87	116.96	141.52	121.95 - 133.39	140.54	/	/	/
AzoI₅	173.29	107.91	142.56	119.34 - 133.55	/	56.08	156.29	179.17



Chapitre II.

ETUDE SOLVATOCHROMIQUE

ETUDE SOLVATOCHROMIQUE DE L'EQUILIBRE AZO- QUINONEHYDRAZONE DE DERIVES D'AZONAPHTOLS CHROMOGENES.

III.1.GENERALITES.

On sait depuis longtemps que certains groupes d'une molécule donnent naissance à des bandes d'absorption dans des régions données du spectre électromagnétique plus ou moins indépendantes du reste de la molécule [43-44].

Plusieurs groupements chromophores d'une molécule peuvent, s'ils sont isolés, se comporter de façon indépendante ; autrement dit, les électrons impliqués par les transitions sont localisés sur chaque groupement.

La bande d'absorption se déplace progressivement vers les grandes longueurs d'onde pour les grosses molécules présentant une conjugaison accentuée.

Il s'ensuit que les électrons π mise en jeu dans les transitions concernent la molécule tout entière. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de conjugaison ou de résonance, s'explique par le fait que les électrons non localisés sont bien plus éloignés des noyaux atomiques et sont plus faiblement liés dans les grosses molécules ; les niveau d'énergie sont de ce fait plus rapprochés et les bandes spectrales se situent à des longueurs d'onde plus grandes[45].

1.1. Loi de l'absorption.

Les lois de l'absorption ont d'abord été formulées vers **1730** par Lambert puis Bouguer et sont ensuite étendues aux solutions de concentrations variables par Beer aux environs de **1850**. Nous allons dans ce qui suit discuter la loi de *Beer-Lambert* [46].

Soit t la fraction de l'intensité d'une radiation monochromatique transmise à travers un milieu homogène absorbant d'épaisseur l et de concentration c . la loi de *Beer* peut s'écrire :

$$D = \log_{10}(1/t) = \varepsilon c l \quad \text{ou} \quad t = I/I_0$$

La fonction D , appelée capacité d'absorption ou densité optique, présente un intérêt évident puisqu'elle est liée directement à l'épaisseur (l) et à la concentration (c).

On l'appelle coefficient d'extinction moléculaire ou molaire, ou encore capacité d'absorption molaire (ε ou ε_{mol}) lorsque les concentration et épaisseur sont exprimées respectivement en *mole/l* et *cm*. Sa valeur varie avec la longueur d'onde de la lumière utilisée.

t : transmittance.

I_0 : intensité incidente.

I : intensité transmise.

l : épaisseur du porte échantillon (cellule)

Dans le cas d'un mélange comprenant plusieurs substances absorbantes, la loi de *Beer-Lambert* devient additive soit :

$$D = \varepsilon_1 c_1 l_1 + \varepsilon_2 c_2 l_2 + \dots$$

1.2. Les bandes d'absorption.

On distingue 4 types de bandes d'absorption dans les spectres UV des molécules organiques. Elles sont caractérisées par la longueur d'onde de leur maximum d'absorption (λ_{\max}) et par l'intensité de ce maximum [47].

o **Bandes R :**

§ Elles sont dues à une transition électronique $n \rightarrow \pi^*$.

§ Lorsqu'un hétéroatome, porteur d'électrons libres n , fait partie d'un système insaturé ou est conjugué avec un tel système, une transition de faible énergie peut se produire : passage d'un électron n non liant dans une orbitale anti-liante π^* .

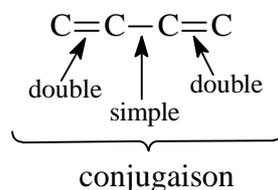
§ Caractéristiques de ces bandes R: faible absorption molaire ; $\varepsilon_{\max} < 100$.

o **Bandes K (Konjugierte) :**

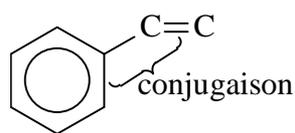
§ Elles sont dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.

§ Elles apparaissent :

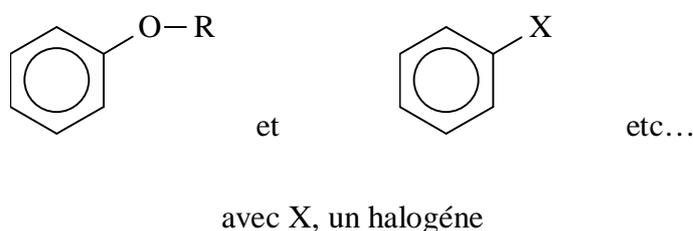
§ dans les spectres de molécules possédant un système de doubles liaisons conjuguées :



§ dans les spectres de molécules aromatiques possédant des substituant chromophoriques :



- Caractéristiques de ces bandes K : forte absorption molaire ; $\epsilon_{\max} > 10\ 000$.
- **Bandes B (Benzénoïdes) :**
 - Elles sont également dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.
 - Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques ou hétéroatomiques.
 - Caractéristiques de ces bandes B : $\epsilon_{\max} < 1\ 000$ avec une structure fine.
- **Bandes E (Ethyléniques) :**
 - Elles sont également dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.
 - Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques substituées par des groupements auxochromes: les substituants dits auxochromes sont des groupements liés au cycle aromatique par un hétéroatome porteur d'électrons libres n :



- Caractéristiques de ces bandes E : leurs ϵ_{\max} varient entre 2 000 et 14000.

Applications.

Application qualitative :

- Les spectres UV fournissent généralement moins de renseignements sur la structure moléculaire de composés comparés aux spectres RMN ou IR.
- Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce à des règles empiriques et à la comparaison avec des spectres-références.

Application quantitative :

Elle est axé principalement sur des applications quantitatives en utilisant la *loi de Beer-Lambert*

1.3. Effets dus aux solvants(solvatochromie).

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution, diffèrent lorsqu'on change de solvant. C'est une des raisons qui rendent les bibliothèques de spectres UV difficilement exploitables . Ces changements traduisent les interactions physiques soluté / solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité. L'étude de ces modifications permet de tirer quelques règles générales [48].

Terminologie usuelle en spectroscopie UV-Visible.

Un certain nombre d'allocutions terminologiques courantes sont souvent utilisées en spectrométrie UV-Visible ; il s'agit essentiellement des termes suivants :

- ***Effet hypsochrome.***

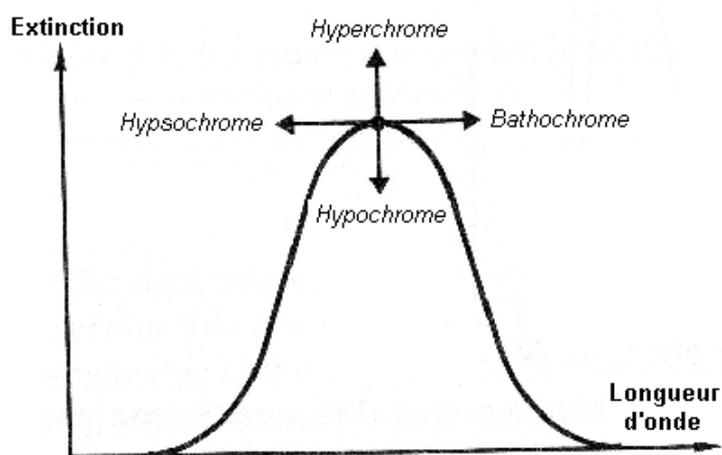
Il existe des transitions pour lesquelles la polarité du chromophore diminue quand on passe de l'état fondamental à l'état excité. Il en est ainsi pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle des cétones en solution. Avant absorption, la polarisation C^+-O^- sera d'autant plus stabilisée que le composé sera en présence d'un solvant polaire dont les molécules seront attirées par effet électrostatique autour du soluté . Ceci aura pour effet de nécessiter plus d'énergie pour provoquer la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$, d'où un déplacement du maximum d'absorption correspondant vers les courtes longueurs d'ondes (**effet hypsochrome**) comparativement à la position de la bande d'absorption de ce chromophore dans un solvant non-polaire. L'état excité étant atteint rapidement , la cage de solvant qui entoure le carbonyle n'a pas le temps de se réorienter pour stabiliser la situation après absorption du photon . Cet effet s'observe également pour la transition $n \rightarrow \sigma^*$. Il est accompagné d'une variation du coefficient d'absorption ϵ .

-Effet bathochrome.

Pour les solutés peu polaires, il n'y a pas d'effet d'orientation des molécules de solvant autour des molécules de soluté. Si le moment dipolaire du chromophore augmente au cours de la transition, l'état final sera plus solvaté. On rencontre cette situation pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des hydrocarbures éthyléniques dont la double liaison de départ est moins polaire avant qu'après absorption du photon. Un solvant polaire a donc pour effet de stabiliser la forme excitée, ce qui favorise la transition : on observe un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes. Cet effet **bathochrome** est défini par rapport au spectre obtenu dans un solvant non polaire. En résumé, l'étude du déplacement et des variations d'intensité des bandes d'absorption par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaître la nature électronique des transitions observées.

-Effet sur le coefficient d'absorption.

Lors de changement de solvant ou d'ajout de substituant sur la molécule, il peut y avoir une modification du coefficient d'extinction molaire. Si ϵ diminue on a alors un **effet hypochrome**, les transitions sont moins favorables et le nombre de photons absorbés diminue. L'effet inverse, pour ϵ qui augmente est appelé **effet hyperchrome**.



Effets de déplacement de l'absorption.

-Chromophores des systèmes conjugués.

Si plusieurs chromophores sont juxtaposés dans une même molécule, l'ensemble forme un système conjugué de chromophores. Le spectre est fortement perturbé par rapport à la simple superposition des effets produits par les chromophores isolés. Plus le nombre d'atomes sur lequel le système conjugué s'étend, plus la délocalisation spatiale des électrons est importante et plus l'écart entre niveau fondamental et niveau excité diminue. Le spectre d'absorption est déplacé " vers le rouge " (effet bathochrome) avec augmentation d'intensité (effet hyperchrome) ; ce phénomène est appelé stabilisation par résonance de l'état excité. Cet effet est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels dont les formules semi-développées présentent des chromophores conjugués étendus[49].

L'absorption des composés aromatiques est beaucoup plus complexe que celle des éthyléniques. Plusieurs transitions, $\pi \rightarrow \pi^*$ sont observées et elles présentent une structure fine. La substitution du noyau modifie les bandes d'absorption de manière très importante.

1.4. Principales classes de solvants.

Il existe deux grandes classes de solvants :

- ***Les solvants aprotiques.*** Dans ces solvants tous les hydrogènes sont liés à des atomes de carbones.
- ***Les solvants protiques.*** Dont certains atomes d'hydrogènes sont liés à un hétéroatomes tels que O ; N ; S ...

A noter que pour ces solvants, il existe deux autres paramètres caractéristiques importants :

- ***La constante diélectrique (ϵ).***

La constante diélectrique indique la capacité, d'un solvant, à séparer les charges.

- ***Le moment dipolaire (μ).***

Le moment dipolaire dépend de la distance qui sépare deux charges partielles ou totales d'une entité.

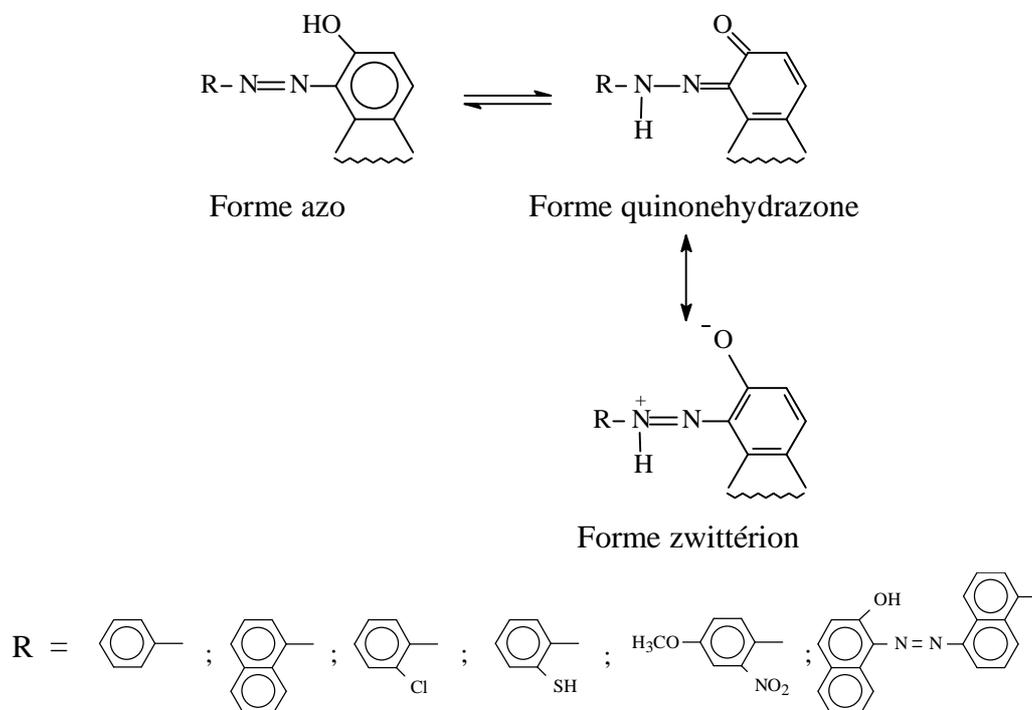
Les solvants aprotiques sont donc séparés en deux catégories, les solvants ***aprotiques apolaires*** (ϵ et μ sont faibles) et ***aprotiques polaires*** (ϵ et μ sont élevés).

III.2. ETUDE SOLVATOCHROMIQUE DE L'EQUILIBRE AZO-QUINONEHYDRAZONE.

Après l'exposé des méthodes de synthèse et des caractérisations spectrométriques des produits obtenus nous avons entrepris l'étude solvatochromique de quelques substrats en vue de déterminer de façon qualitative et quantitative les contributions des différentes formes tautomères coexistantes en solution diluées ($\sim 10^{-5}$ M).

Après avoir réalisé la synthèse des azo-composés nous nous sommes intéressés à l'étude de leurs propriétés d'absorption électronique par spectroscopie U.V-Visible, en vue d'une évaluation illustrée par des courbes quantitatives de la contribution des formes tautomères azo et quinonehydrazone en fonction de la nature du solvant impliqué.

Une série d'azo-composés tinctoriaux ont été préparés par la réaction classique de diazotation d'arylamines primaires suivie d'une copulation sur le β -naphthol. Nous avons choisi six composés pour réaliser l'étude solvatochromique [50-51]. Chacun des azo-composés considérés est mis en solution dans une série de solvants organiques, il s'établit alors un équilibre entre les formes azo et quinonehydrazone dont les structures potentielles – théoriquement possibles- peuvent être schématisées comme suit :



Les intervalles d'absorptions caractéristiques des deux formes tautomères en équilibre, donnés par la littérature, se situent respectivement dans les zones U.V-Visible suivantes [52] :

Forme	Zone de λ_{\max}
Azo	350 – 450 nm
Quinonehydrazone	470 – 500 nm

Ces zones de λ_{\max} sont utilisées comme repères analytiques pour l'identification des bandes d'absorption des deux principales entités en équilibre.

Préparation des solutions pour analyse spectroscopique.

Une série de solutions 10^{-5} M des composés [Azo I₁ ; Azo I₂ ; Azo I₃ ; Azo I₄ ; Azo I₅ ; Azo I₆] sont préparées à température ambiante (25°C) , dans une série de solvants purs distillés de polarité variable.

La solution 10^{-5} M est préparée à partir d'une solution mère 10^{-3} M, on sait que :

$$C = n / V \Rightarrow n = C.V \text{ pour } V = 50.10^{-3} \text{ l et } C = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow n = 5.10^{-5} \text{ mole}$$

Donc pour chaque colorant on a pesé $m[\text{g}] = M.n [\text{g/mol}].[mol]$ qu'on solubilise dans un solvant donné. Ceci nous permet d'obtenir une solution « mère » de concentration 10^{-3} mol/l. Par dilution les solution « mère » sont ensuite utilisées pour préparer des solutions diluées 10^{-5} M.

Pour obtenir la solution diluée de concentration 10^{-5} mol/l, on prend 0.25ml de la solution mère (10^{-3} mol/l) et on complète à 25 ml par le solvant [53].

Les solvants choisis pour réaliser cette étude sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1. Caractéristiques physiques des solvants utilisés [54].

solvants	Nature	Polarité	Force	ϵ (constante diélectrique)	μ (Debyes)	Limite de transparence
Méthanol	Protique Polaire	5.1	0.95	32.7	2.87	210 nm
Ethanol	Protique Polaire	4.3	0.88	24.55	1.66	210 nm
Acétate d'éthyle	aprotique polaire	4.3	0.58	6.02	1.88	260 nm
THF	aprotique apolaire	4.2	0.45	7.58	1.75	220 nm
Dichloro méthane	aprotique apolaire	3.1	0.42	8.93	1.44	245 nm
o-Xylène	aprotique apolaire	2.5	0.26	2.58	0.45	290 nm

La polarité du solvant traduit son pouvoir solvatant qui dépend à son tour de la somme de toutes les interactions intermoléculaires dont le solvant et le siège [55].

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...[56]

Les λ_{\max} en nanomètre (nm) et les densités optique (D.O) des bandes d'absorption U.V-Visible caractéristiques des deux formes tautomères respectives azo et quinonehydrazone pour chacun des azo-composés considérés dans les différents solvants sont rassemblés dans le **tableau 2**.

En effet 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 »[57].

L'effet combiné soluté-solvant-spectre d'absorption permet dans certains cas bien définis d'étudier qualitativement ou quantitativement les équilibres azo-hydrazone et caractériser par le biais de courbes solvatochromiques d'absorption l'abondance relative des formes tautomères mises en jeu en fonction des solvants impliqués et de la concentration de l'azo-composé pris comme soluté à température constante dans un domaine de concentration bien défini (généralement faible) [58-59].

Tableau 2. Maximum d'absorption λ_{\max} en (nm) et densité optique des formes azo et quinonehydrazone des composés considérés.

Solvants		Méthanol		Ethanol		Acétate d'éthyle	
Composés	Forme	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O
Azo I ₁	Azo	416.5	0.1596	420.7	0.1539	417.0	0.2102
	Hydrazo	477.5	0.2007	477.0	0.1897	472.5	0.2257
Azo I ₂	Azo	444.5	0.0604	443.0	0.0832	448.5	0.1636
	Hydrazo	508.0	0.0741	504.5	0.1083	498.5	0.2183
Azo I ₃	Azo	363.8	0.0781	357.2	0.0763	350.4	0.0969
	Hydrazo	479.5	0.1994	479.5	0.2158	475.0	0.2513

Solvants		Dichlorométhane		o-Xylène		THF	
Composés	Forme	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O
Azo I ₁	Azo	431.1	0.1652	433.7	0.1440	432.1	0.1828
	Hydrazo	479.5	0.2203	477.0	0.1688	472.5	0.2036
Azo I ₂	Azo	445.3	0.1554	450.9	0.1474	447.0	0.1639
	Hydrazo	509.5	0.2456	507.0	0.2113	502.5	0.2244
Azo I ₃	Azo	354.8	0.0802	364.7	0.0863	344.2	0.0822
	Hydrazo	480.5	0.2436	479.5	0.2107	476.5	0.2522

Solvants		Méthanol		Ethanol		Acétate d'éthyle	
Composés	Forme	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O
Azo I ₄	Azo	362.0	0.0441	362.6	0.0426	355.8	0.0657
	Hydrazo	477.0	0.0415	482.5	0.0416	480.1	0.0515
Azo I ₅	Azo	408.6	0.0438	412.9	0.0468	413.0	0.1788
	Hydrazo	515.0	0.0503	505.4	0.0564	499.0	0.3086
Azo I ₆	Azo	361.9	0.0417	361.1	0.0398	367.5	0.0449
	Hydrazo	507.2	0.0381	507.3	0.0382	516.0	0.0464

Solvants		Dichlorométhane		o-Xylène		THF	
Composés	Forme	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O	λ_{\max}	D.O
Azo I ₄	Azo	360.7	0.0447	360.6	0.0460	351.6	0.1298
	Hydrazo	483.9	0.0402	476.8	0.0397	476.1	0.0703
Azo I ₅	Azo	415.0	0.1610	414.0	0.1347	413.5	0.1637
	Hydrazo	524.0	0.3029	503.5	0.2565	501.0	0.2814
Azo I ₆	Azo	370.9	0.0571	360.8	0.0510	360.5	0.0692
	Hydrazo	535.5	0.0879	531.9	0.0586	523.5	0.0888

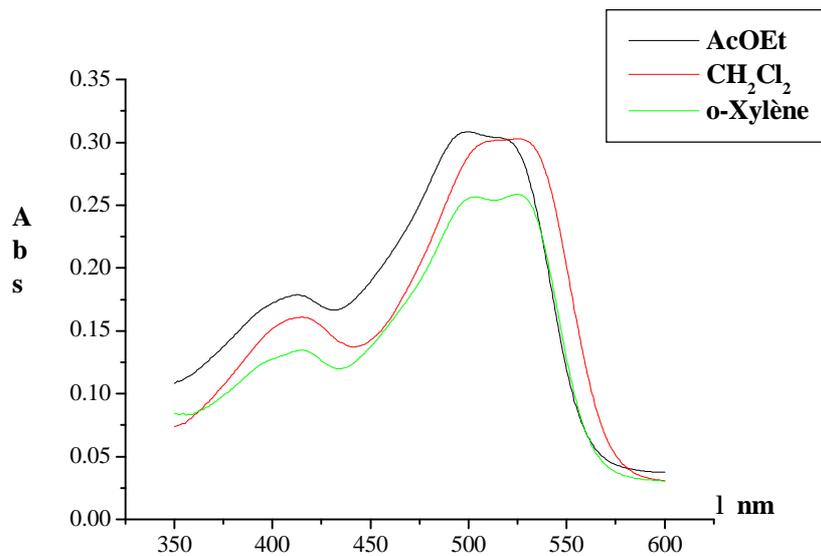


Figure 1.Aspect de l'allure des spectre U.V-Visible montrant l'effet des solvants AcOEt, CH₂Cl₂ et o-Xylène sur Azol₅ .

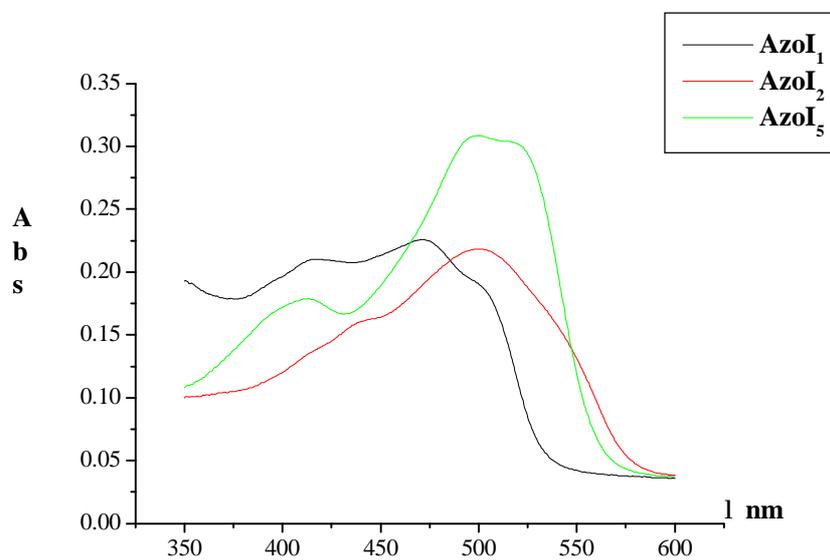
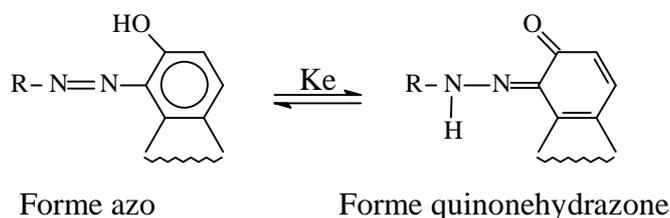


Figure 2.Aspect de l'allure des spectre U.V-Visible montrant l'effet des substituants dans acétate d'éthyle sur AzoI₁, AzoI₂ et AzoI₅ .

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



La méthode de calcul utilisée pour déterminer les pourcentages relatifs des deux formes tautomères est la suivante [60-63] :

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

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

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

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

$$\text{azo \%} = 100 - \text{hydrazo \%}$$

$D.O$: densité optique, ε : coefficient d'extinction molaire ; c : concentration en mol/l ; l : l'épaisseur de la cellule = 1 cm .

$[azo]$: concentration de la forme azo ; $[hydrazo]$: concentration de la forme quinonehydrazone.

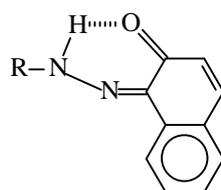
Les résultats obtenus sont représentés dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Variation quantitative des formes azo et quinonehydrazone en fonction du solvant à 25°C.

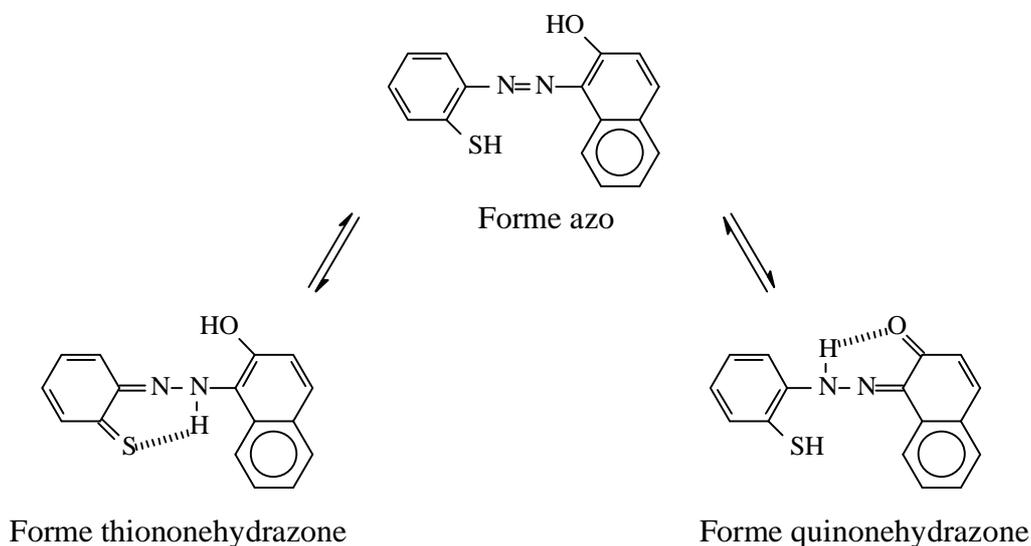
Solvants	Composés											
	Azo I ₁		Azo I ₂		Azo I ₃		Azo I ₄		Azo I ₅		Azo I ₆	
	Azo%	hyd%										
Méthanol	44.3	55.7	44.9	55.1	28.1	71.9	51.5	48.5	46.5	53.5	52.3	47.7
Ethanol	44.8	55.2	43.5	56.5	26.1	73.9	50.6	49.4	45.3	54.7	51.0	49.0
Acétate d'éthyle	48.2	51.8	42.8	57.2	27.8	72.2	56.1	43.9	36.7	63.3	49.2	50.8
THF	47.3	52.7	42.2	57.8	24.6	75.4	64.9	35.1	36.8	63.2	43.8	56.2
Dichloro méthane	42.8	57.2	38.8	61.2	24.8	75.2	52.6	47.4	34.7	65.3	39.4	60.6
o-Xylène	46.0	54.0	41.1	58.9	29.1	70.9	53.7	46.3	34.5	65.5	46.5	53.5

La représentation quantitative de la forme quinonehydrazone de chaque azo-composé en fonction de la polarité du solvant sont illustrées par les courbes de la **figure 3**.

On constate que pour l'ensemble des composés azoïque considérés sauf le composé AzoI₄, la forme quinonehydrazone est toujours majoritaire par rapport à la forme azo correspondante dans l'ensemble des solvants utilisés. En effet, cette constatation est justifiée par le fait que cette forme est thermodynamiquement plus favorable par suite de l'étendue de la conjugaison et de la chélation par liaison hydrogène conduisant à une structure cyclique à six chaînons décompressée de stabilité plus grande :



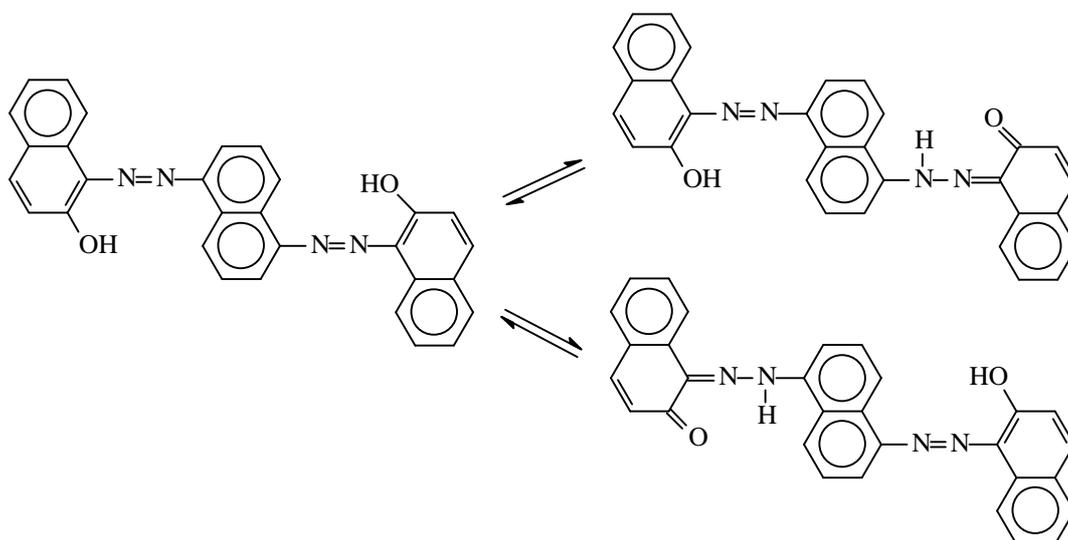
Au contraire dans le composé AzoI₄ la forme azo est toujours majoritaire par rapport à la forme quinonehydrazone correspondante dans l'ensemble des solvants utilisés. on justifie cette observation par la présence d'une autre forme tautomère thiononehydrazone plus stable :



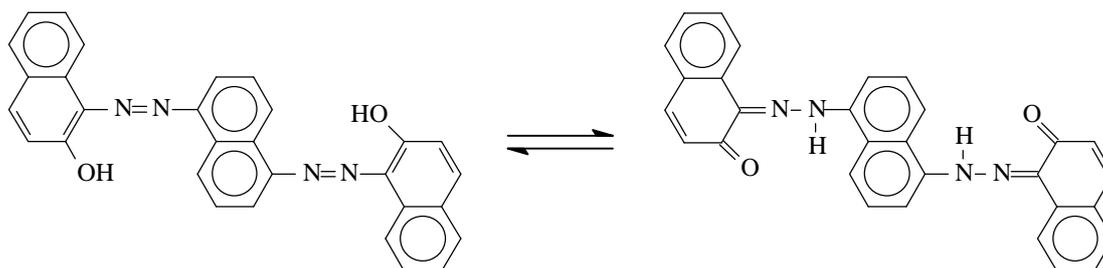
Mais, si on prend en considération la forme thiononehydrazone dans les calculs précédents la proportion relative de la forme azo diminue c'est à dire :

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

Dans le composé Azol₆ on observe que les proportions des deux formes tautomères sont sensiblement identiques dans les trois solvants polaires, on peut expliquer cette égalité par la nature structurale de ce composé qui est disazoïque à résidus latérales similaires porteurs de groupes hydroxyles. L'équilibre mis en jeu est le suivant :



On constate aussi que la forme quinonehydrazone est favorisée par rapport à la forme azo dans les solvants apolaires. La polarité du solvant reste un facteur d'influence déterminant de l'équilibre :



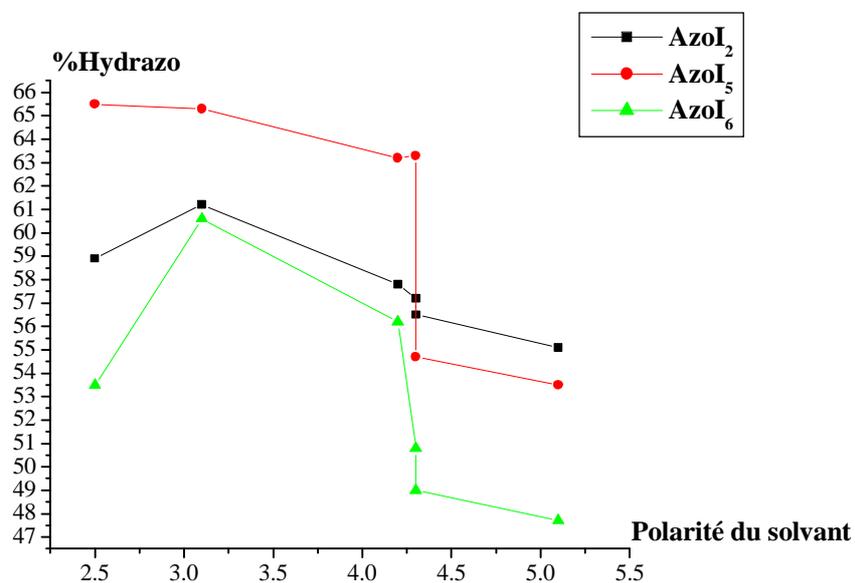
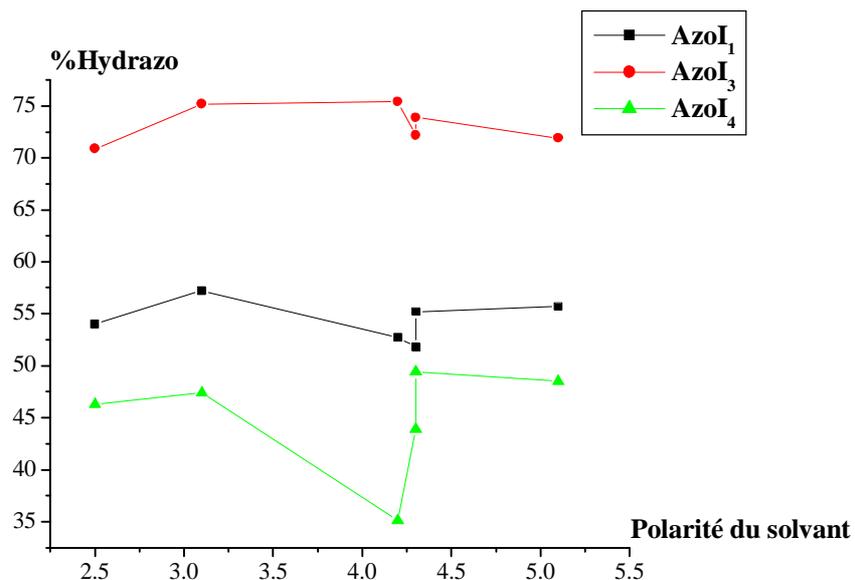


Figure 3. Représentation quantitative des formes quinonehydrazone en fonction de la polarité du solvant.

Pour constater les phénomènes observés dans les deux composés il faut faire une étude plus approfondie sur une série de composés qui appartiennent à la même classe de l'AzoI₄ et l'AzoI₆.

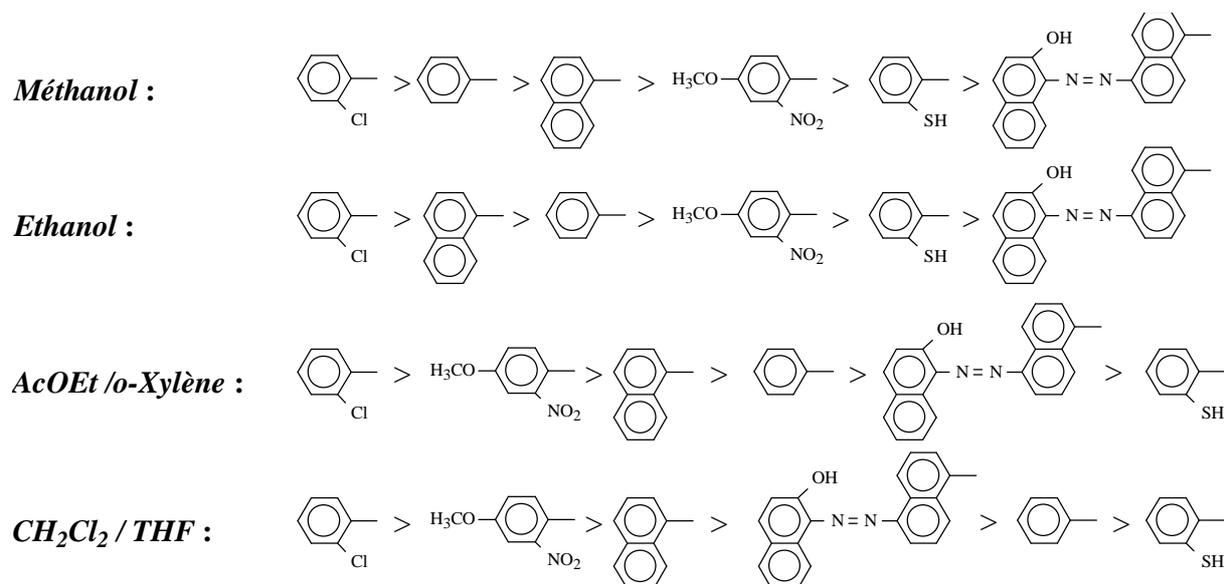
D'après les différentes courbes précédentes relatives aux six composés étudiés on peut dire que la forme quinonehydrazone est d'autant plus favorisée dans les solvants aprotiques apolaires (surtout dans dichloromethane) par rapport aux solvants aprotiques polaires. Et dans les solvants protiques la forme quinonehydrazone est d'autant plus favorisée dans l'éthanol par rapport au méthanol. Mais lorsqu'on a comparé les solvants polaires protiques avec les solvants polaires aprotiques, on a observé que pour les composés (AzoI₂,AzoI₅ ,AzoI₆) la forme quinonehydrazone est plus favorisée dans le solvant polaire aprotique, au contraire dans l'azo-composé (AzoI₁ ,AzoI₃ ,AzoI₄) elle est favorisée dans les solvants polaires protiques. En général la forme quinonehydrazone est plus favorisée dans les solvants aprotiques comparativement aux solvants protiques, sauf l'AzoI₄ dont la forme quinonehydrazone est favorisée dans les solvants protiques.

Les constantes d'équilibre respectives K_e , pour chacun des azo-composés en solution, calculées à partir des proportions relatives des deux formes tautomères coexistantes, dans chacun des solvants sont consignées dans le **tableau 4**.

Tableau 4. Calcul de la constante d'équilibre K_e des deux formes tautomères à 25°C dans les différents solvants.

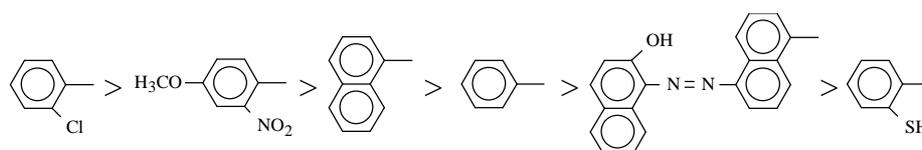
Solvants	$K_e = \text{hydrazo \%} / \text{azo \%}$					
	Azo I ₁	Azo I ₂	Azo I ₃	Azo I ₄	Azo I ₅	Azo I ₆
Méthanol	1.257	1.227	2.558	0.942	1.151	0.912
Ethanol	1.232	1.298	2.831	0.976	1.208	0.961
Acétate d'éthyle	1.075	1.336	2.597	0.782	1.725	1.033
THF	1.114	1.369	3.065	0.541	1.717	1.283
Dichloro Methane	1.336	1.577	3.032	0.901	1.882	1.538
o-Xylène	1.174	1.433	2.436	0.862	1.924	1.151

On constate, d'après les valeurs ci-dessus, que dans le même solvant, la variation de la constante d'équilibre est influencée par la nature structurale du groupement R et que les séquences respectives de classement décroissant de K_e en fonction de R pour chacun des solvants sont :



On observe que le groupe chlorobenzène dans tous les solvants utilisés influence la constante d'équilibre de façon à augmenter la proportion relative de la forme quinonehydrazone.

La représentation graphique de $K_{eMoyenne}$ de chacun des azo-composés dans les différents solvants utilisés en fonction de la nature structurale du groupe R (**figure 4**), permet de classer les différents groupements R selon leur influence décroissante sur la constante d'équilibre moyenne, qui donne l'ordre suivant :



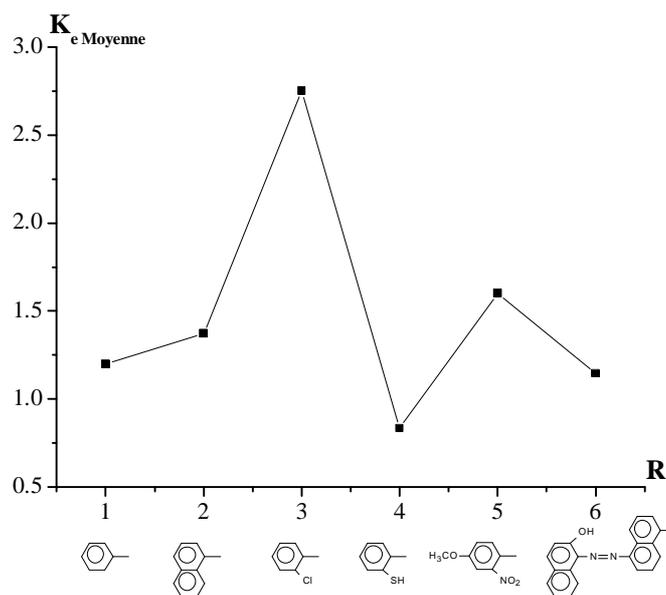
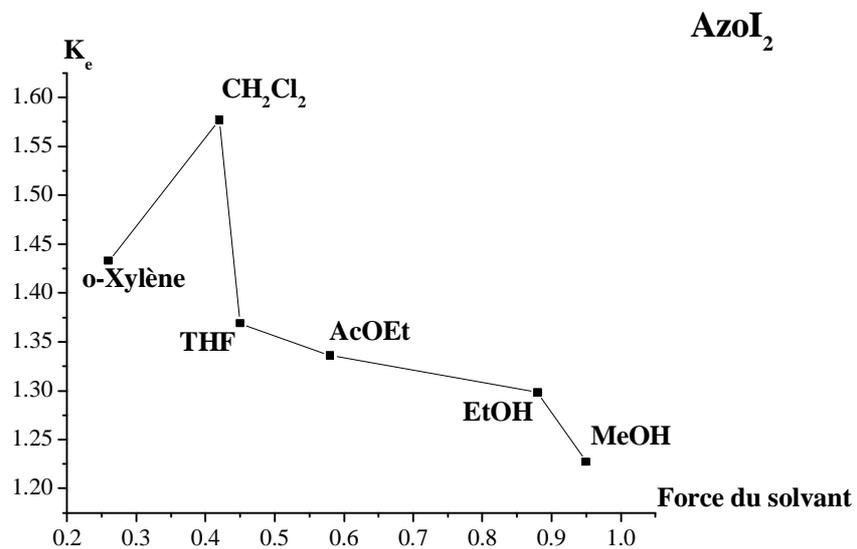
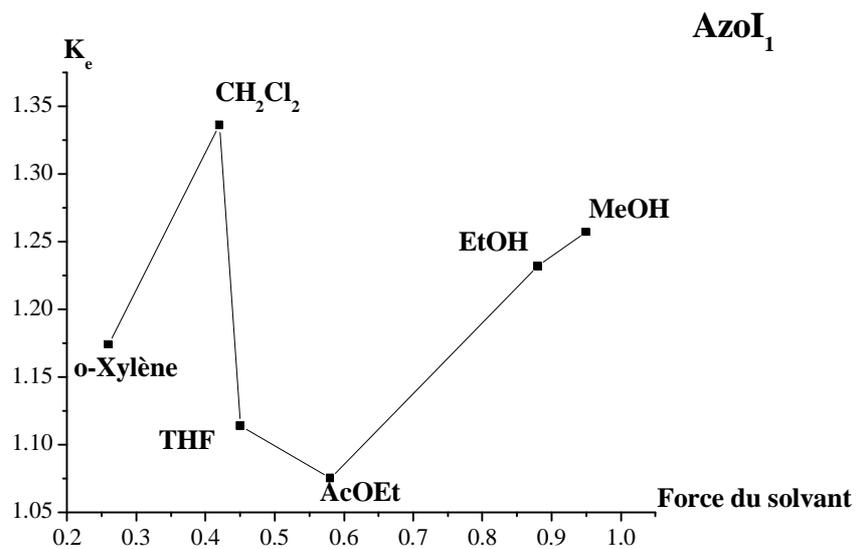
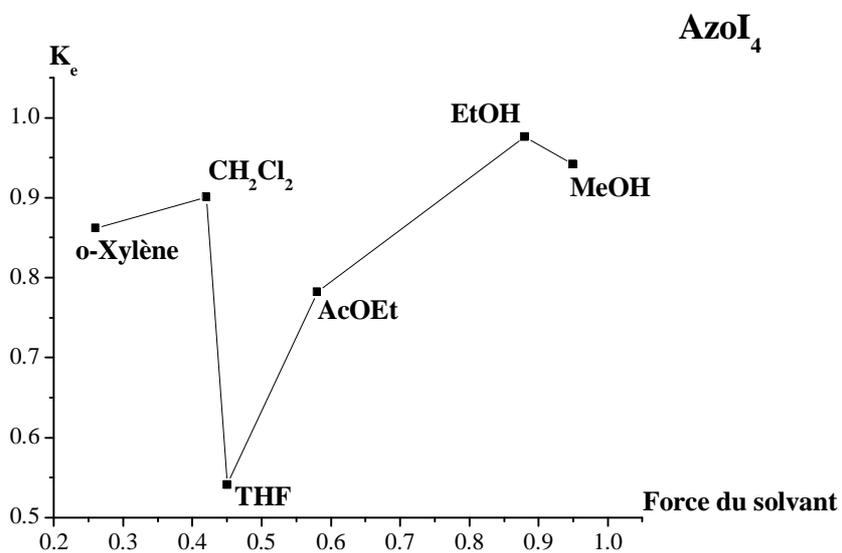
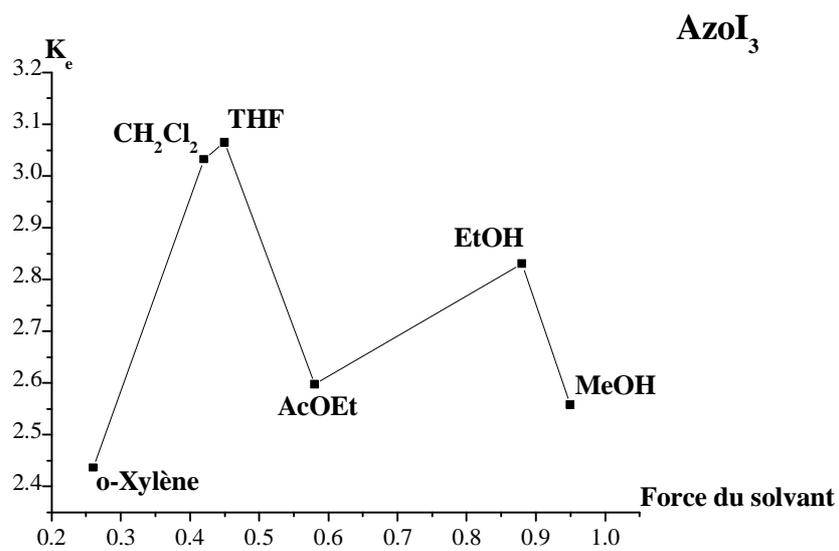


Figure 4. Représentative de K_e Moyenne en fonction de la nature structurale de groupement R.

La représentation graphique de K_e en fonction de la force du solvant pour chacun des six composés considérés, conduit à l'obtention de courbes, à variation non régulière dont les allures sont illustrées par de la **figure 5**.





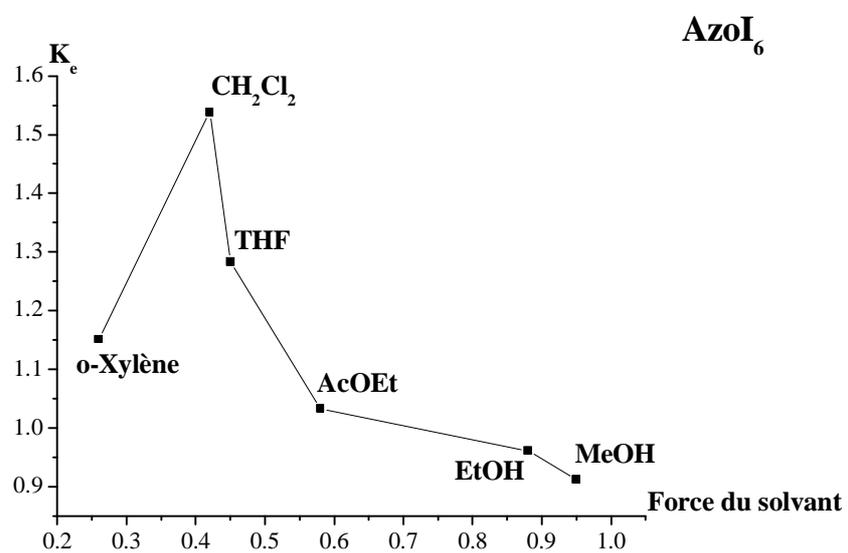
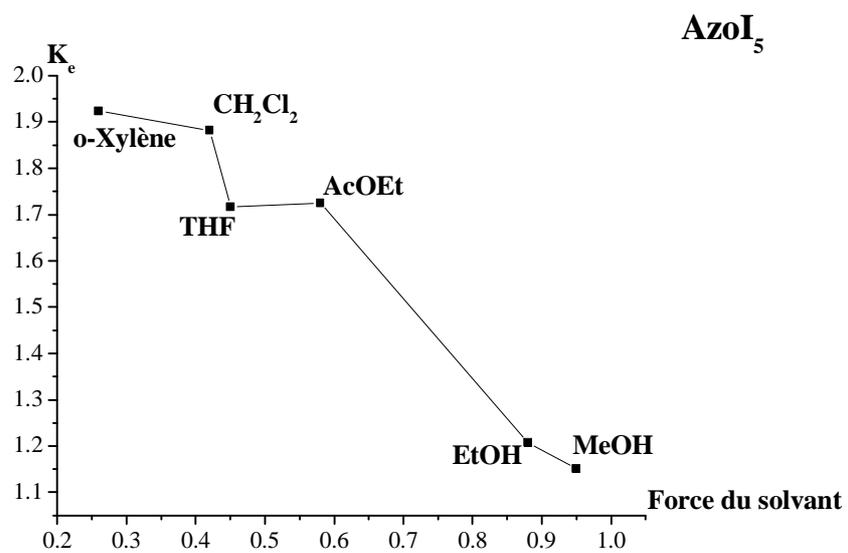


figure 5. Courbes représentatives de K_e en fonction de la force du solvant.

Pour le composé AzoI₁, on observe une variation croissante de la forme quinonehydrazone quand la force du solvant augmente dans les solvants polaires et la prédominance décroissante de cette dernière, en fonction de la force du solvant, soit :



Par contre dans le cas de solvants aprotiques et à l'exception de l'o-xylène on a une variation décroissante de cette dernière forme quand la force du solvant augmente.



Pour AzoI₂ et AzoI₆, et à l'exception de l'o-xylène la forme quinonehydrazone est d'autant plus favorisée que la force du solvant diminue et le classement décroissant suit l'ordre :



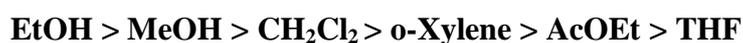
Pour le composé AzoI₅, une variation analogue à la précédente est observée dans l'ensemble des solvants à caractère protique ou aprotique, avec la prédominance décroissante de la forme quinonehydrazone , soit :



Pour l'AzoI₃, l'augmentation de la force du solvant pour les solvants aprotiques apolaires conduit à l'augmentation de la forme quinonehydrazone.



La prédominance décroissante de la forme quinonehydrazone dans les composés AzoI₃ et AzoI₄ respectivement en fonction de la force du solvant suit l'ordre :



La représentation graphique de K_e Moyenne pour chacun des solvants en fonction de la force du solvant pour les azo-composés étudiés, (**figure 6**) , montre la prédominance décroissante de la forme quinonehydrazone dans les solvants considérés qui suit l'ordre :

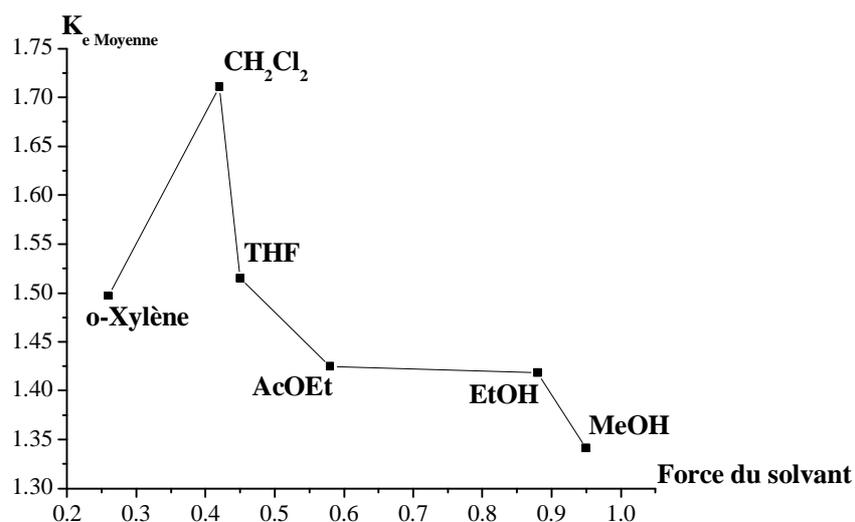
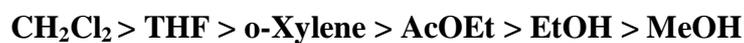


Figure 6. Représentatives de $K_{eMoyenne}$ en fonction de la force du solvant.

Conclusion :

La forme quinonehydrazone est influencée par la nature du solvant et la nature structurale du groupement R.

Cette dernière forme est d'autant plus favorisée avec les solvants ou les composés qui contiennent un halogène ou des groupes électro-attracteurs.



Chapitre IV.

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

IV.1. INTRODUCTION

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

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

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

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

Hypothèse et affinement de structure.

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

Les méthodes directes sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont basées sur des calculs de statistique et de probabilité mis au point en **1950** par J.Karle et H.Hauptmann [64].

Les méthodes dites de Patterson et directes (programme SHELXS) [65] sont les plus utilisées et elles conduisent à une structure partielle, c'est à dire aux coordonnées x,y,z de certains atomes, et ceux qui manquent sont localisés par des Fourier différences tridimensionnelles.

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

Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes sont affinés par la méthode des moindres carrés à matrices totales (au moyen du programme SHELXL) jusqu'à leur convergence [66].

La fonction minimisée est :

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

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

F_o : facteurs de structure observés ;

F_c : facteurs de structure calculés ;

ω : facteur de pondération ;

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

L'accord entre les facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c) est évalué par les facteurs de reliabilité, qui sont calculés après chaque cycle d'affinement [67].

$$R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$$

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

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

L'écart type calculer est :

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

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

m : nombre de réflexions indépendantes

n : nombre de paramètres affinés

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

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

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

Fonction des différents programmes (figure 1).

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

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

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

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

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

ORTEP3 Sous Windows : illustration graphique des structures.

CIFAB : affichage des résultats en format CIF.

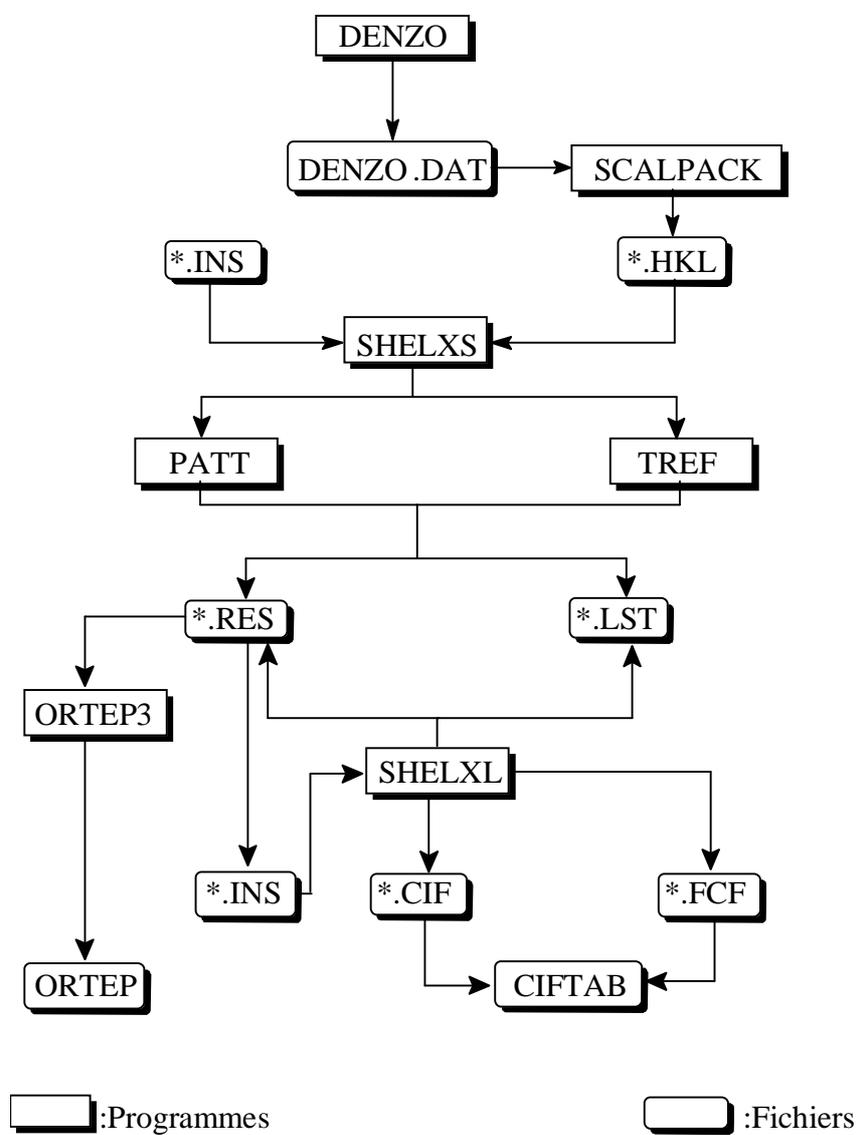


Figure 1.

IV.2. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE $C_{16}H_{12}N_2O$.

2.1. Synthèse.

Le composé $C_{16}H_{12}N_2O$ (1-phenylazo-2-naphtol) a été préparé sous forme de poudre de couleur rouge par la méthode de synthèse classique de colorants azoïques (réaction de diazotation d'aniline suivie d'une copulation sur le β -naphtol).

Par recristallisation dans l'**éthanol**, des cristaux ont été obtenus et isolés sous forme d'aiguilles de couleur rougeâtre, stables à l'air.

2.2. Etude cristallographique.

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

Le **tableau 1** rassemble les valeurs de ces paramètres ainsi que certaines caractéristiques physiques.

Tableau 1 : Données cristallographiques.

Formule	$C_{32}H_{24}N_4O_2$	
Poids moléculaire (g/mol)	496.55	
Dimension de la maille	$a = 5.8279(2)$ $b = 17.5554(6)$ $c = 24.9321 (10)$	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 92.0279(10)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$P_{2_1/c}$	
Volume (\AA^3)	2549.23 (16)	
Z : nombre de motif par maille	4	
Densité calculée (g/cm^3)	1.294	
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.083	

2.3. Enregistrement et traitement des intensités diffractées

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

Tableau 2. Conditions d'enregistrement.

Température	293(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement λ -Mo	0.71073 (Å)
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω -2 θ
Limite en θ (°)	2.00 à 25.04
Limite de l'enregistrement	-6 \leq h \leq +6 -20 \leq k \leq +20 -28 \leq l \leq +29
Réflexions collectées	14925

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

2.4. Détermination et affinement de la structure.

Les 14925 réflexions collectées et corrigées du facteur Lorentz-polarisation à l'aide du programme SCALPACK, sont réduites en 4489 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé $C_{16}H_{12}N_2O$ qui s'est recristallisé avec formation de dimères de formule $C_{32}H_{24}N_4O_2$.

La résolution de la structure $C_{32}H_{24}N_4O_2$ a été menée par les méthodes directes du programme SHELXS-97. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants.

A l'aide d'un programme de moindre carrés SHELXL-97, l'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope donne aux facteurs de reliabilité pondéré ωR_2 la valeur de 0.2086 et non pondéré R_1 la valeur de 0.1221.

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

$$\omega R_2 = 0.1661 \quad R_1 = 0.0620 \quad G.O.F = 0.992 .$$

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

Tableau 3. Fourier finale.

	x	y	z	e/A ³
Q1	-0.1584	0.3409	0.2527	0.54
Q2	1.2742	0.1382	-0.1581	0.16
Q3	0.4202	0.2590	0.0353	0.16
Q4	0.3799	0.2449	0.0224	0.15
Q5	-0.1765	0.5516	0.1288	0.15
Q6	-0.7984	0.3402	0.1175	0.14
Q7	0.4776	0.4354	0.3398	0.14
Q8	-0.1662	0.1964	0.1087	0.14
Q9	-0.6265	0.3981	0.1364	0.14
Q10	-0.1740	0.1645	0.1285	0.13
Q11	0.1335	0.3552	0.3279	0.13
Q12	-0.2378	0.1994	0.1441	0.13
Q13	-0.1444	0.2603	0.1138	0.13
Q14	0.3888	0.4159	0.3330	0.13
Q15	0.2666	0.2200	0.0195	0.12
Q16	0.2539	0.0237	0.0107	0.12
Q17	-0.7021	0.4664	0.1035	0.12
Q18	0.5000	0.0000	0.0000	0.12
Q19	1.1989	0.0817	-0.1331	0.12
Q20	0.0435	0.5566	0.1789	0.12

Le **tableau 4** présente les coordonnées fractionnaires de tous les atomes de la molécule $C_{32}H_{24}N_4O_2$ ainsi que leur facteurs d'agitation thermique avec les écarts-types entre parenthèses, les distances intra-atomiques et les angles de liaisons sont présentés dans les **tableaux 5 et 6** respectivement.

La numérotation des atomes correspond à celle de la **figure 2**, vue en perspective de la molécule **1** et la molécule **2** dessinées à l'aide du programme ORTEP3 SOUS WINDOWS [68].

Tableau 4. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
N(1)	4714(3)	1985(1)	100(1)	63(1)
N(2)	3455(4)	1385(2)	178(1)	64(1)
O(1)	5822(3)	641(1)	-492(1)	83(1)
C(1)	6453(4)	1931(2)	-238(1)	60(1)
C(2)	7003(5)	1254(2)	-532(1)	68(1)
C(3)	8948(5)	1274(2)	-876(1)	73(1)
C(4)	10251(5)	1904(2)	-906(1)	72(1)
C(5)	9787(5)	2585(2)	-612(1)	67(1)
C(6)	7860(4)	2612(2)	-285(1)	63(1)
C(7)	7424(6)	3279(2)	3(1)	75(1)
C(8)	8854(6)	3888(2)	-29(2)	89(1)
C(9)	10780(7)	3863(2)	-340(2)	95(1)
C(10)	11223(6)	3228(2)	-631(2)	84(1)
C(11)	1631(4)	1444(2)	530(1)	62(1)
C(12)	250(5)	810(2)	594(1)	70(1)
C(13)	-1604(5)	850(2)	923(2)	80(1)
C(14)	-2069(5)	1510(2)	1185(2)	80(1)
C(15)	-673(6)	2145(2)	1127(2)	83(1)
C(16)	1160(5)	2116(2)	798(1)	73(1)
N(3)	551(4)	5183(1)	2103(1)	68(1)
N(4)	-697(4)	4569(1)	2174(1)	72(1)
O(2)	1850(4)	4176(1)	2961(1)	93(1)
C(17)	2391(4)	5298(2)	2429(1)	64(1)
C(18)	3079(6)	4772(2)	2859(2)	82(1)
C(19)	5183(7)	4935(3)	3158(2)	94(1)
C(20)	6463(6)	5554(2)	3042(2)	90(1)
C(21)	5789(5)	6086(2)	2637(1)	69(1)
C(22)	3751(5)	5972(2)	2332(1)	66(1)
C(23)	3122(6)	6514(2)	1944(2)	81(1)
C(24)	4456(7)	7139(2)	1859(2)	95(1)

C(25)	6470(7)	7254(2)	2155(2)	98(1)
C(26)	7145(6)	6737(2)	2536(2)	86(1)
C(27)	-2610(5)	4440(2)	1829(1)	71(1)
C(28)	-3882(6)	3776(2)	1917(2)	88(1)
C(29)	-5803(7)	3630(3)	1598(2)	106(1)
C(30)	-6490(7)	4122(3)	1196(2)	104(1)
C(31)	-5239(7)	4776(3)	1108(2)	102(1)
C(32)	-3287(6)	4930(2)	1430(2)	85(1)

Coordonnées atomiques d'hydrogène ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(2N)	3860(5)	910(18)	-18(13)	77(9)
H(3)	9310(5)	776(18)	-1103(14)	87(9)
H(4)	11630(5)	1902(17)	-1145(14)	86(9)
H(7)	6100(5)	3314(16)	191(14)	78(9)
H(8)	8600(5)	4350(2)	173(16)	105(12)
H(9)	11760(5)	4271(19)	-349(15)	89(10)
H(10)	12690(5)	3189(16)	-882(14)	84(9)
H(12)	670(4)	325(15)	410(12)	58(7)
H(13)	-2510(6)	410(2)	950(17)	108(12)
H(14)	-3460(6)	1515(19)	1409(16)	104(11)
H(15)	-1060(6)	2630(2)	1289(16)	104(12)
H(16)	2120(5)	2553(17)	733(14)	89(10)
H(4N)	-90(3)	4118(10)	2536(8)	22(4)
H(19)	5870(6)	4570(2)	3450(2)	128(14)
H(20)	8130(5)	5626(17)	3268(14)	88(9)
H(23)	1920(5)	6437(17)	1726(14)	78(10)
H(24)	3980(6)	7470(2)	1617(16)	98(13)
H(25)	7310(5)	7710(2)	2074(14)	93(10)
H(26)	8550(6)	6794(18)	2779(16)	101(11)
H(28)	-3260(3)	3358(12)	2241(10)	36(6)

H(29)	-6830(7)	3040(3)	1680(2)	151(15)
H(30)	-7970(6)	4032(19)	1006(17)	108(12)
H(31)	-5680(6)	5190(2)	877(17)	100(13)
H(32)	-2740(5)	5391(17)	1375(13)	72(10)

Tableau 5. Distances inter atomiques (Å) dans le composé C₃₂H₂₄N₄O₂.

N(1)-N(2)	1.301(3)
N(1)-C(1)	1.344(3)
N(2)-C(11)	1.406(4)
O(1)-C(2)	1.283(3)
C(1)-C(2)	1.439(4)
C(1)-C(6)	1.457(4)
C(2)-C(3)	1.446(4)
C(3)-C(4)	1.344(4)
C(4)-C(5)	1.434(4)
C(5)-C(10)	1.406(4)
C(5)-C(6)	1.412(4)
C(6)-C(7)	1.401(4)
C(7)-C(8)	1.360(5)
C(8)-C(9)	1.388(5)
C(9)-C(10)	1.359(5)
C(11)-C(12)	1.385(4)
C(11)-C(16)	1.386(4)
C(12)-C(13)	1.382(5)
C(13)-C(14)	1.362(5)
C(14)-C(15)	1.390(5)
C(15)-C(16)	1.371(4)
N(3)-N(4)	1.316(3)
N(3)-C(17)	1.339(4)
N(4)-C(27)	1.402(4)
O(2)-C(18)	1.298(4)

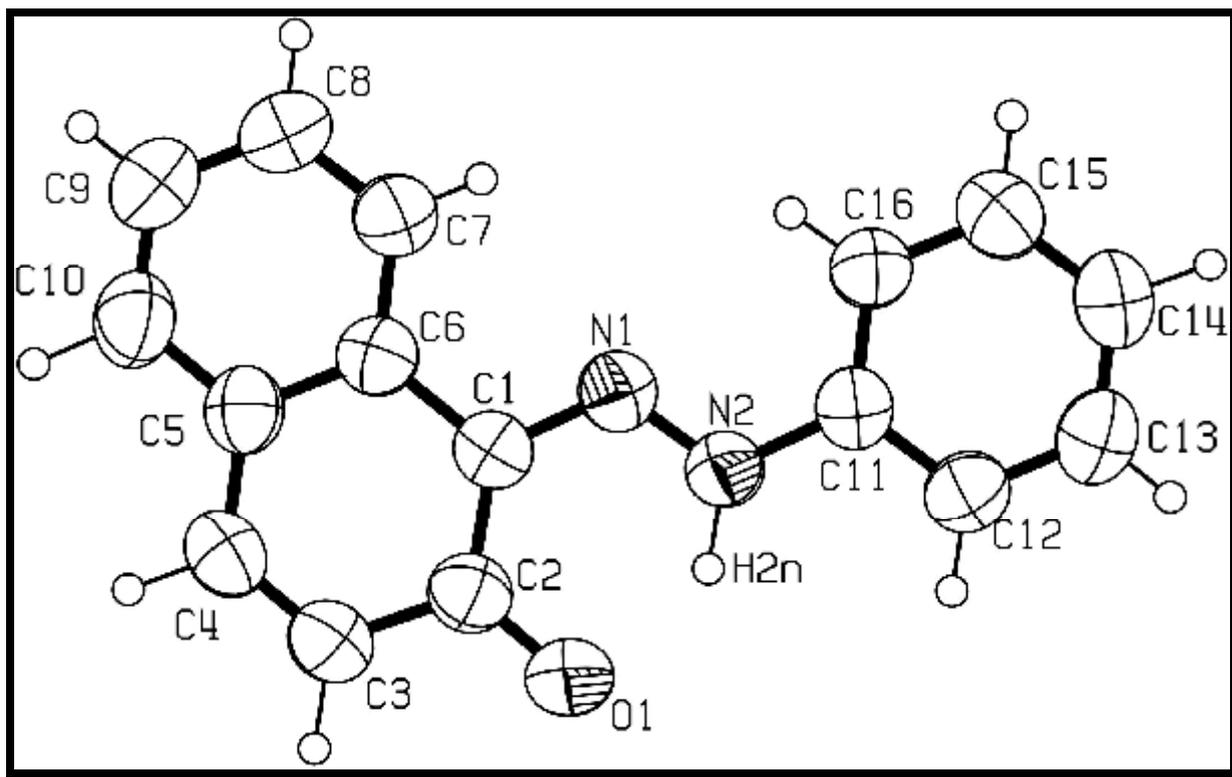
C(17)-C(22)	1.448(4)
C(17)-C(18)	1.461(5)
C(18)-C(19)	1.441(5)
C(19)-C(20)	1.355(5)
C(20)-C(21)	1.421(5)
C(21)-C(22)	1.402(4)
C(21)-C(26)	1.416(5)
C(22)-C(23)	1.398(5)
C(23)-C(24)	1.365(5)
C(24)-C(25)	1.380(5)
C(25)-C(26)	1.362(5)
C(27)-C(32)	1.363(5)
C(27)-C(28)	1.403(5)
C(28)-C(29)	1.375(6)
C(29)-C(30)	1.370(6)
C(30)-C(31)	1.382(6)
C(31)-C(32)	1.395(5)

Tableau 6. Angles de liaisons (en degrés) dans le composé C₃₂H₂₄N₄O₂.

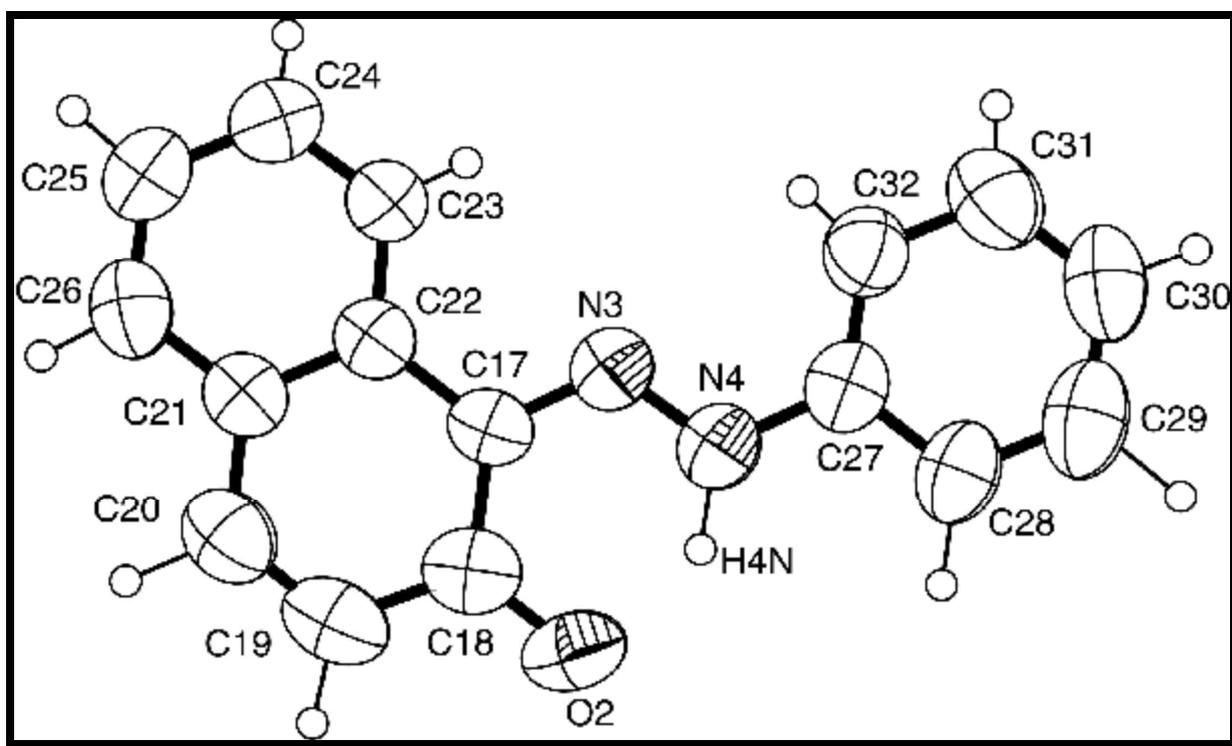
N(2)-N(1)-C(1)	118.7(2)
N(1)-N(2)-C(11)	118.5(2)
N(1)-C(1)-C(2)	124.3(3)
N(1)-C(1)-C(6)	115.6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	120.1(3)
O(1)-C(2)-C(1)	121.5(3)
O(1)-C(2)-C(3)	120.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.3(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)	122.7(3)
C(10)-C(5)-C(6)	118.5(3)
C(10)-C(5)-C(4)	122.0(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.5(3)

C(7)-C(6)-C(5)	119.1(3)
C(7)-C(6)-C(1)	122.1(3)
C(5)-C(6)-C(1)	118.7(3)
C(8)-C(7)-C(6)	120.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)	121.1(4)
C(10)-C(9)-C(8)	119.8(4)
C(9)-C(10)-C(5)	121.1(3)
C(12)-C(11)-C(16)	120.2(3)
C(12)-C(11)-N(2)	117.9(3)
C(16)-C(11)-N(2)	121.9(3)
C(13)-C(12)-C(11)	119.8(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.1(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.3(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.2(4)
C(15)-C(16)-C(11)	119.4(3)
N(4)-N(3)-C(17)	118.5(3)
N(3)-N(4)-C(27)	118.7(3)
N(3)-C(17)-C(22)	117.0(3)
N(3)-C(17)-C(18)	122.9(3)
C(22)-C(17)-C(18)	120.1(3)
O(2)-C(18)-C(19)	121.6(3)
O(2)-C(18)-C(17)	121.0(3)
C(19)-C(18)-C(17)	117.4(3)
C(20)-C(19)-C(18)	121.0(4)
C(19)-C(20)-C(21)	122.6(4)
C(22)-C(21)-C(26)	119.1(3)
C(22)-C(21)-C(20)	119.9(3)
C(26)-C(21)-C(20)	121.0(3)
C(23)-C(22)-C(21)	118.3(3)
C(23)-C(22)-C(17)	122.7(3)
C(21)-C(22)-C(17)	119.0(3)
C(24)-C(23)-C(22)	121.2(4)
C(23)-C(24)-C(25)	120.9(4)

C(26)-C(25)-C(24)	119.7(4)
C(25)-C(26)-C(21)	120.8(3)
C(32)-C(27)-N(4)	123.3(3)
C(32)-C(27)-C(28)	119.8(3)
N(4)-C(27)-C(28)	116.8(3)
C(29)-C(28)-C(27)	119.2(4)
C(30)-C(29)-C(28)	121.1(4)
C(29)-C(30)-C(31)	119.8(4)
C(30)-C(31)-C(32)	119.6(5)
C(27)-C(32)-C(31)	120.4(4)



Vue en Perspective de la Molécule 1 : $C_{16}H_{12}N_2O$.



Vue en Perspective de la Molécule 2 : $C_{16}H_{12}N_2O$.

Figure 2

Le dimère $C_{32}H_{24}N_4O_2$ est une unité asymétrique formée par deux molécules (molécule 1 et molécule 2) de formule : $C_{16}H_{12}N_2O$, reliées par des interactions interatomiques selon la symétrie ($-x$, $1/2 + y$, $1/2 - z$) (Figure 3).

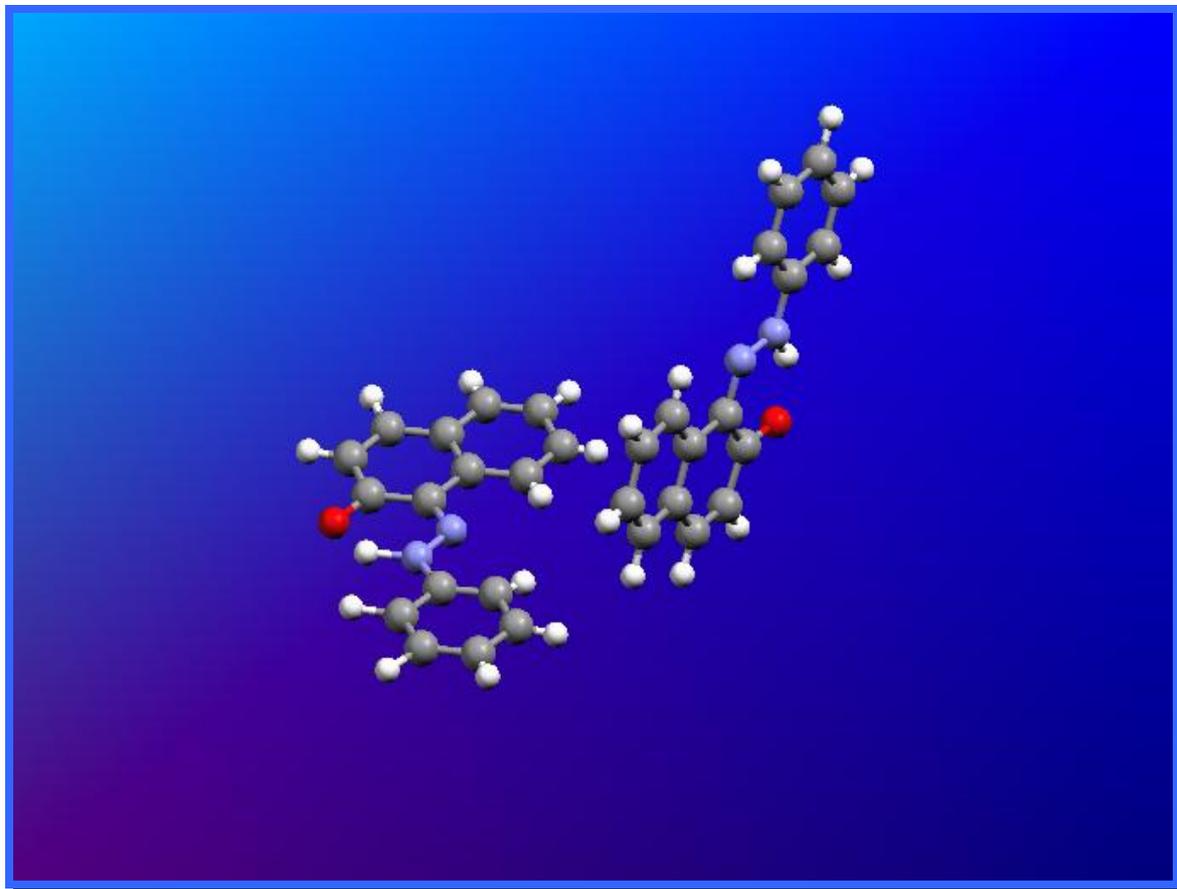


Figure 3. Vue en Perspective de la structure $C_{32}H_{24}N_4O_2$.

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

Distance des liaisons de van der Waals dans la molécule $C_{32}H_{24}N_4O_2$.

Atome1	Atome2	Symm. op. 1	Symm. op. 2	Longueur (Å)
C(13)	H(20)	$x,y,-1+z$	$x,1/2-y,-1/2+z$	2.856
C(13)	H(20)	$1-x,1/2+y,1.5-z$	$1-x,1-y,1-z$	2.856
C(13)	H(20)	$1-x,1-y,2-z$	$1-x,1/2+y,1.5-z$	2.856
C(13)	H(20)	$x,1/2-y,-1/2+z$	x,y,z	2.856

Distance des liaisons hydrogène dans la molécule $C_{32}H_{24}N_4O_2$.

Atome1	Atome2	Symm. op. 1	Symm. op. 2	Longueur (Å)
H(19)	O(1)	$x, 1/2-y, 1/2+z$	$1-x, 1-y, 2-z$	2.615
H(19)	C(3)	$x, 1/2-y, 1/2+z$	$1-x, 1-y, 2-z$	2.826
H(19)	H(3)	$x, 1/2-y, 1/2+z$	$1-x, 1-y, 2-z$	2.347
H(19)	O(1)	x, y, z	$1-x, -1/2+y, 1.5-z$	2.615
H(19)	C(3)	x, y, z	$1-x, -1/2+y, 1.5-z$	2.826
H(19)	H(3)	x, y, z	$1-x, -1/2+y, 1.5-z$	2.347
H(19)	O(1)	$1-x, 1/2+y, 1.5-z$	x, y, z	2.615
H(19)	C(3)	$1-x, 1/2+y, 1.5-z$	x, y, z	2.826
H(19)	H(3)	$1-x, 1/2+y, 1.5-z$	x, y, z	2.347
H(19)	O(1)	$1-x, 1-y, 1-z$	$x, 1.5-y, -1/2+z$	2.615
H(19)	C(3)	$1-x, 1-y, 1-z$	$x, 1.5-y, -1/2+z$	2.826
H(19)	H(3)	$1-x, 1-y, 1-z$	$x, 1.5-y, -1/2+z$	2.347

L'édifice cristallin de la structure du composé $C_{32}H_{24}N_4O_2$, est caractérisé par un enchaînement ordonné d'entités $C_{32}H_{24}N_4O_2$.

L'organisation géométrique de la présente structure, peut être décrite par la juxtaposition des molécules $C_{32}H_{24}N_4O_2$, qui se déduisent l'une de l'autre par les deux opérations de symétrie, relativement aux éléments de symétrie du groupe d'espace $P_{2_1/c}$.

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

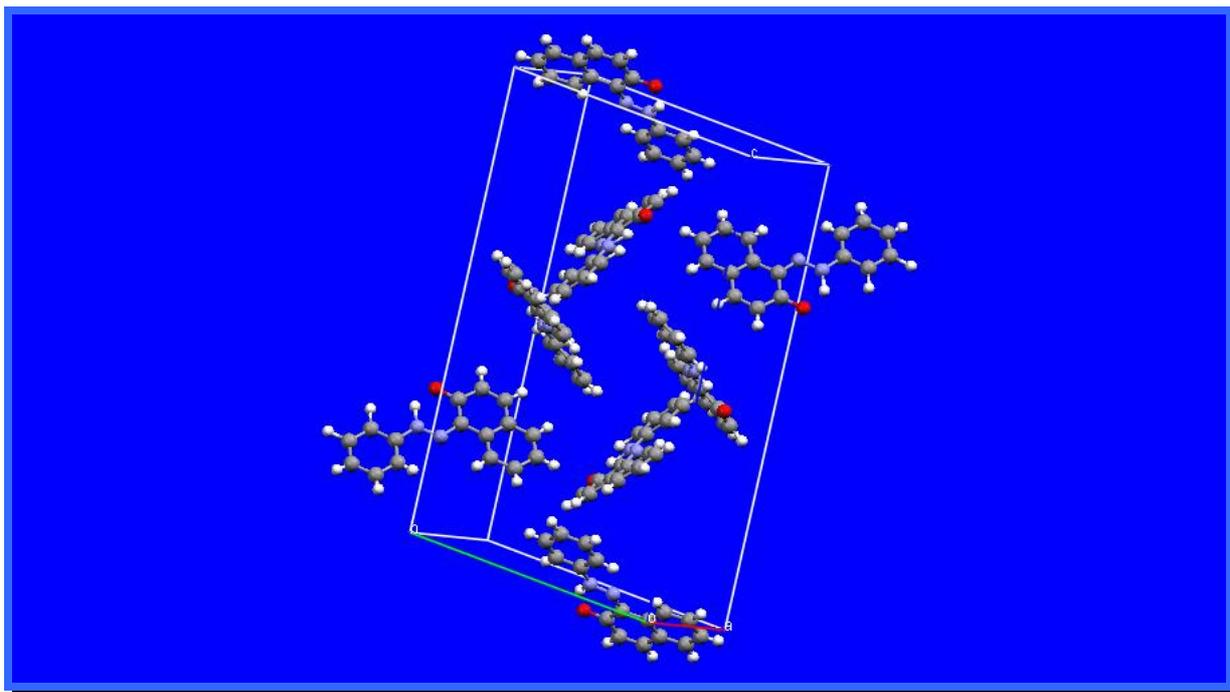


Figure 4. Vue en Perspective de la maille.

L'enchaînement moléculaire est assuré par des liaisons hydrogène et des interactions de type van der Waals intermoléculaires de nature électrostatique (Keesom, Debye, London...).

Les distances caractéristiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

Distances intermoléculaires des liaisons de van der Waals dans l'édifice cristallin.

Atome1	Atome2	Symm. op. 1	Symm. op. 2	Longueur (Å)
H(25)	O(2)	x,y,z	1-x,1/2+y,1.5-z	2.569
H(25)	O(2)	1-x,1-y,1-z	x,1/2-y,-1/2+z	2.569

Distances intermoléculaires des liaisons hydrogène dans l'édifice cristallin.

Atome1	Atome2	Symm. op. 1	Symm. op. 2	Longueur (Å)
O(2)	H(25)	x,y,z	$1-x,-1/2+y,1.5-z$	2.569
H(25)	O(2)	$1-x,1/2+y,1.5-z$	$x,1+y,z$	2.569
O(2)	H(25)	$1-x,1-y,1-z$	$x,1.5-y,-1/2+z$	2.569
H(25)	O(2)	$x,1/2-y,-1/2+z$	$1-x,-y,1-z$	2.569
O(1)	H(12)	$x,y,-1+z$	$1-x,1-y,1-z$	2.654
H(9)	H(8)	$x,y,-1+z$	$2-x,-y,1-z$	2.389
O(1)	H(12)	$1-x,1/2+y,1.5-z$	$x,1.5-y,-1/2+z$	2.654
H(9)	H(8)	$1-x,1/2+y,1.5-z$	$-1+x,1/2-y,-1/2+z$	2.389
O(1)	H(12)	$1-x,1-y,2-z$	x,y,z	2.654
H(9)	H(8)	$1-x,1-y,2-z$	$-1+x,1+y,z$	2.389
O(1)	H(12)	$x,1/2-y,-1/2+z$	$1-x,-1/2+y,1.5-z$	2.654
H(9)	H(8)	$x,1/2-y,-1/2+z$	$2-x,1/2+y,1.5-z$	2.389

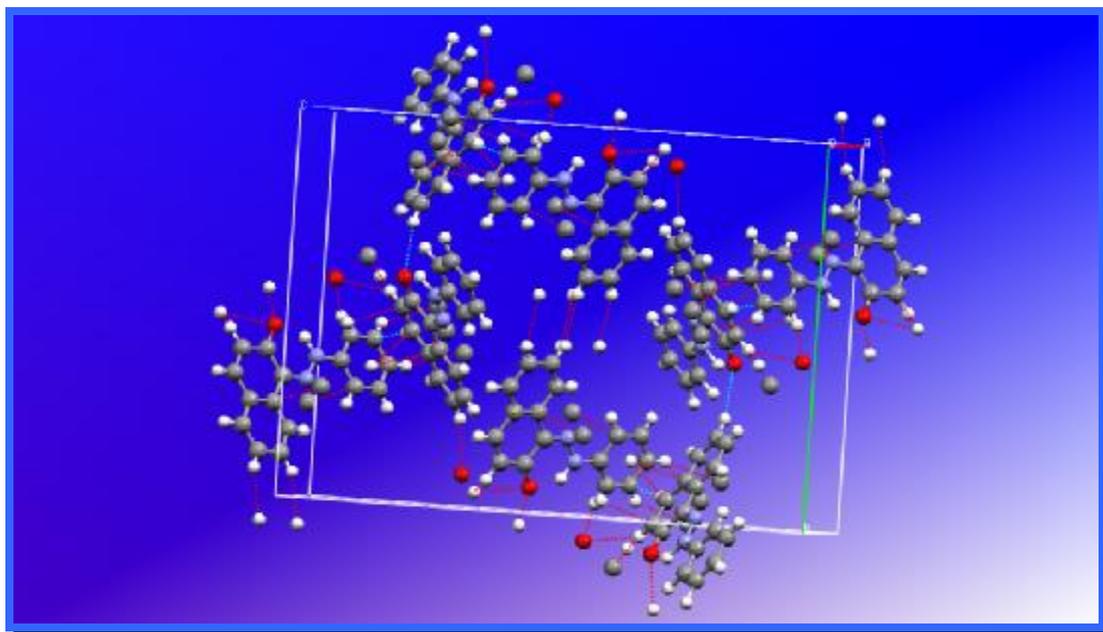


Figure 5. Vue en Perspective de la maille avec les interactions interatomiques.

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

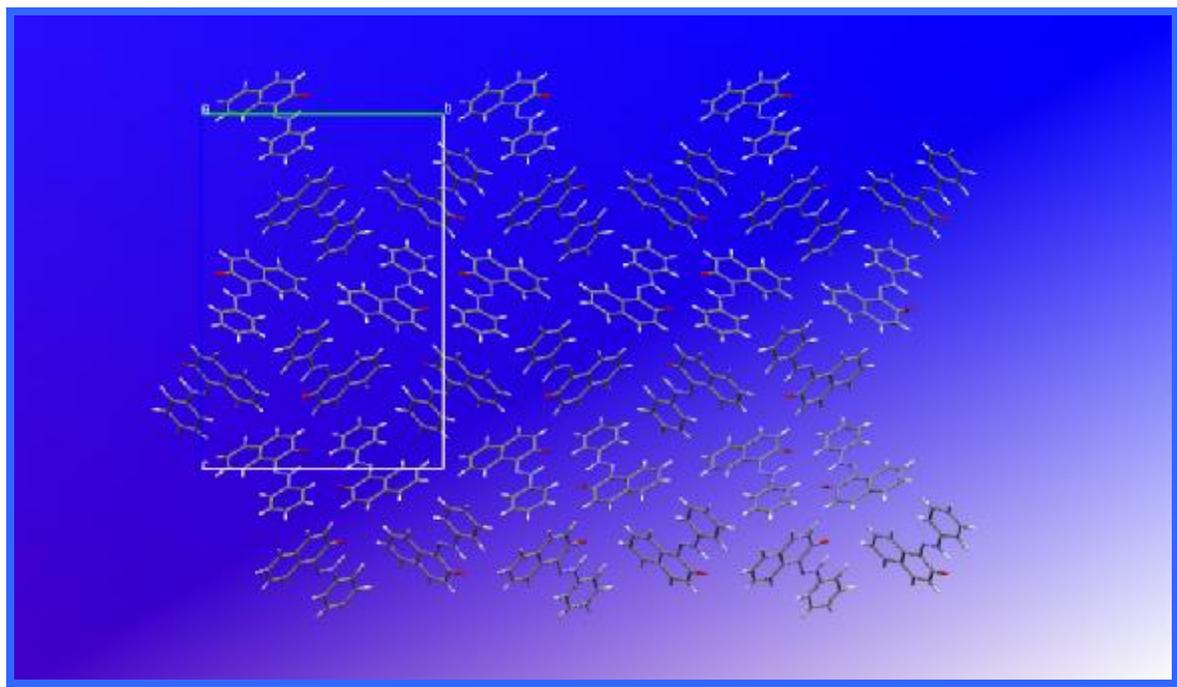


Figure 6. Projection de la structure sur le plan (bc).

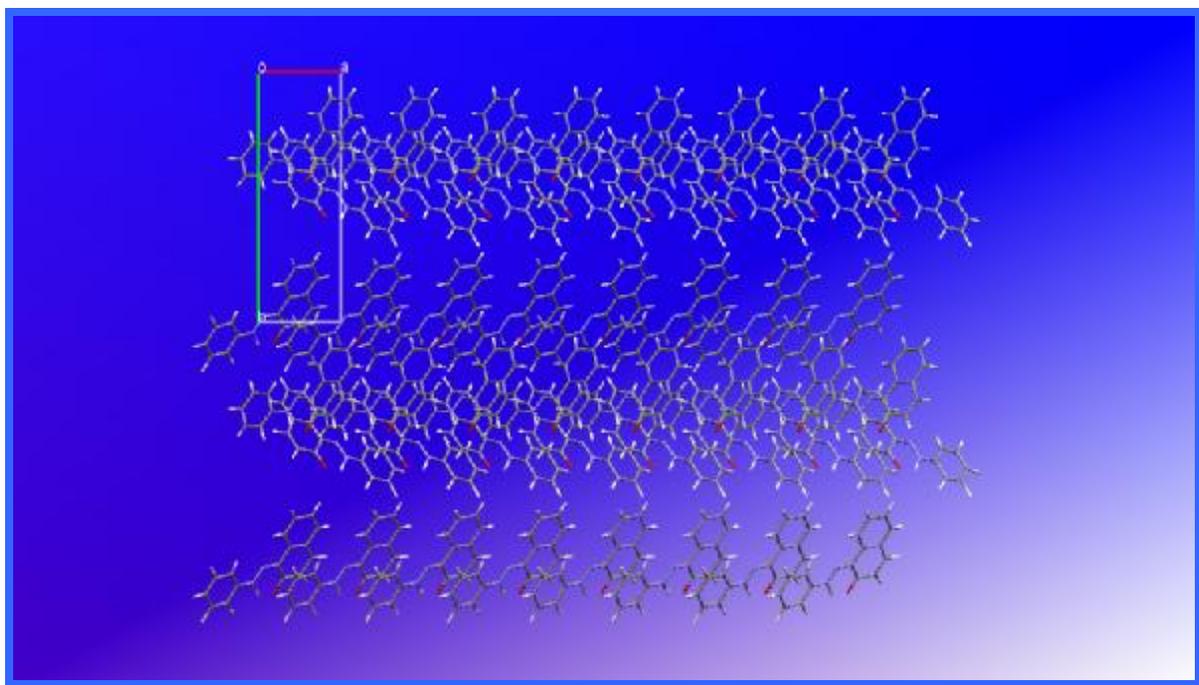


Figure 7. Projection de la structure sur le plan (ab).

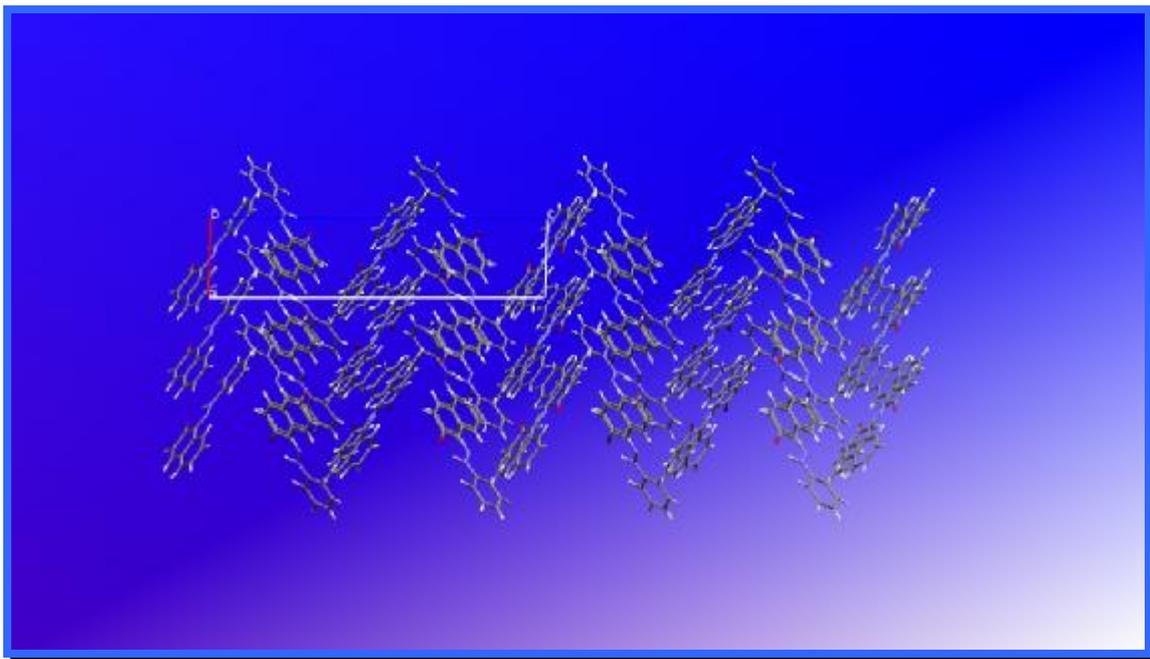


Figure 8. Projection de la structure sur le plan (ac).

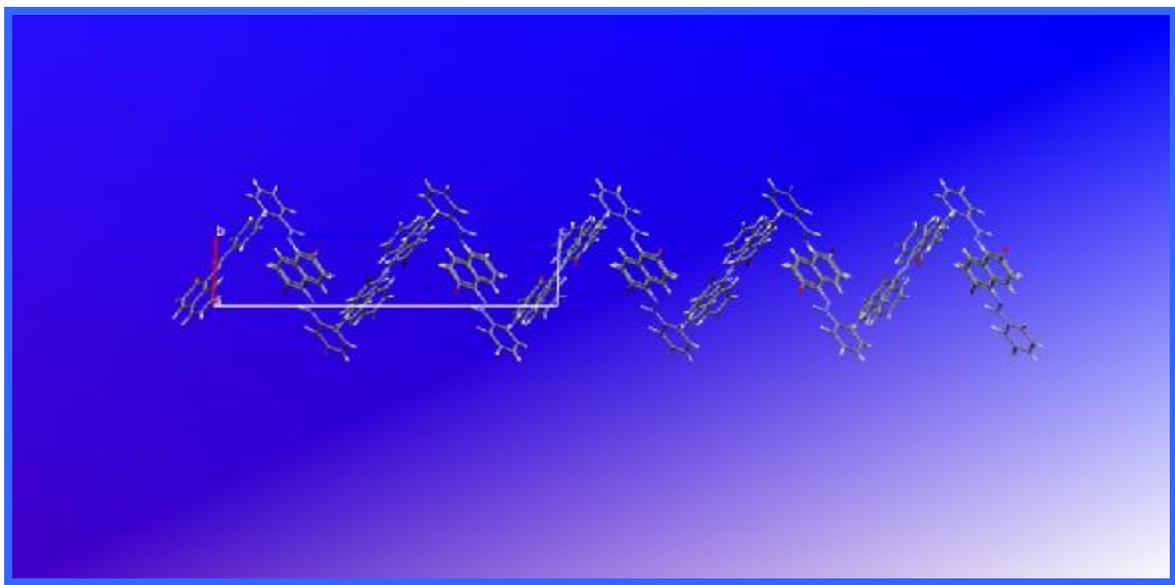


Figure 9. Projection de la structure sur le plan (ac) montrant le développement périodique le long de l'axe c.

2.5. Description de la structure et discussion.

La structure moléculaire des deux molécules considérées **1** et **2** de formules brutes respectives $C_{16}H_{12}N_2O$ (état monomère) et $C_{32}H_{24}N_4O_2$ (dimère) représentées à la **figure 2** se présentent sous la forme quinonehydrazone qui constitue en effet le tautomère thermodynamiquement favorisé en raison de son énergie plus basse.

Chacune des deux molécules est constituée d'un cycle benzénique lié au premier atome d'azote du chromophore N=N et de deux cycles aromatiques du noyau β -naphtol.

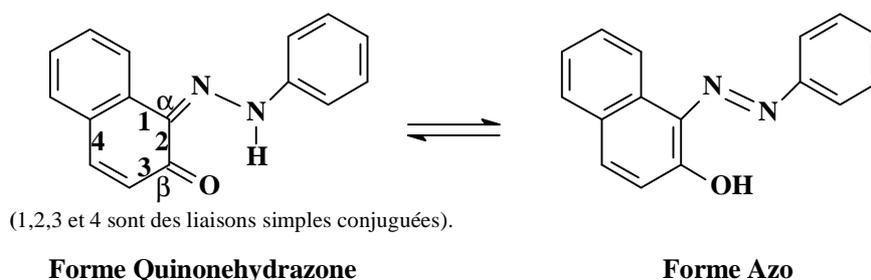
L'autre atome d'azote du chromophore N=N se fixe en position α au noyau naphthalénique.

Les distances C-C au sein du cycle benzénique dans la molécule **1** varient autour d'une valeur moyenne de 1.379 Å, et les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle C-C-C varient autour de la valeur moyenne de 120°. Ces valeurs ne sont pas trop écartées par rapport aux valeurs moyennes correspondantes trouvées dans la molécule **2** qui sont respectivement de 1.381 Å et 119.983°.

Les distances et les valeurs des angles précédentes ne sont pas très loin de celles trouvées dans le deuxième cycle du β -naphtol qui sont respectivement de 1.387 Å et 119.983° puis de 1.387 Å et 120° dans les structures **1** et **2**.

Pour le premier cycle du noyau β -naphtol lié à l'atome d'azote il y a dans chacun des deux molécules quatre liaisons C-C qui sont : [C(1)-C(6), C(1)-C(2), C(2)-C(3), C(4)-C(5) et C(17)-C(22), C(17)-C(18), C(18)-C(19), C(20)-C(21)] qui se présentent comme des liaisons « simples » avec une longueur de valeur moyenne de 1.44 Å.

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



Ainsi la valeur moyenne des distances de la structure **1** est de 1.422 Å alors que pour la molécule **2** elle est de 1.421 Å.

On constate qu'elles sont plus grandes que celles des cycles aromatiques classiques.

Mais les valeurs moyennes des angles entre les carbones des cycles sont de 120° dans les deux structures, elles sont concordantes avec les valeurs classiques de la littérature.

Les distances N(1)-C(1)[1.344(3) Å], O(1)-C(2) [1.283(3) Å] et N(3)-C(17)[1.339(4) Å], O(2)-C(18)[1.298(4) Å] correspondant à une double liaison dans la molécule **1** et la molécule **2** respectivement sont un peu plus grandes que la valeur d'une double liaison [69], mais les deux distances N(1)-N(2) [1.301(3)Å] et N(3)-N(4)[1.316(3) Å] de la molécule **1** et la molécule **2** respectivement qui correspondent à une simple liaison sont un peu plus courtes qu'une simple liaison. Ceci est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote, et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaison simples.

Pour les liaisons N(2)-C(11)[1.406(4) Å] et N(4)-C(27)[1.402(4)Å] qui correspondent à une simple liaison dans la molécule **1** et la molécule **2** respectivement, elles sont légèrement plus courtes qu'une liaison simple N-C isolée, ce rétrécissement provient probablement du caractère électro-attracteur du cycle benzénique.

IV.3. ETUDE COMPARATIVE.

Une résolution structurale antérieure réalisée en 2001 [70] concernant le même composé **C₁₆H₁₂N₂O** recristallisé dans l'hexane a conduit à une série de résultats différents des nôtres aussi bien sur le plan de l'aspect du produit recristallisé que sur le plan des mesures physiques observées (édifice, forme, couleur).

Les différences observées résultent probablement du mode de recristallisation utilisé (nature du solvant).

Dans l'hexane, il a été établi que le produit se présentait sous forme de **plaquettes rectangulaires de couleur rouge** stables à l'air à l'état monomère uniquement [70].

Afin de mettre en relief l'effet de la nature du solvant de recristallisation on a jugé nécessaire de collecter les données et les résultats de l'étude réalisée auparavant et de les

comparer, de manière très succincte, par rapport aux nôtres en vue de faire une étude comparative.

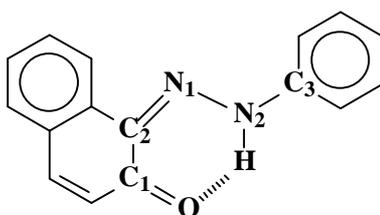
Les principaux résultats cristallographiques obtenus pour les deux structures (dans des solvants et des conditions de recristallisation différents) sont mentionnés dans le **tableau 10**.

Tableau 10. Comparaison des paramètres des données cristallographiques.

Données cristallographiques	Structure présentée.	Etude antérieure
Formule	$C_{32}H_{24}N_4O_2$	$C_{16}H_{12}N_2O$
Poids moléculaire (g/mol)	496.55	248.28 g/mol
Dimension de la maille	a = 5.8279(2) $\alpha = 90.00^\circ$ b = 17.5554(6) $\beta = 92.0279(10)^\circ$ c = 24.9321(10) $\gamma = 90.00^\circ$	a = 28.020(5) Å $\alpha = 90.00(5)^\circ$ b = 6.030(5) Å $\beta = 103.21(5)^\circ$ c = 15.125(5) Å $\gamma = 90.00(5)^\circ$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P_{2_1/c}$	$C_{2/c}$
Volume (Å ³)	2549.23(16)	2487.9(5)
Z : nombre de motifs par maille	4	8
Densité calculée (g/cm ³)	1.294	1.326
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.083	0.085
Limite en θ (°)	2.00 à 25.04	2.77 à 26.03
Limite de l'enregistrement	$-6 \leq h \leq +6$ $-20 \leq k \leq +20$ $-28 \leq l \leq +29$	$-34 \leq h \leq 0$ $0 \leq k \leq 7$ $-16 \leq l \leq 18$
Réflexions collectées	14925	2463
Réflexions utilisées	4489	821
La valeur finale de R_1	0.0620	0.391
La valeur finale de ωR_2	0.1661	0.893
GOF	0.992	1.097

- on remarque que la structure ($C_{32}H_{24}N_4O_2$) présente des facteurs de reliabilités plus bas par rapport à la structure ($C_{16}H_{12}N_2O$), parce que le nombre des réflexions utilisées pour l'affinement de la nouvelle structure présentée est plus grand par rapport à la structure antécédente.
- Le nombre de motif z pour la structure présentée est de 4, mais la maille élémentaire de cette structure contient en réalité 8 unités de ($C_{16}H_{12}N_2O$) qui est égale au nombre de motif z de l'ancienne structure, c'est à dire que les deux structures contiennent le même nombre d'atomes, pour cela on obtient un coefficient d'absorption approximatif.
- Le volume de la structure ($C_{32}H_{24}N_4O_2$) est supérieur au volume de l'ancienne structure ($C_{16}H_{12}N_2O$), cela est probablement dû au mode d'empilement des molécules dans la maille cristalline et aussi à la forme des entités considérées qui sont dans notre cas à l'état de dimère et monomère pour l'ancienne.

Pour les distances intra-atomiques et les angles des liaisons, on observe que la plupart des valeurs de l'ancienne structure ($C_{16}H_{12}N_2O$) se situent entre les valeurs de la structure **1** et celle de l'entité **2** ($C_{32}H_{24}N_4O_2$) (dimère) à l'exception des distances et des angles indiqués dans le tableau ci-dessous :



Distances/angles	Structure antérieure ($C_{16}H_{12}N_2O$) [69]	Structure présentée ($C_{32}H_{24}N_4O_2$)	
		structure 1	structure 2
C(1)-O	1.276 Å <	1.283 Å	1.298 Å
N(2)-C(3)	1.411 Å >	1.406 Å	1.402 Å
C(2)-N(1)-N(2)	118.4° <	118.7°	118.5°
N(1)-N(2)-C(3)	118.9° >	118.5°	118.7°

CONCLUSION.

L'étude cristallographique montre et confirme que la forme la plus stable est sous une configuration trans et que l'équilibre potentiel existant entre la forme azo et hydrazo est plutôt déplacé vers la forme hydrazo sous laquelle notre composé est cristallisé.

L'étude comparative montre aussi que la nature du solvant de recristallisation influence et détermine la forme des cristaux ainsi que le mode d'empilement de la structure moléculaire.

En effet la résolution DRX de notre structure recristallisée dans **l'éthanol** montre un dimère de formule $C_{32}H_{24}N_4O_2$ formé de deux molécules **1 et 2** de formule brute ($C_{16}H_{12}N_2O$) assemblées et reliées par des interactions interatomiques de type van der Waales selon la symétrie $(-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2})$ qui cristallise dans le groupe d'espace $P_{2_1/c}$ du système monoclinique avec les paramètres : $a=5.8279(2)\text{Å}$; $b=17.5554(6)\text{Å}$; $c=24.9321(10)\text{Å}$; $\alpha=90.00^\circ$; $\beta=92.0279(10)^\circ$; $\gamma=90.00^\circ$; Z (nombre de motif par maille) = 4.

Une résolution structurale antérieure concernant le composé de comparaison $C_{16}H_{12}N_2O$ recristallisé dans **l'hexane** se présentait sous forme de plaquettes rectangulaires de couleur rouge stables à l'air à l'état monomère uniquement avec le groupe d'espace $C_{2/c}$ du système monoclinique et les paramètres : $a=28.020(5)\text{Å}$; $b=6.030(5)\text{Å}$; $c=15.125(5)\text{Å}$; $\alpha=90.00(5)^\circ$; $\beta=103.21(5)^\circ$; $\gamma=90.00(5)^\circ$; Z (nombre de motif par maille) = 8.



BIBLIOGRAPHIE.

- [1]. <http://www.dotapea.com/>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations.
- [2]. M. Capon, C. Valette et V. Courilleau, « *Chimie des couleurs et des odeurs* », Ed., Cultures et Techniques,.
- [3]. R. Perrin et J.P. Scharff, « *chimie industrielle* », **1997**, Masson, Paris.
- [4]. K. Venkataraman, « *The Chemistry of Synthetic Dyes* », **1952** et **1971**, Academic Press, New York, vol.1.
- [5]. K. Venkataraman, « *The Chemistry of Synthetic Dyes* », **1952** et **1971**, Academic Press, New York, vol.2 et 4.
- [6]. H. Breuer, « *atlas de la chimie* », **2000**, Librairie Générale Française.
- [7]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », **1976**, P.U.F, pp.95-97.
- [8]. M. Hedayatullah, *Les colorants réactifs*, *Bull. Soc. Chem. fr.*, **1972**, pp.14425-4435.
- [9]. Flett, M. St. C., *J. Chem. Soc.*, **1948**, p. 1441.
- [10]. M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas and T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.*, **1952**, 21, p.331.
- [11]. *Colour Index*, Vol. 4, 3rd Ed., The Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK, **1971**.
- [12]. A. Kirrman, J. Cantacuzene et P. Duhamel, « *Chimie Organique : t.2 fonction simples* », **1975**, p.149, pp.165-168.
- [13]. H. Zollinger, « *Azo and Diazo Chemistry* », **1961**, Wiley Interscience, New York ; S. Patai , « *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups* », 1978, Ed., Wiley, New York , chapitres 8, 11 et 14; H. Saunders and R.L.M. Allen, « *Aromatic diazo Compounds* », **1985**, 3rd Ed., Edward Arnold, London.
- [14]. P. Grecias, « *Chimie Organique : cours et exercices d'application* », Technique et documentaire , Lavoisier , p.358 , pp.456-457.
- [15]. E.S. Lewis and M.P. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 6268.
- [16]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », **1976**, P.U.F, p. 56.
- [17]. R.N. Butler, *Chem. Rev.*, **1975**, 75, pp.241-244.
- [18]. C.G. Swain, J.E. Sheats and K.G. Herbison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 783.
- [19]. T. Cohen, R.J. Lewarchik and J.Z. Tarino, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 783.
- [20]. E.S. Lewis, L.D. Hartung and B.M. McKay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 419.
- [21]. C.D. Ritchie and D.J. WRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2429 ; C.D. Ritchie

- and P.O.I. Virtanen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2966.
- [22]. J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 2942 ; S.C. Dickerman, K. Weiss and A.K. Ingberman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1904.
- [23]. E.N. Abrahart, « *Dyes and their Intermediates* », **1976**, Ed., Edward Arnold, pp. 79-87 et, pp. 99-107.
- [24]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », **1976**, P.U.F, pp.64-66.
- [25]. Ullmann's, « *Encyclopedia of Industrial Chemistry* », Vol.A3, completely rev Ed., **1996**, pp. 256-261.
- [26]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », **1976**, P.U.F, pp.75.
- [27]. M. Hedayatullah, *Oxydation des amines aromatiques primaires*, *Bull. Soc.Chem. fr.*, **1972**, p. 2957-2974.
- [28]. H. Zollinger, « *Azo and diazo chemistry, Aliphatic and aromatic compounds*», **1961**, Interscience, New York.
- [29]. P.F. Gordon and P. Gregory, « *Organic Chemistry in Colour* », **1983**, Springer-Verlag , Berlin, pp.96-115.
- [30]. T. Zincke and H. Binderwald, *Chem. Ber.*, 1884, 17, 3026.
- [31]. P.F. Gordon and P. Gregory, « *Organic Chemistry in Colour* », **1983**, Springer-Verlag , Berlin, pp.104-108.
- [32]. A.M.Z. Slawin, M. Wainwright and J. D. Wollins, *J.Chem.Dalton Trans.*, N°4, **2002**, pp. 513 – 519.
- [33]. A.L. Gavrilova, C. Jinkin, R.D. Sommer, A.L. Rheingold and B. Bosnich, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol. 124 , N°8, **2002**, pp. 1714 – 1722.
- [34]. Encyclopedia Universalis Collection, Vol. 6, **1989**, Paris, pp. 125 – 130.
- [35]. A. Townshend : « *Encyclopedia of Analytical Sciences* », Academic Press Inc., NewYork, **1995**, pp. 794 – 803.
- [36]. M. Ravaille, « *Chimie Générale* », **1968**, Ed., Baillièrre, Paris,.
- [37]. C. Ouahes, « *Chimie Organique* », **1988**, O.P.U, p. 296.
- [38]. 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.
- [39]. M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », **1976**, P.U.F.
- [40]. L. Duberthet, « *Le Soleil et la Peau , Pour la Science* », **1996**, pp. 44-50.
- [41]. G. Socrates, « *Infrared characteristic group frequency* », **1980**, Ed., Wiley Interscience, Pub, 17, 73.

- [42]. M.L. Martin and G.J. Martin, « *Manuel de resonance magnétique nucléaire* », **1971**, Ed., A. Zoulay, 40.
- [43]. R.P. Bauman, « *Absorption Spectroscopy* », **1962**, Wiley, New York et Londres, p.316.
- [44]. A.E. GILLAM and E.S. STERN, « *Electronic Absorption Spectroscopy* », 1958, Arnold, Londres.
- [45]. W. West, « *Chemical Absorption of Spectroscopy: Technique of Organic Chemistry* », **1956**, Vol.9, Ed., A. Weissberger, Interscience, Londre, p.644.
- [46]. J.R. Dyer, « *Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques* », **1967**, Dunod , Paris.
- [47]. M. Laurence, Harwood, D.W. Timothy and Claridge, « *Introduction to organ spectroscopy* », Oxford Chemistry Primers 43 Oxford Sciences Publication.
- [48]. P.W. Atkins, « *Physical Chemistry* », Oxford University Press.
- [49]. H. Dudley, Williams and I. Fleming , « *Spectroscopic methods in organic chemistry* », McGraw-HILL Book Compagny (UK).
- [50]. F. Serratos and J. Xicart., *Organic Chemistry In Action: The Design of Organic Synthesis*, 1996, 2nd Ed. Elseviers Publishers, 58.
- [51]. A.I. Vogel, « *Pratical Organic Chemistry* », **1991**, 3rd Ed., 946.
- [52]. M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima and M. Matsuoka, « *A Handbook of Data of Selected Dyes for Electro-optical Applications* », **1988**, Kodansha Ltd., Tokyo, 114.
- [53]. D. Perrin, W.L.F. Armarego and D.R. Perrin, « *Purification of Laporatory Chemicals* », **1988**, 3rd Ed., Pergamon Press, Oxford .
- [54]. B. Elvers, S. Hawkins and W. Russey, « *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry : Analytical Methods I* », **1994**, Vol.B5, 5th Ed., VCH Publishers, New York, 259.
- [55]. R.S. Mulliken, *J.Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 811.
- [56]. R.J.W. Lefèvre, D.V. Radford, G. Ritchie and J.P. Stiles, *Chem. Comm.*, **1967**, 1221.
- [57]. A. Hantzsch, *Chem. Ber.*, **1922**, 55, 953.
- [58]. O. Dimroth, *Ann. Chem.*, **1913**, 399, 91.
- [59]. K.H. Meyer, *Chem. Ber.*, **1914**, 47, 826.
- [60]. R.A. Cox. and E. Buncel, « *The Chemistry of Hyrazo, Azo and Azoxy Groups* », **1975**, S. Patai Editor, John Wiley and Sons, New York, 838.
- [61]. A. Lycka, *Dyes and Pigments*, **1999**, 43, (1), 27.
- [62]. G.D. Christian, « *Analytical Chemistry* », **1980**, 3rd Ed., Wiley, New York, 411.
- [63]. L.C. Abbott, P.M. Faul, L. Jansen, J. Oakes, J.R. Smith and J.N. Moore, *Dyes and*

Pigments, **2001**, 48, (1), 49.

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

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

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

[67]. Manuel de SHELX **1997**.

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

[69]. G.M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, **1998**,
Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen,
Germany.

[70]. C. Rihane, « Mémoire de Magister », **2001**, Université Mentouri Constantine.

ANNEXE 1.

Table 1. Crystal data and structure refinement for N.

Identification code	noabs
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ O ₂
Formula weight	496.55
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	P ₂ /c
Unit cell dimensions	a = 5.8279(2) Å alpha = 90 deg. b = 17.5554(6) Å beta = 92.0279(10) deg. c = 24.9321(10) Å gamma = 90 deg.
Volume	2549.23(16) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.294 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.083 mm ⁻¹
F(000)	1040
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	2.00 to 25.04 deg.
Limiting indices	-6 ≤ h ≤ 6, -20 ≤ k ≤ 20, -28 ≤ l ≤ 29
Reflections collected / unique	14925 / 4489 [R(int) = 0.0582]
Completeness to theta =	25.04 96.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4489 / 0 / 440
Goodness-of-fit on F ²	0.992
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0620, wR2 = 0.1661
R indices (all data)	R1 = 0.1221, wR2 = 0.2086
Extinction coefficient	0.017(3)
Largest diff. peak and hole	0.543 and -0.193 e.Å ⁻³

Table 2 .
Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for N.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	60(1)	67(2)	62(2)	1(1)	0(1)	1(1)
N(2)	62(1)	64(2)	66(2)	-8(1)	4(1)	-3(1)
O(1)	88(1)	76(1)	88(2)	-22(1)	13(1)	-11(1)
C(1)	61(2)	62(2)	55(2)	1(1)	-1(1)	4(1)
C(2)	71(2)	70(2)	62(2)	-5(2)	0(1)	1(1)
C(3)	76(2)	77(2)	66(2)	-5(2)	6(2)	3(2)
C(4)	73(2)	82(2)	63(2)	4(2)	11(2)	8(2)
C(5)	66(2)	72(2)	64(2)	12(2)	2(1)	1(1)
C(6)	66(2)	61(2)	60(2)	4(2)	-1(1)	5(1)
C(7)	80(2)	67(2)	78(3)	1(2)	10(2)	2(2)
C(8)	101(2)	62(2)	106(3)	-4(2)	15(2)	-6(2)
C(9)	105(3)	74(2)	107(3)	4(2)	16(2)	-17(2)
C(10)	84(2)	82(2)	88(3)	16(2)	14(2)	-4(2)
C(11)	58(2)	71(2)	56(2)	3(2)	-1(1)	-1(1)
C(12)	75(2)	65(2)	72(2)	2(2)	1(2)	-2(2)
C(13)	75(2)	85(3)	78(3)	10(2)	3(2)	-13(2)
C(14)	68(2)	99(3)	73(2)	8(2)	10(2)	-3(2)
C(15)	81(2)	87(3)	80(3)	-7(2)	13(2)	3(2)
C(16)	75(2)	72(2)	72(2)	-8(2)	9(2)	-7(2)
N(3)	66(1)	70(2)	70(2)	-2(1)	12(1)	2(1)
N(4)	69(1)	72(2)	75(2)	-3(1)	12(1)	-1(1)
O(2)	105(2)	80(2)	97(2)	24(1)	19(1)	5(1)
C(17)	64(2)	69(2)	58(2)	-1(2)	7(1)	14(1)
C(18)	86(2)	87(3)	74(3)	1(2)	15(2)	16(2)
C(19)	93(3)	116(3)	72(3)	8(2)	3(2)	28(2)
C(20)	76(2)	114(3)	78(3)	-1(2)	5(2)	12(2)
C(21)	67(2)	78(2)	62(2)	-6(2)	6(2)	7(2)
C(22)	63(2)	74(2)	61(2)	-2(2)	7(1)	6(1)
C(23)	74(2)	86(2)	81(3)	13(2)	-7(2)	-7(2)
C(24)	97(3)	88(3)	100(3)	22(2)	-1(2)	-8(2)
C(25)	96(3)	88(3)	108(3)	10(2)	1(2)	-20(2)
C(26)	75(2)	100(3)	83(3)	-14(2)	0(2)	-7(2)
C(27)	71(2)	74(2)	70(2)	-14(2)	18(2)	-2(2)
C(28)	86(2)	81(2)	97(3)	-19(2)	16(2)	-12(2)
C(29)	101(3)	109(3)	109(4)	-35(3)	18(3)	-26(2)
C(30)	88(3)	127(4)	97(4)	-33(3)	3(2)	-21(2)
C(31)	97(3)	128(4)	80(3)	-6(3)	-4(2)	-1(3)
C(32)	83(2)	91(3)	82(3)	-1(2)	4(2)	-11(2)

Tableau 3 .
Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique
isotropes équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de l'ancienne structure ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$) .

	x	y	z	U(eq)
N(1)	1279(1)	2363(5)	5382(2)	45(1)
N(2)	1578(1)	3680(5)	5085(2)	49(1)
O	2302	1383(5)	5927(2)	70(1)
C(7)	1468(2)	641(6)	5910(2)	44(1)
C(8)	1986(2)	151(7)	6174(2)	52(1)
C(9)	2133(2)	-1792(7)	6716(3)	60(1)
C(10)	1801(2)	-3128(8)	6949(3)	58(1)
C(11)	1285(2)	-2723(6)	6691(2)	46(1)
C(16)	1120(1)	-799(6)	6192(2)	42(1)
C(15)	610(2)	-412(8)	5971(3)	53(1)
C(14)	290(2)	-1872(7)	6215(3)	60(1)
C(13)	462(2)	-3788(7)	6689(3)	61(1)
C(12)	954(2)	-4196(7)	9628(3)	55(1)
C(1)	1383(2)	5503(6)	4535(2)	45(1)
C(2)	1714(2)	6897(7)	4266(3)	57(1)
C(3)	1540(2)	8744(8)	3740(3)	65(1)
C(4)	1048(2)	9166(7)	3490(3)	63(1)
C(5)	723(2)	7757(7)	3762(3)	61(1)
C(6)	887(2)	5915(7)	4279(3)	52(1)
H(1)	1966(18)	3228(75)	5281(31)	113(17)
H(7)	2509(14)	-2141(58)	6898(24)	67(12)
H(8)	1916(12)	-4466(64)	7318(22)	64(12)
H(12)	506(12)	812(63)	5659(24)	59(13)
H(11)	-72(14)	-1530(61)	6007(23)	76(13)
H(10)	234(12)	-4803(61)	6843(23)	61(13)
H(9)	1081(12)	-5552(59)	7253(23)	61(12)
H(2)	2064(13)	6541(58)	4411(23)	59(12)
H(3)	1789(13)	9593(63)	3576(23)	69(14)
H(4)	930(14)	10544(67)	3119(26)	90(14)

H(5)	361(15)	8068(64)	3565(26)	83(15)
H(6)	657(12)	4901(59)	4515(22)	70(13)

Tableau 4 :
Distances interatomique correspondants à l'ancienne structure C₁₆H₁₂N₂O

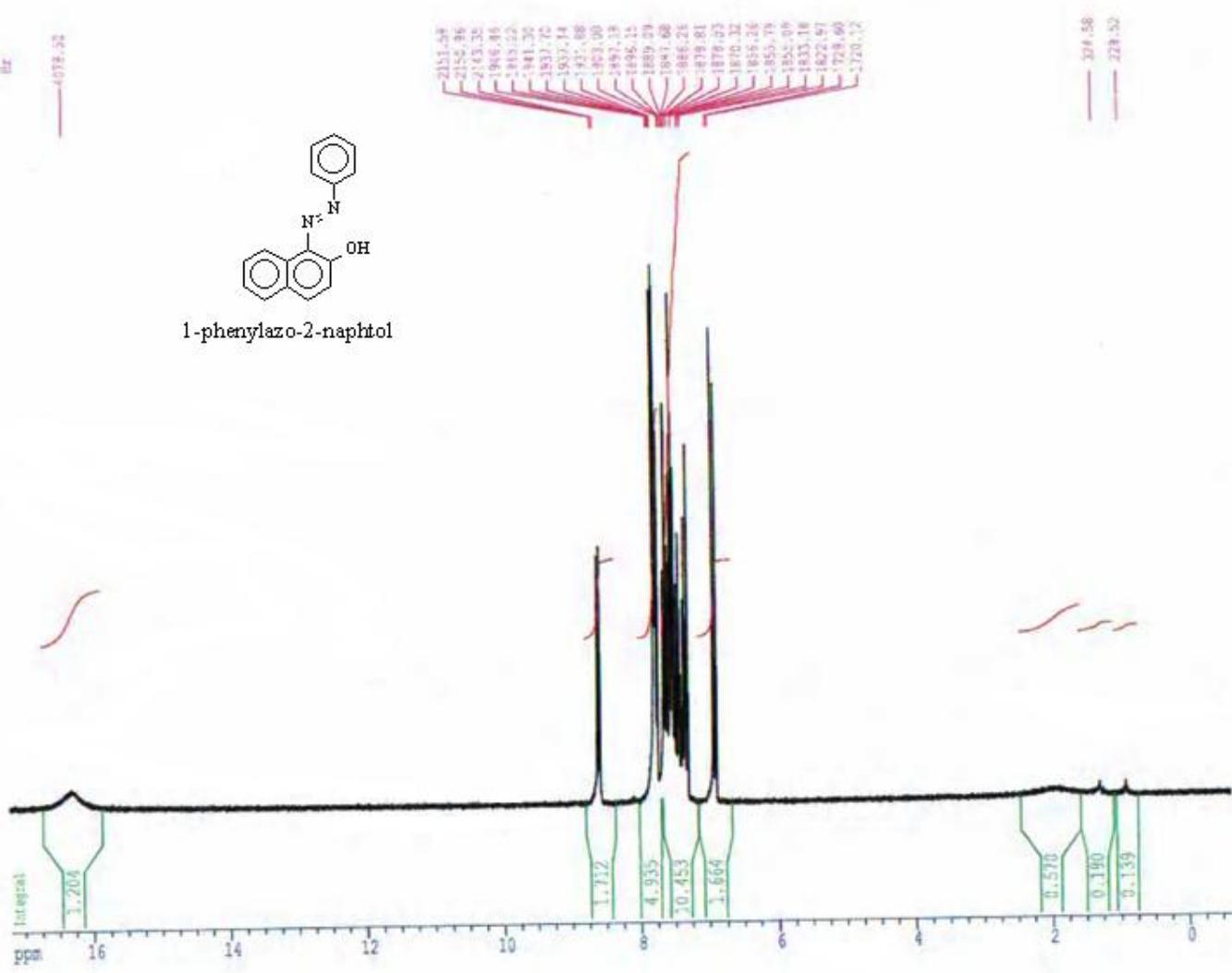
Atome	Distance inter-atomique (Å)	Atome	Distance inter-atomique (Å)
N(1)-N(2)	1.307 (4)	C(16)-C(15)	1.410 (5)
N(1)-C(7)	1.344 (4)	C(15)-C(14)	1.366 (5)
N(2)-C(1)	1.411 (4)	C(14)-C(13)	1.388 (6)
O-C(8)	1.276 (4)	C(13)-C(12)	1.365 (5)
C(7)-C(8)	1.445 (5)	C(1)-C(2)	1.380 (5)
C(7)-C(16)	1.441 (5)	C(1)-C(6)	1.378 (5)
C(8)-C(9)	1.435 (5)	C(2)-C(3)	1.391 (5)
C(9)-C(10)	1.337 (6)	C(3)-C(4)	1.368 (6)
C(10)-C(11)	1.430 (4)	C(4)-C(5)	1.374 (6)
C(11)-C(12)	1.389 (5)	C(5)-C(6)	1.375 (5)
C(11)-C(16)	1.404 (5)		

Tableau 5 :
Les angles de liaisons correspondants à l'ancienne structure C₁₆H₁₂N₂O

Atome	Angle de liaison (degré)	Atome	Angle de liaison (degré)
N(2)-N(1)-C(7)	118.4 (3)	C(15)-C(16)-C(7)	123.3 (4)
N(1)-N(2)-C(1)	118.9 (4)	C(11)-C(16)-C(7)	119.6 (4)
N(1)-C(7)-C(8)	123.9 (4)	C(14)-C(15)-C(16)	121.5 (4)
N(1)-C(7)-C(16)	116.0 (4)	C(15)-C(14)-C(13)	120.2 (5)
C(8)-C(7)-C(16)	120.0 (3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.6 (4)
O-C(8)-C(9)	121.0 (4)	C(2)-C(1)-C(6)	120.7 (4)
O-C(8)-C(7)	121.4 (4)	C(2)-C(1)-N(2)	116.9 (4)
C(7)-C(8)-C(9)	117.6 (4)	C(6)-C(1)-N(2)	122.4 (4)

C(10)-C(9)-C(8)	121.1 (4)	C(3)-C(2)-C(1)	119.0 (5)
C(9)-C(10)-C(11)	123.1 (4)	C(4)-C(3)-C(2)	120.5 (5)
C(12)-C(11)-C(16)	120.6 (4)	C(3)-C(4)-C(5)	119.8 (5)
C(12)-C(11)-C(10)	120.9 (4)	C(6)-C(5)- C(4)	120.8 (5)
C(16)-C(11)-C(10)	118.5 (4)	C(5)-C(6)-C(1)	119.3 (5)
C(15)-C(16)- C(11)	117.1 (4)		

ANNEXE 2.
PRINCIPAUX SPECTRES.



Current Data Parameters

NAME: 1906005

DATE: 11-11-11

TIME: 11:11

INSTRUM: spect

PROBHD: 5 mm QNP 1H

PULPROG: zgpg30

TD: 65536

SF: 500.136

NUC1: 13C

NUC2: 13C

PC: 1.00

RG: 64

SI: 32768

SR: 5529.187 Hz

F20002: 2.148494 Hz

AQ: 2.148494 Hz

RG: 832.7

SW: 16.575 kHz

DE: 129.74 kHz

TE: 300.2 K

SI: 1.00000000 Hz

F1: 15.00 kHz

DE: 129.74 kHz

SP1: 250.132012 MHz

NUC1: 13C

F12: -5.00 kHz

F2 - Processing parameters

SI: 32768

SR: 250.132012 MHz

SW: 0

DE: 0

TE: 300.2 K

SI: 1.00000000 Hz

F1: 15.00 kHz

F2: -5.00 kHz

PC: 1.00

13C NMR parameters

SI: 32768

SR: 125.1300000 MHz

SW: 0

DE: 0

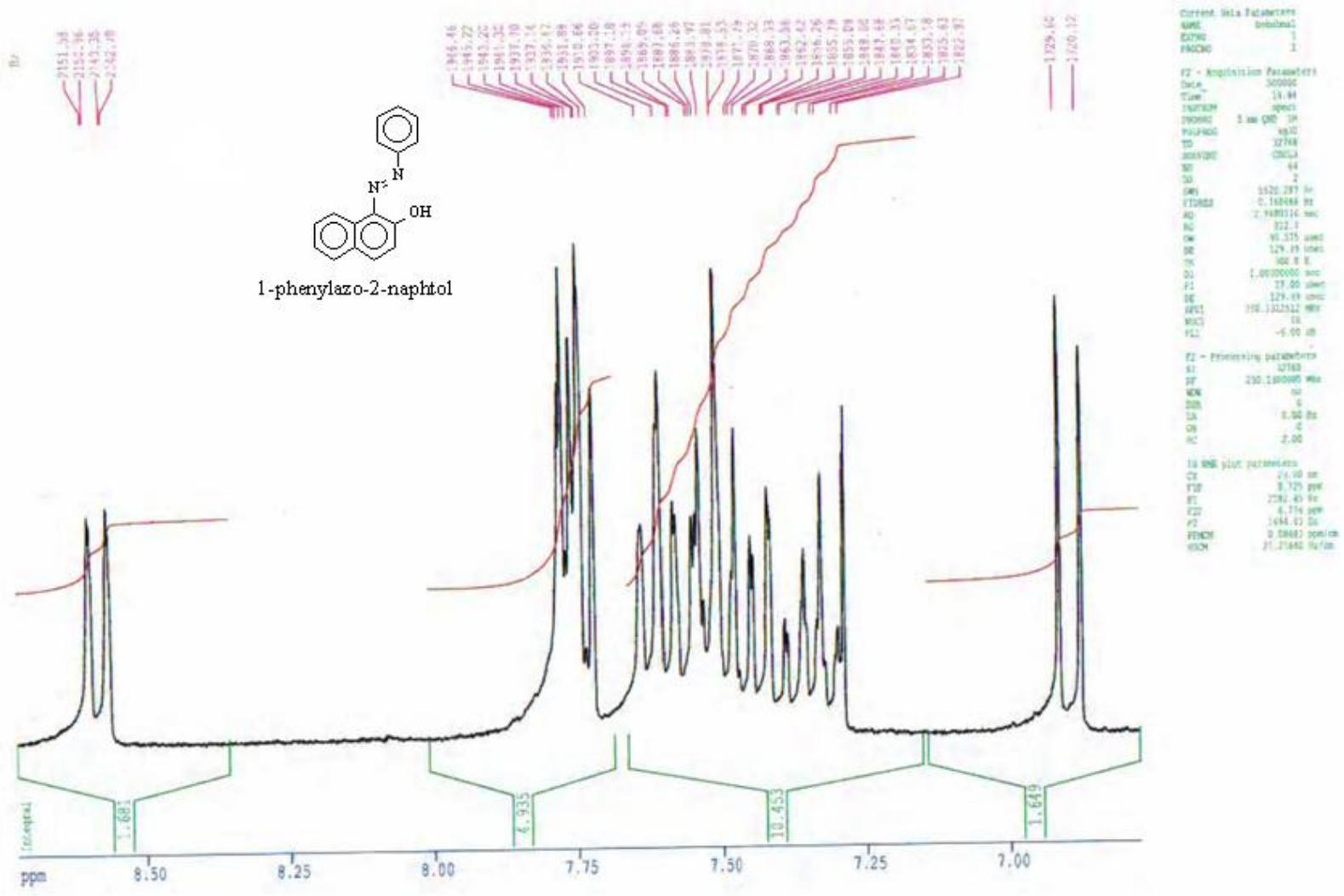
TE: 300.2 K

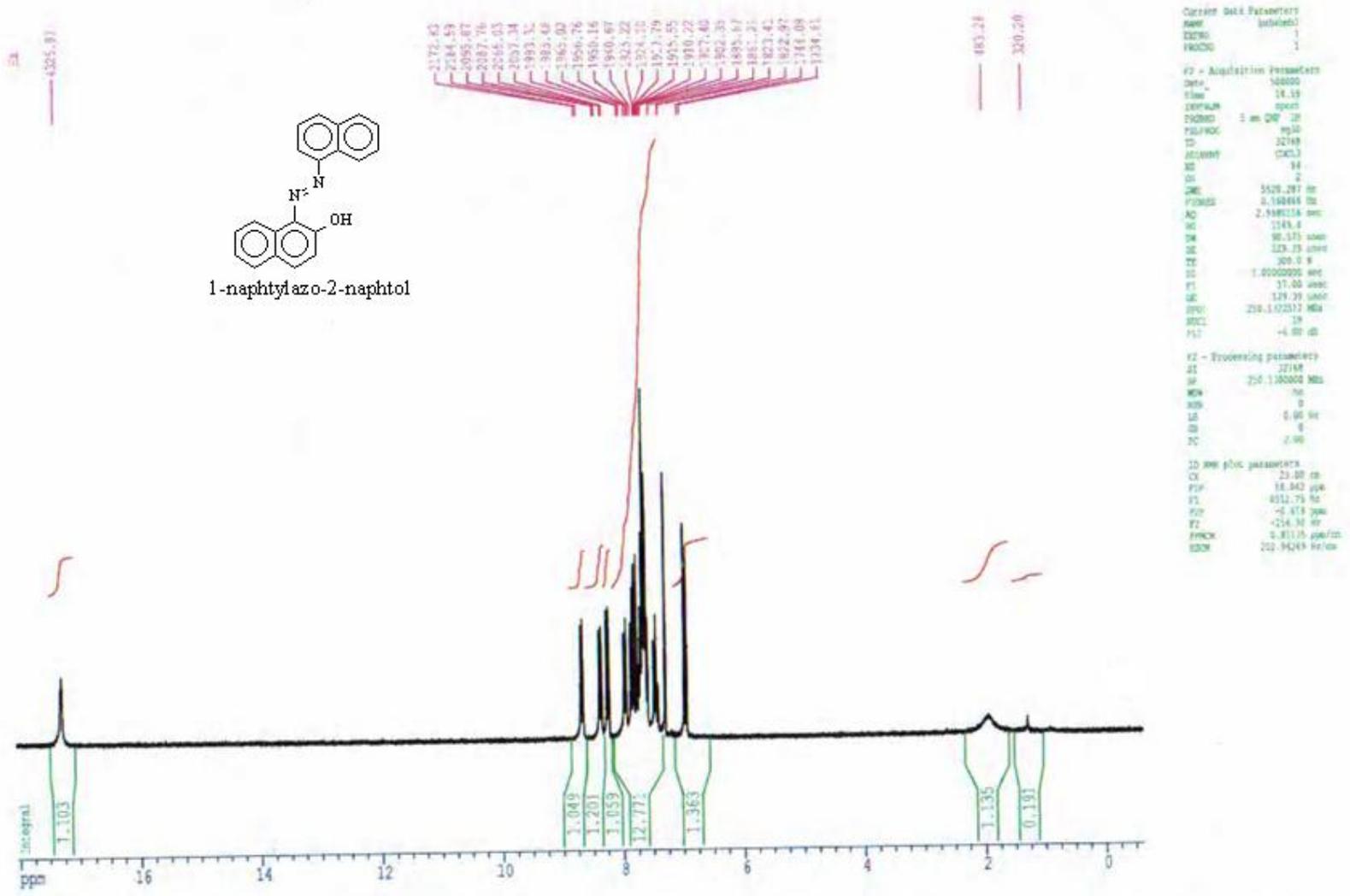
SI: 1.00000000 Hz

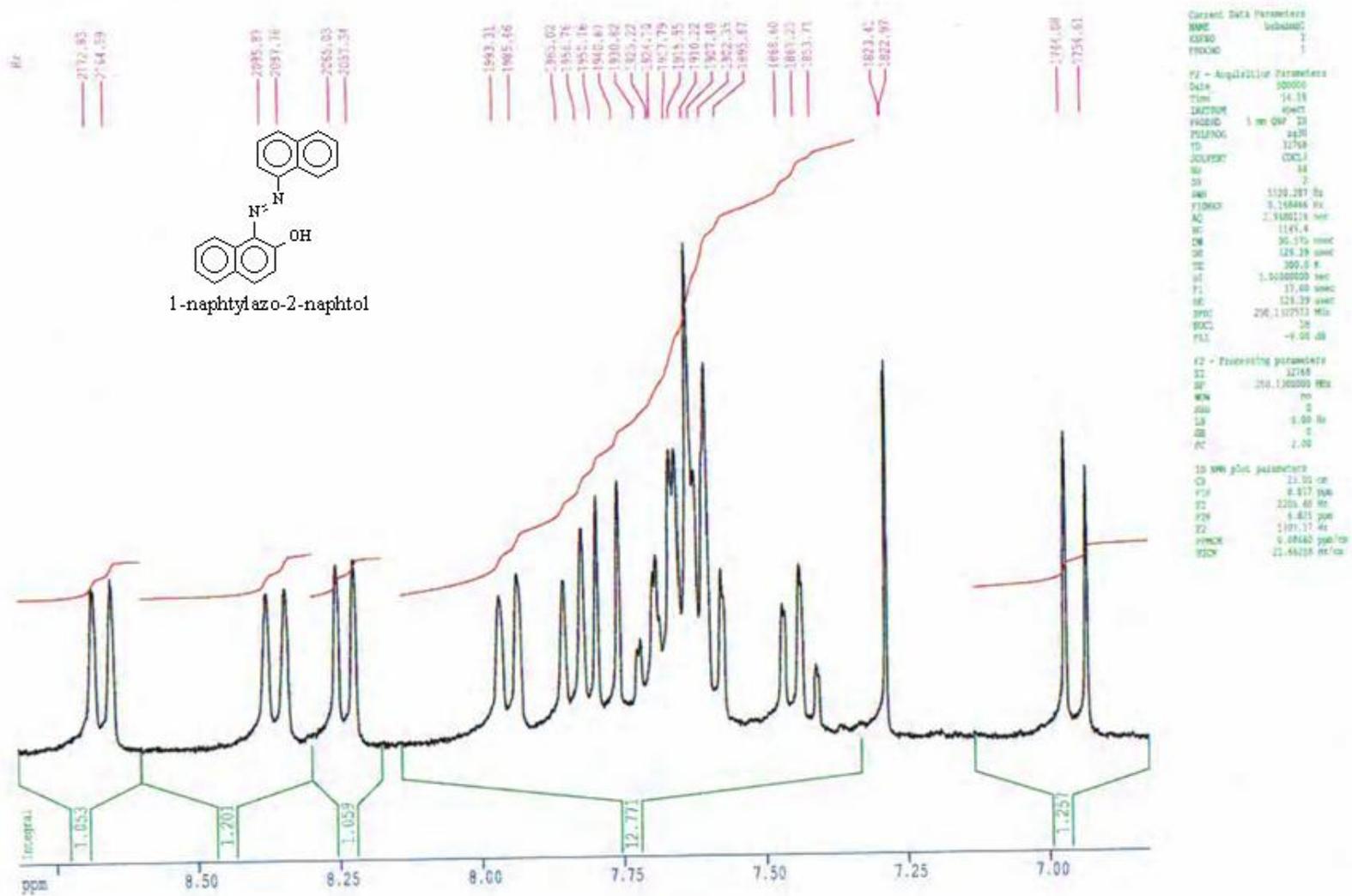
F1: 15.00 kHz

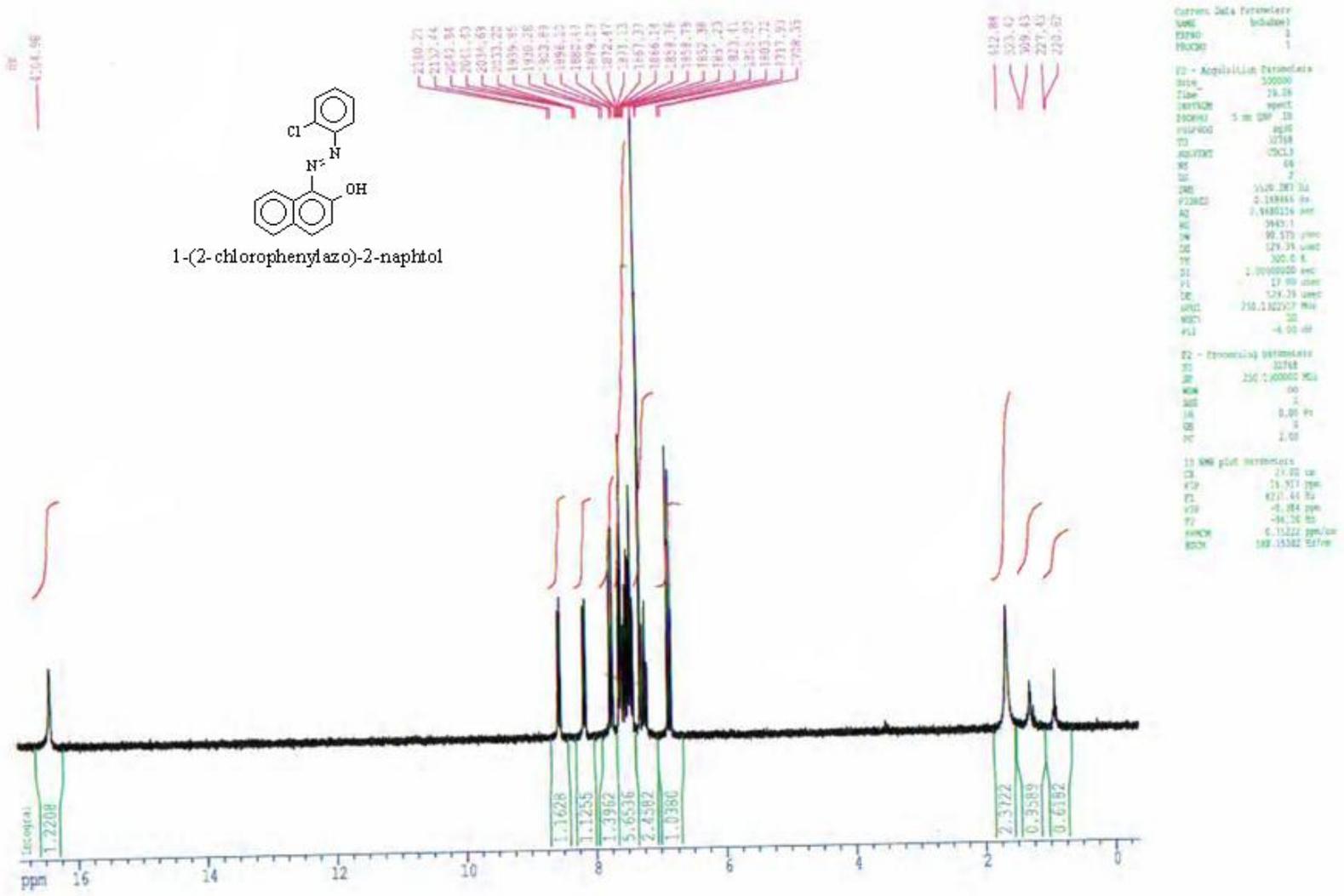
F2: -5.00 kHz

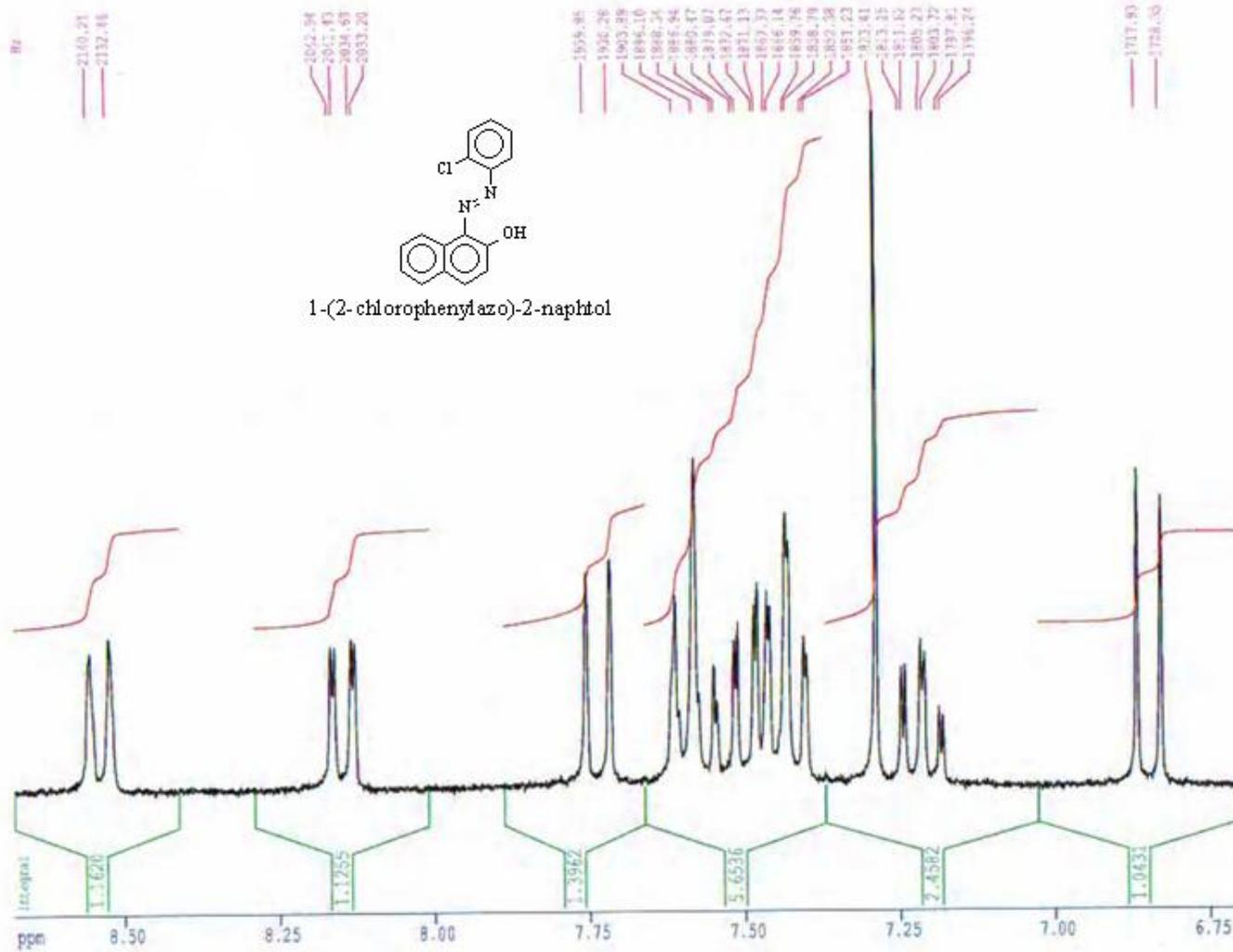
PC: 1.00







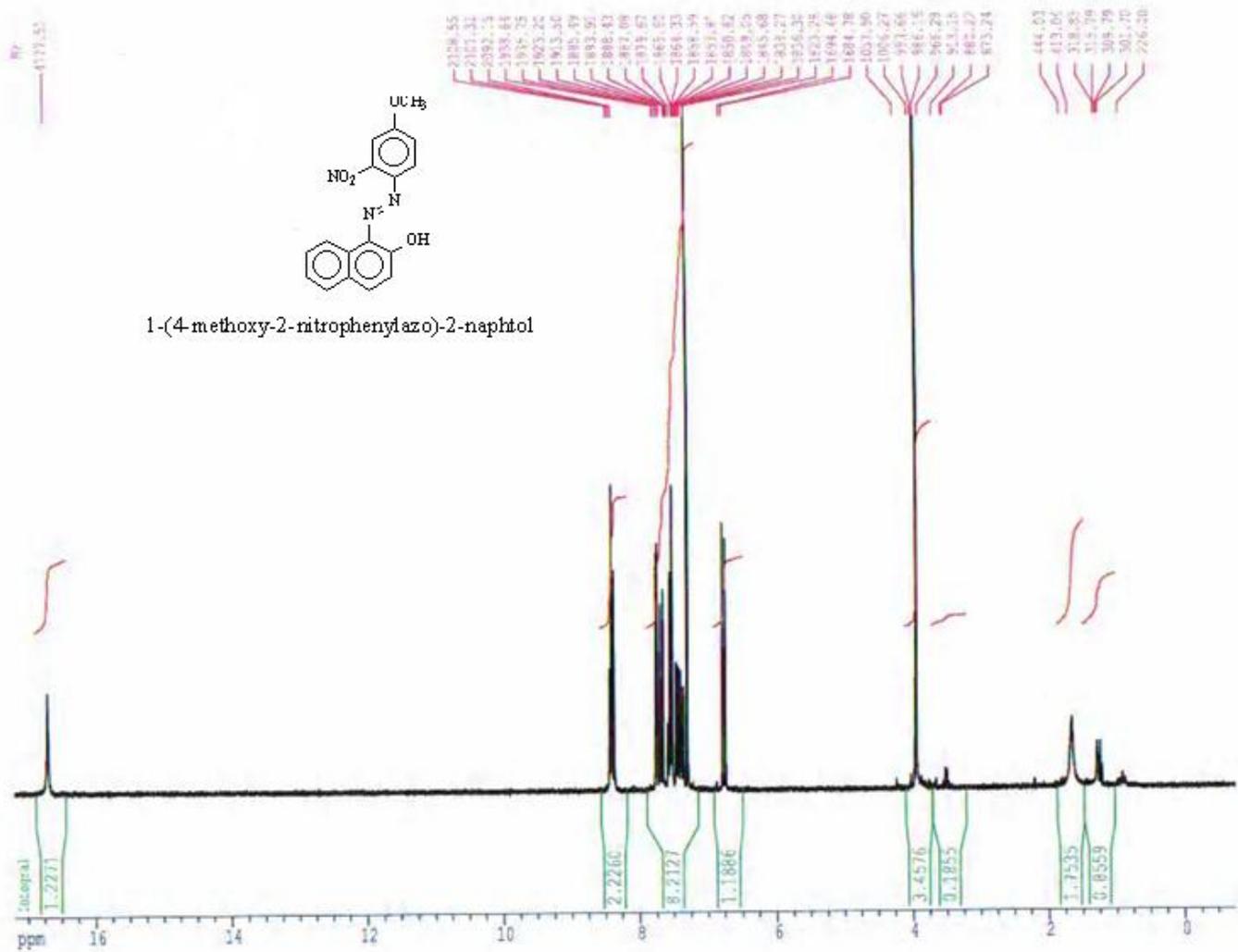




Current Data Parameters
 NAME Sub0001
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 200202
 Time 12.28
 INSTRUM spect
 PULPROG zgpg30
 PRGNAME zgpg30
 TO 17.00
 SOLVENT CDCl3
 NS 64
 DS 4
 SWH 1612.287 Hz
 FIDRES 0.18864 Hz
 AQ 2.1481114 sec
 GC 2489.1
 CW 90.575 usec
 SK 129.19 usec
 SF 400.146 MHz
 OF 1.0000000 sec
 SI 32.00 usec
 SS 129.19 usec
 SFO1 100.628111 MHz
 SFO2
 F1 4.00 dB

F7 - Processing parameters
 SI 4748
 SF 100.628111 MHz
 NS 64
 DS 4
 SWH 1612.287 Hz
 FIDRES 0.18864 Hz
 AQ 2.1481114 sec
 GC 2489.1
 CW 90.575 usec
 SK 129.19 usec
 SF 400.146 MHz
 OF 1.0000000 sec
 SI 32.00 usec
 SS 129.19 usec
 SFO1 100.628111 MHz
 SFO2
 F1 4.00 dB

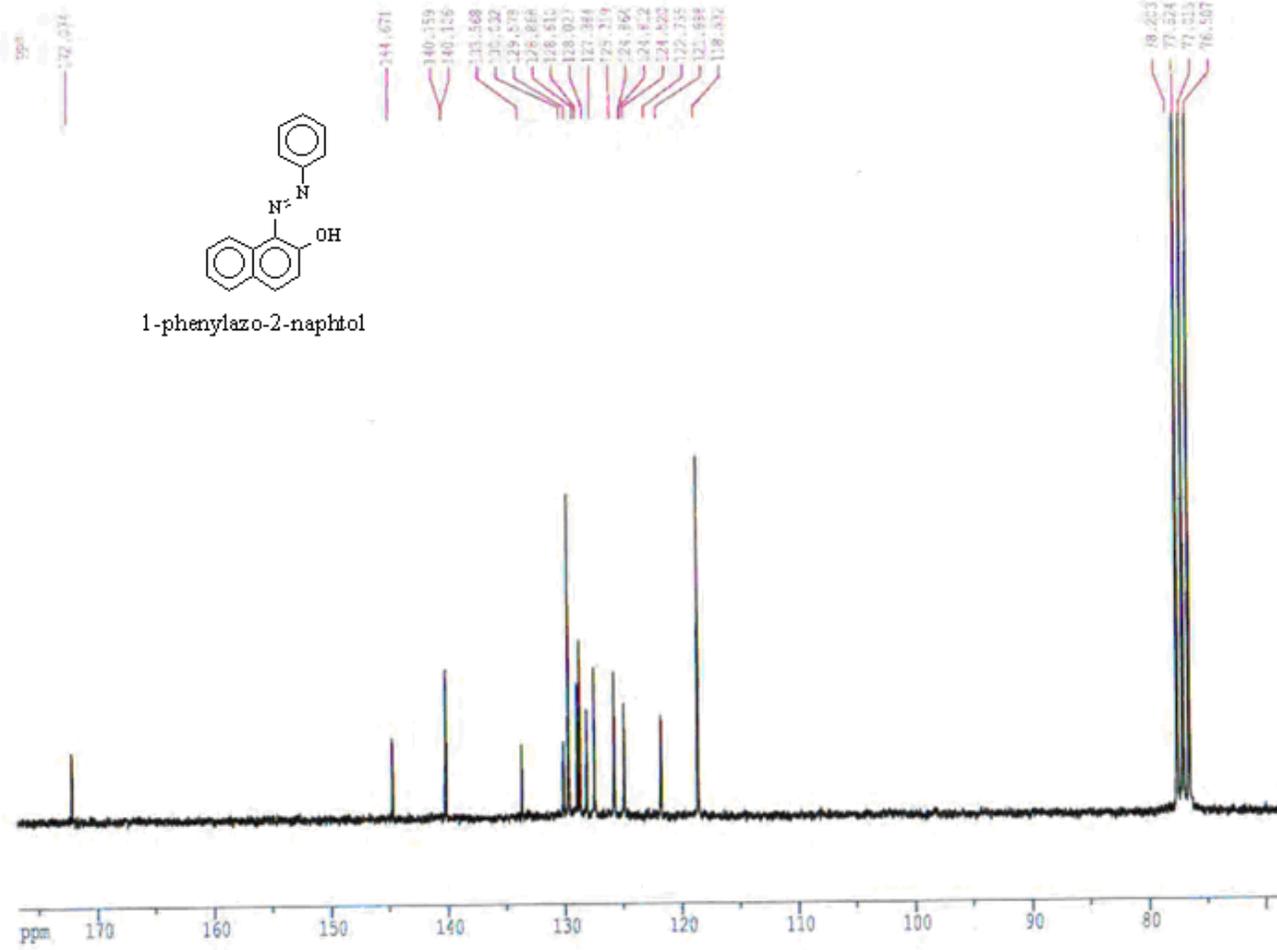


Current Data Parameters
 NAME: labdata02
 EXPNO: 1
 PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 200505
 Time: 17.08
 INSTRUM: spect
 PROCD: 1 nm 90° 14
 PULPROG: zg30
 TC: 30.58
 SOLVENT: DMS-D
 NS: 64
 DS: 2
 SWH: 5520.89 Hz
 FWHM: 0.18804 Hz
 AQ: 2.1480116 sec
 RG: 3825.5
 SF: 60.575 MHz
 OF: 1.29.79 cm
 TE: 303.2 K
 U1: 1.0000000 sec
 F1: 17.00 MHz
 SE: 135.17 MHz
 SFO1: 250.1300000 MHz
 XQC1: 24
 F0: -6.00 dB

F1 - Processing parameters
 SI: 32768
 SF: 250.1300000 MHz
 NCU: 64
 SSB: 0
 SD: 0.00 Hz
 GC: 0
 SC: 0.00

F2 - 1H NMR parameters
 CH: 23.80 cm
 F1F2: 17.184 ppm
 F1: 4298.79 Hz
 F2F: -6.742 ppm
 F2: -181.84 Hz
 FWHM: 0.77164 MHz
 GDM: 191.07015 Hz/cm



Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine

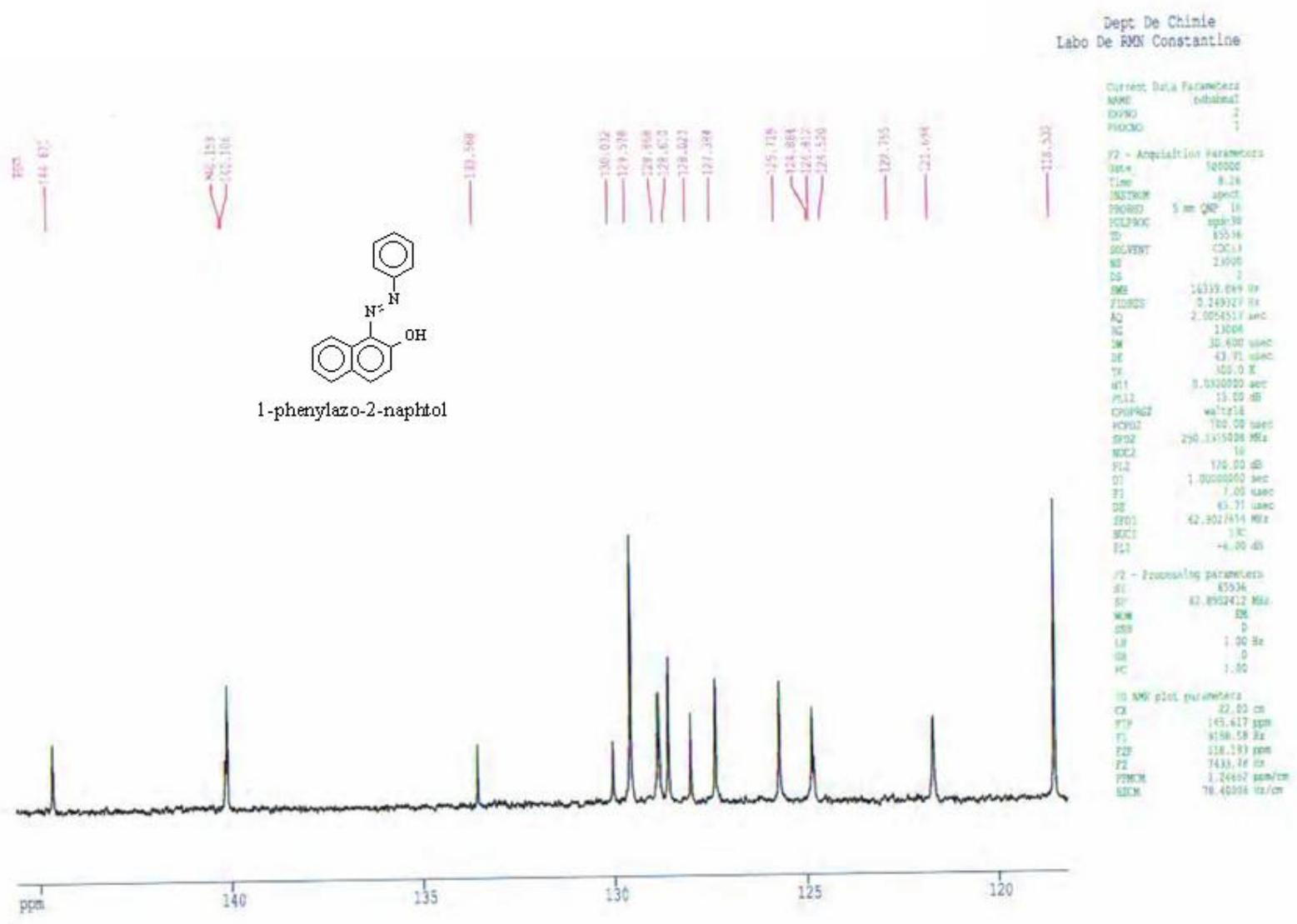
```

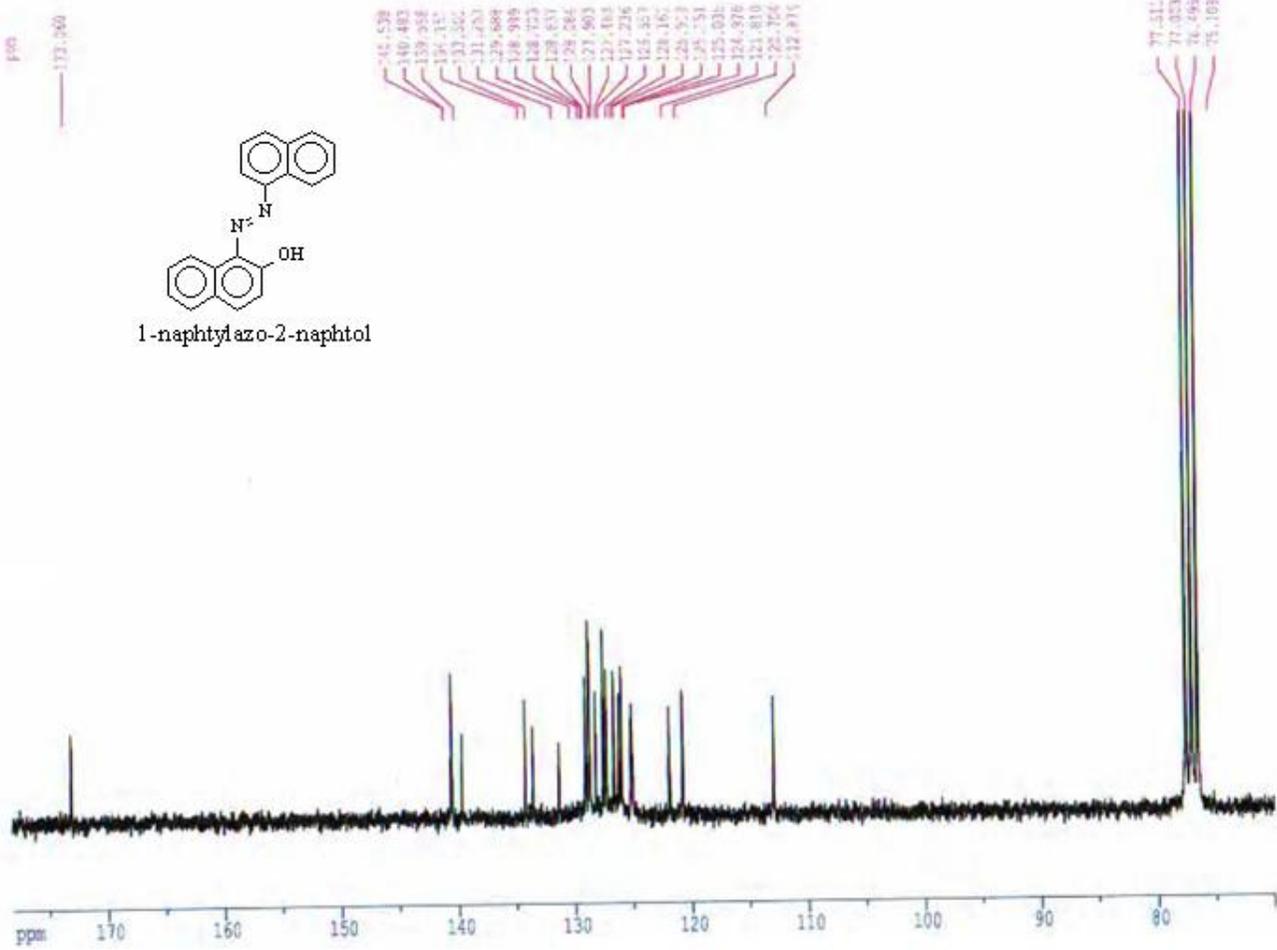
Current Data Parameters:
NAME      bababab1
EXPNO     2
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     500000
Time      8.76
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         23000
DS         2
SWH        16339.869 Hz
FIDRES     0.249327 Hz
AQ         2.0054517 sec
RG         13004
SM         30.660 usec
DE         43.71 usec
TE         300.2 K
d11        0.0300000 sec
RG2        13.00 dB
CPOPRG2   waltz16
PCPD2      100.00 usec
SFO2       250.1315008 MHz
NUC2       13
FL2        170.00 dB
D1         1.0000000 sec
P1         1.00 usec
DE         43.71 usec
SFO1       62.9027614 MHz
NUC1       13C
P11        -6.00 dB

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         62.9027612 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.00

1D NMR list parameters
CX         27.00 cm
F12        176.761 ppm
F1         11118.65 Hz
F2P        68.778 ppm
F2         4322.45 Hz
NUC1NMR    13C149
P1NMR      4.91149 ppm/cm
SFO1NMR    308.30918 Hz/cm
  
```





Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine

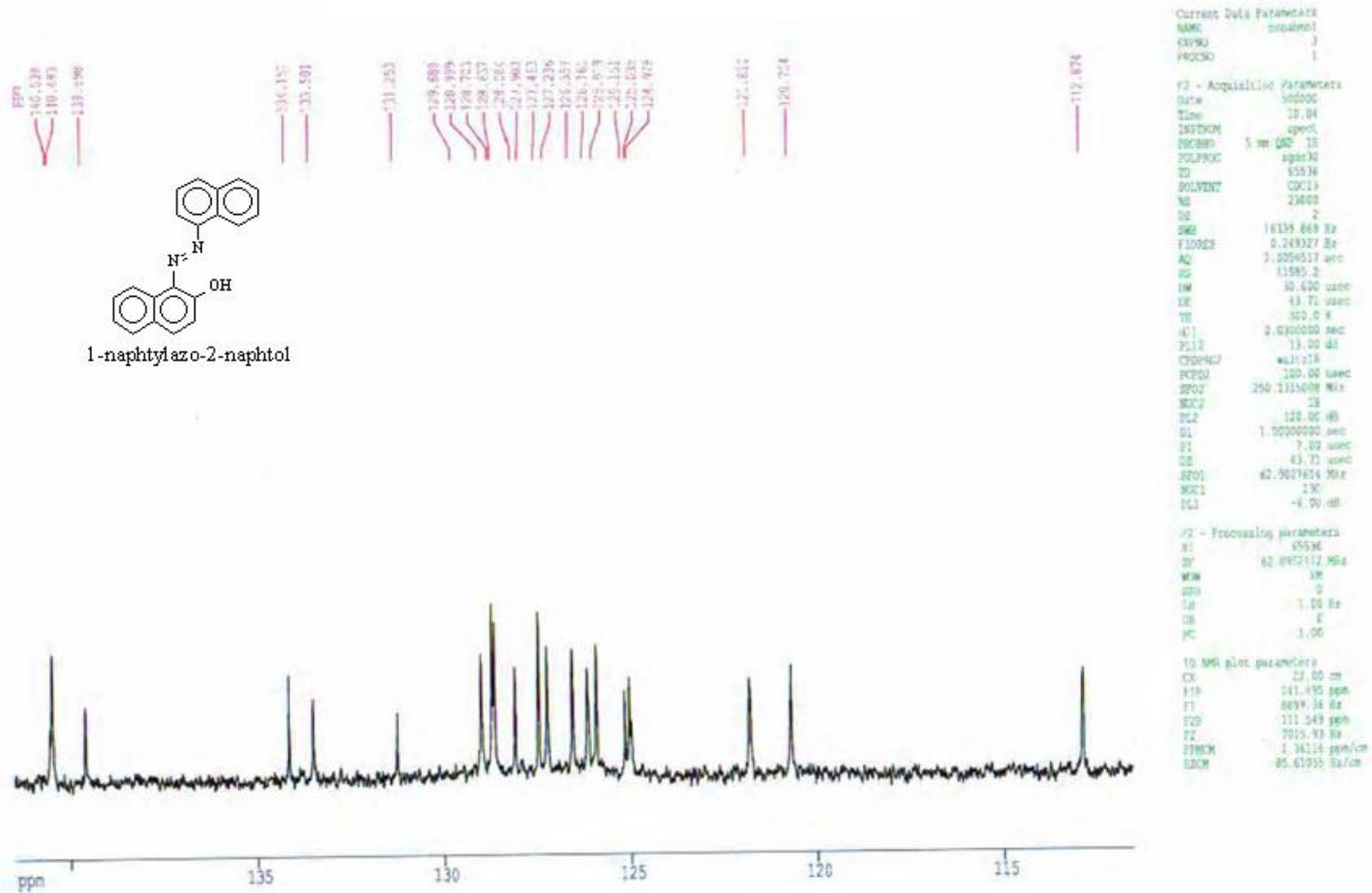
Current Data Parameters
NAME: subabbl
EXPNO: 1
PROCNO: 1

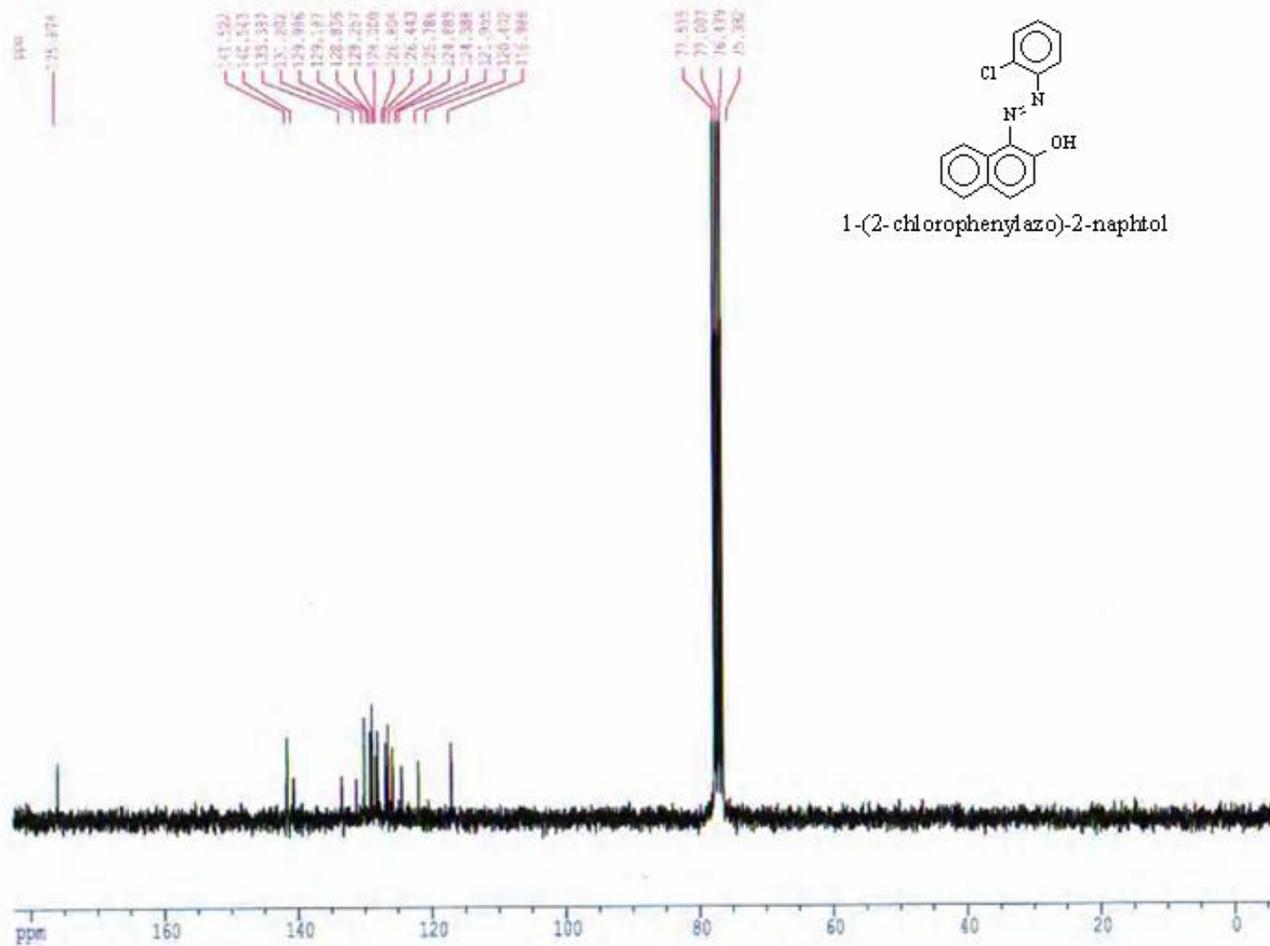
F2 - Acquisition Parameters
Date_: 200505
Time: 10.04
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm QNP 1H
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: CDCl3
NS: 23000
DS: 2
SWH: 16339.865 Hz
FIDRES: 0.299329 Hz
AQ: 1.0004517 sec
RG: 11585.2
DM: 10.600 usec
DE: 43.71 usec
TE: 300.2 K
d11: 0.2000000 sec
DELTA: 13.00 usec
CPDPRG2: waltz16
CPCDC1: 100.00 usec
SPDC: 250.131648 MHz
NUC1: 13
P12: 120.00 usec
D1: 1.0000000 sec
D11: 7.00 usec
DE: 43.71 usec
SFO1: 67.8527614 MHz
NUC1: 13C
P11: 4.00 usec

F2 - Processing parameters
SI: 40056
SF: 67.8527614 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 1.00 Hz
GB: 0
PC: 1.00

ID MW plot parameters
CX: 22.00 cm
F1P: 128.144 ppm
F1: 11204.41 Hz
F2P: 69.957 ppm
F2: 4799.54 Hz
WMCN: 4.91740 ppm/cm
SFCN: 109.29991 Hz/cm

Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine





Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine

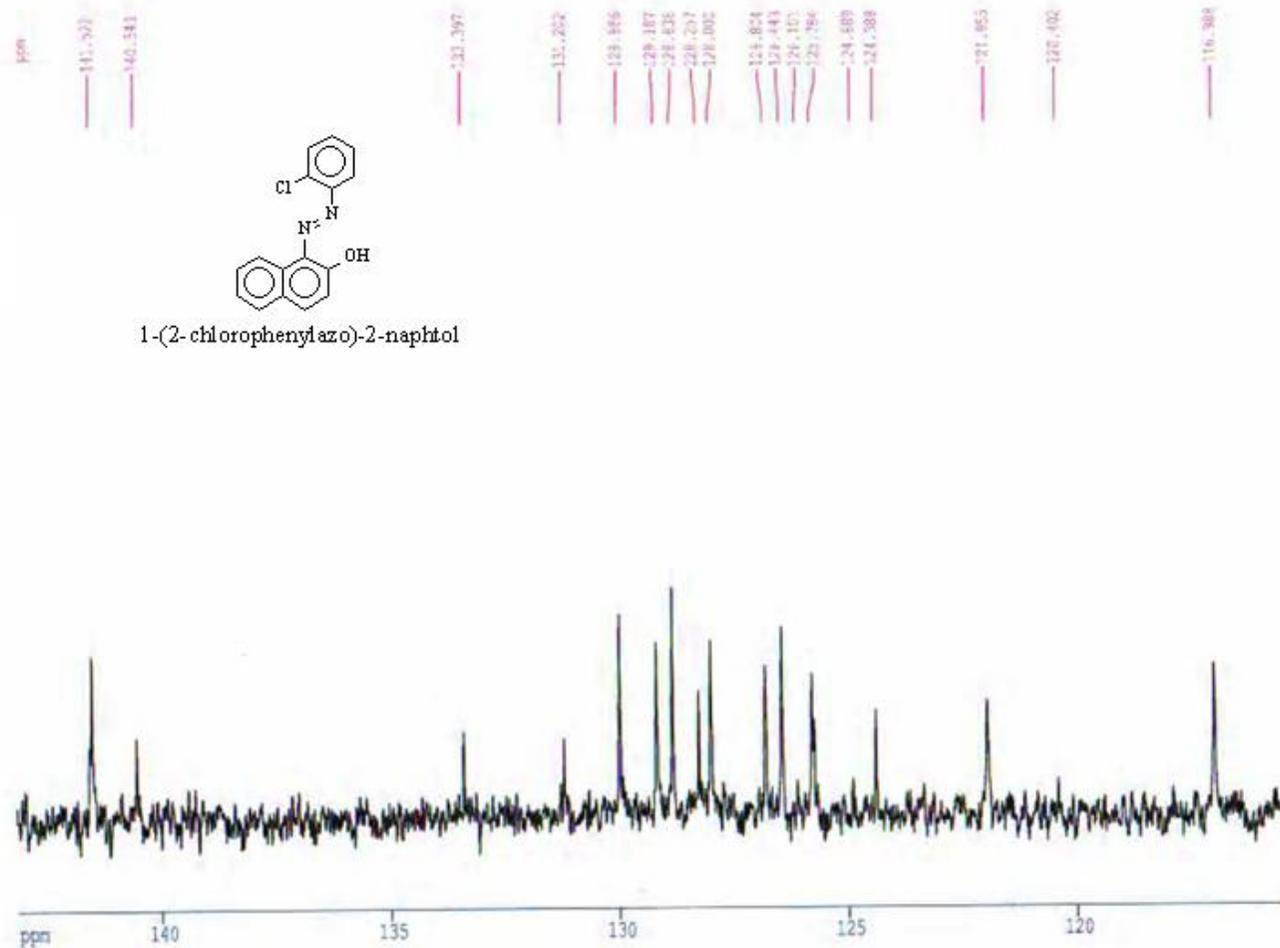
Current Data Parameters
NAME: bubblml
EXNO: 2
PROCNO: 1

F1 - Acquisition Parameters
Date_: 500000
Time: 8.43
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm QNP 1H
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: DMS-D
AQ: 2.1000
RG: 2

SI - 18319.869 Hz
FIDRES: 0.249327 Hz
AQ: 2.0054517 sec
RG: 11965.2
SN: 30.880 usec
DE: 43.71 usec
TE: 300.2 K
d1: 0.500000 sec
P1: 13.00 dB
CROSSP: wait1k
PCPD: 160.00 usec
SFO2: 250.1315208 MHz
NOC1: 18
P12: 120.00 dB
D1: 1.0000000 sec
D11: 7.00 usec
DE: 43.71 usec
SFO1: 62.9017418 MHz
NOC1: 18C
P11: -6.00 dB

F2 - Processing parameters
SI: 65536
SF: 62.891411 MHz
NUC1: 13C
NUC2: 1H
F2: 1.00 Hz
G1: 2
G2: 1.00

F3 - MR plus parameters
C1: 22.00 cm
F1P: 182.537 ppm
F1: 11400.49 Hz
F2P: -6.213 ppm
F2: -378.16 Hz
NUC1: 8.37242 ppm/cm
NUC2: 539.33870 Hz/cm



Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine

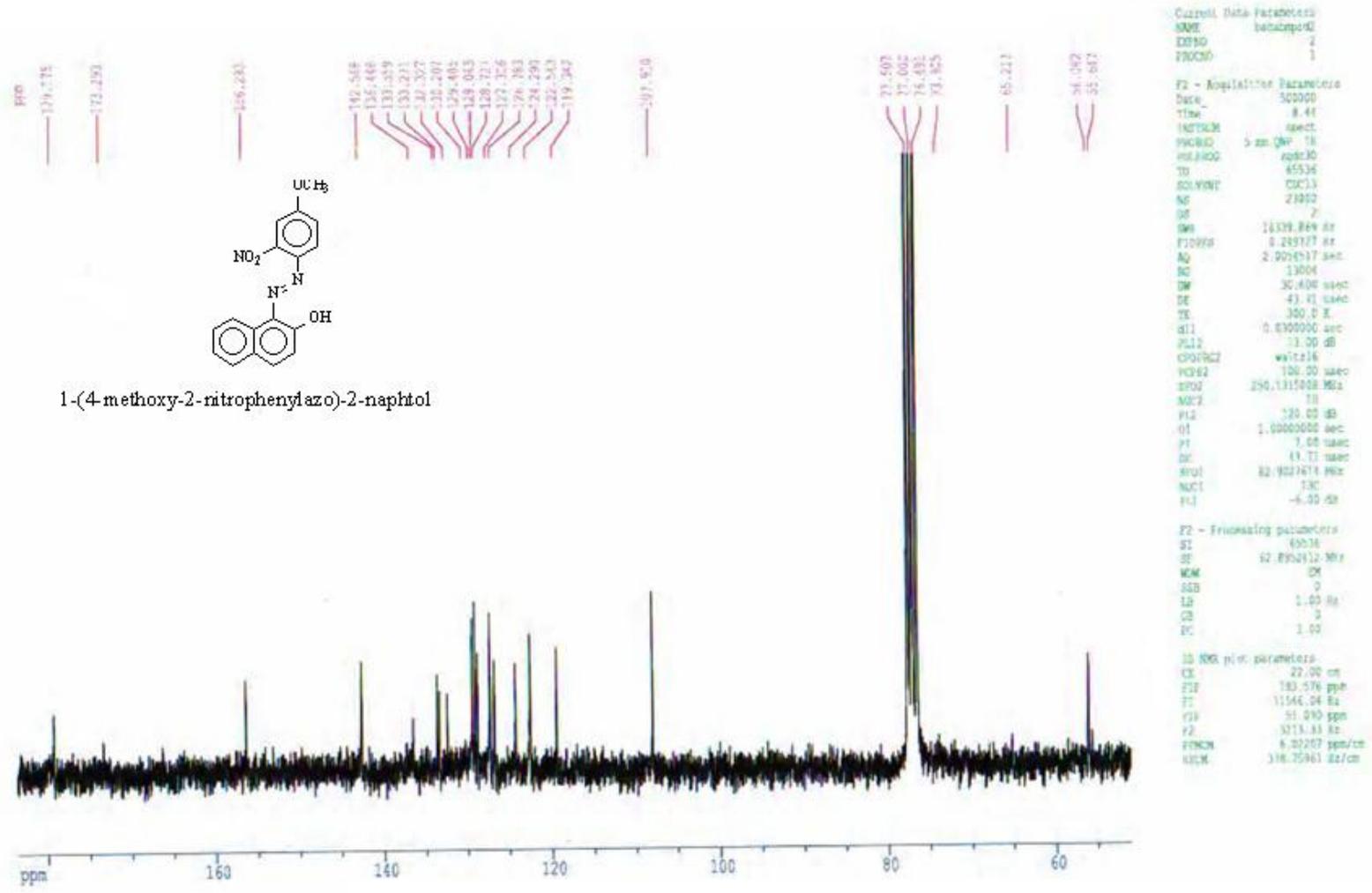
Current Data Parameters
NAME bobabmol
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 8.43
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zgpg30
SI 65536
SOLVENT CDCl3
NS 23000
DS 2
SWH 16739.869 Hz
FIDRES 0.249327 Hz
AQ 2.0004617 sec
RG 11585.2
OR 30.400 usec
UE 43.71 usec
TE 303.0 K
d11 0.0300000 sec
F11 13.00 MHz
CDEPRG1 waltz16
PCPD2 100.00 usec
SPD2 250.1315009 MHz
SOL2 13
PL2 192.00 dB
SI 1.0000000 sec
F1 7.00 MHz
DE 43.71 usec
SFO1 62.987814 MHz
NUC1 13C
F11 48.00 MHz

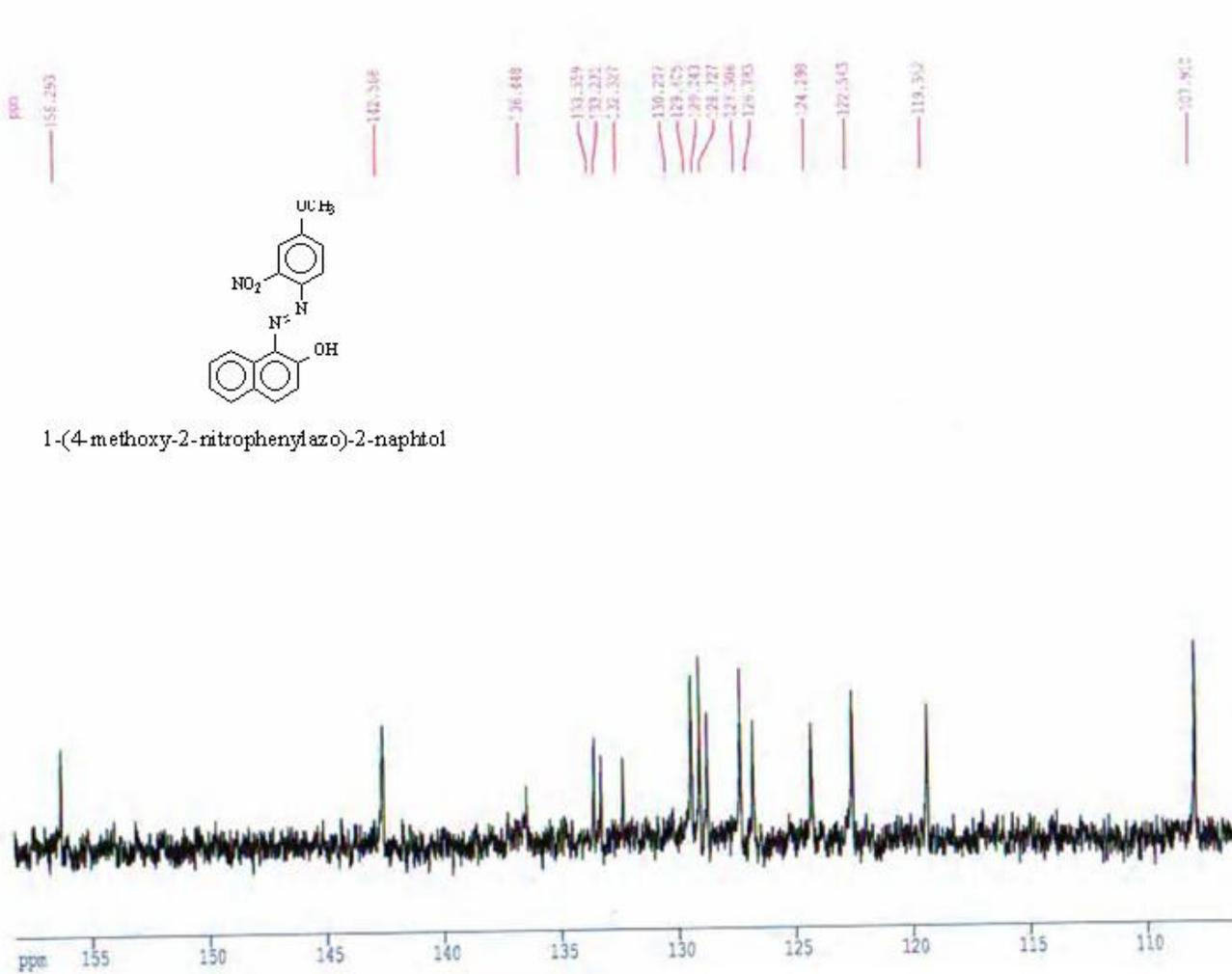
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 62.982412 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.00

13 C NMR plot parameters
CX 22.00 cm
F1P 143.172 ppm
F1 9004.96 Hz
F2P 116.539 ppm
F2 1366.96 Hz
DPRCM 1.25600 ppm/cm
SFCM 79.00010 Hz/cm

Dept. De Chimie
Labo De RMN Constantine



Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine

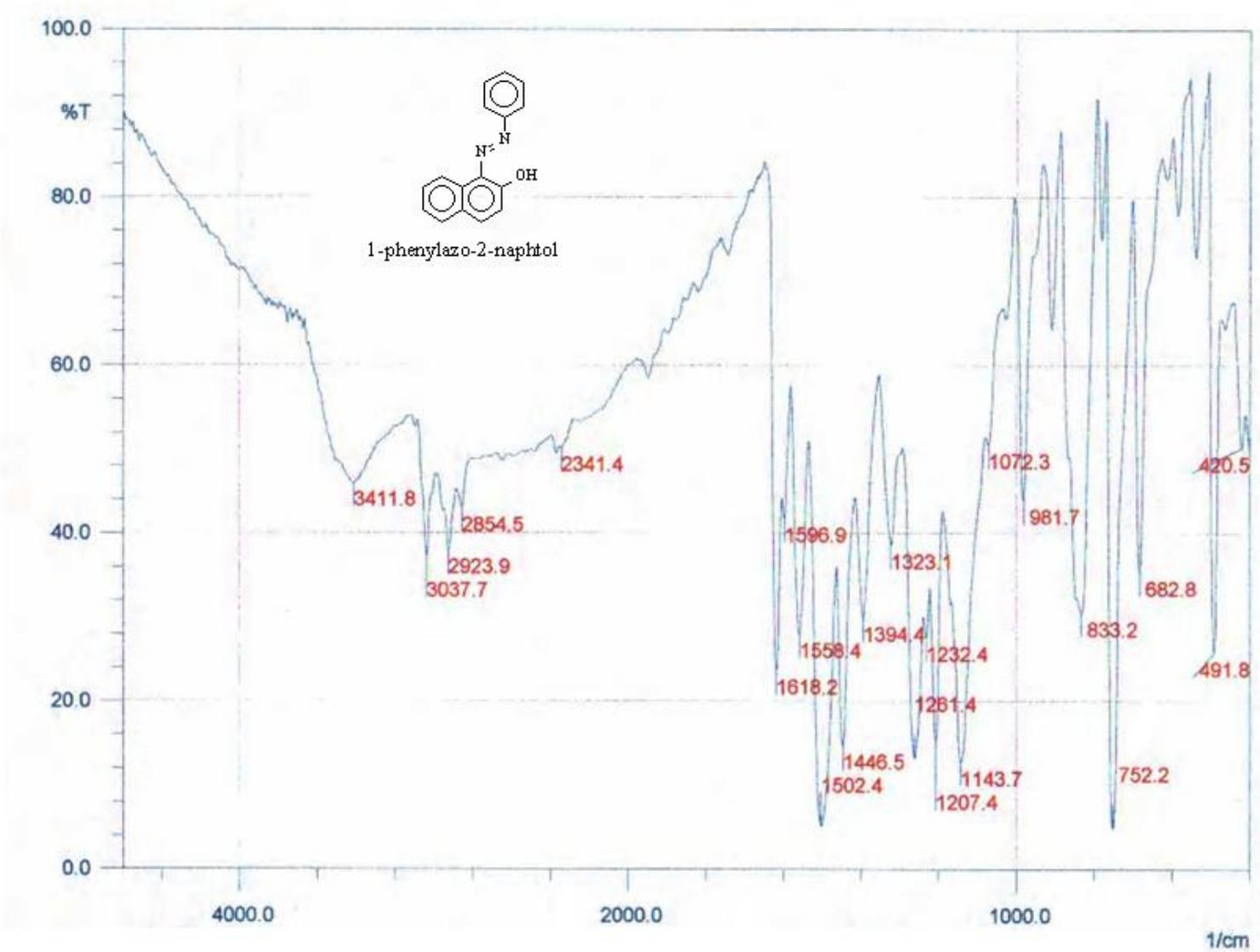


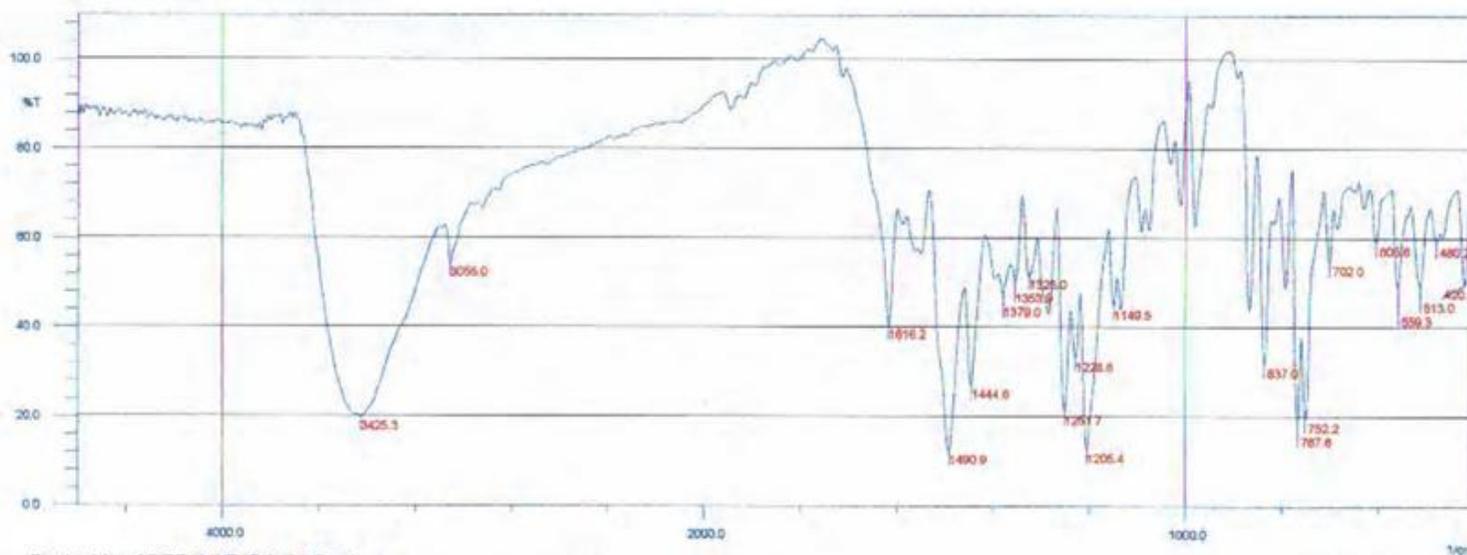
Current Data Parameters
NAMEC: noacmpr2
CONO: 1
PROBNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
Date: 500890
Time: 8.44
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm QNP 1H
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: CDCl3
NS: 23000
DS: 2
SWH: 16339.869 Hz
FIDRES: 0.249327 Hz
AQ: 2.0054517 sec
RG: 13004
SF: 30.600 MHz
SC: 43.71 usec
TE: 300.0 K
dS1: 0.0370560 sec
P1P2: 11.00 dB
CYCLES: wait16
PCPD: 100.00 usec
RFDR: 250.1215008 MHz
NUC2: 13
P12: 100.00 dB
D1: 1.0000000 sec
D1: 1.00 usec
DE: 61.71 usec
SFO1: 62.8954412 MHz
SFO2: 13C
P11: -6.00 dB

F2 - Processing parameters
SI: 65536
SF: 62.8954412 MHz
MVM: 0
SIS: 0
LB: 1.00 Hz
GB: 0
PC: 1.00

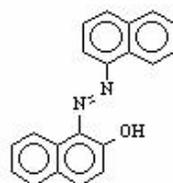
13C NMR parameters
CX: 22.00 cm
F1P: 158.304 ppm
F1: 9956.50 Hz
F2P: 126.764 ppm
F2: 6483.95 Hz
PPMCM: 7.34533 ppm/cm
XDCM: 148.76825 Hz/cm



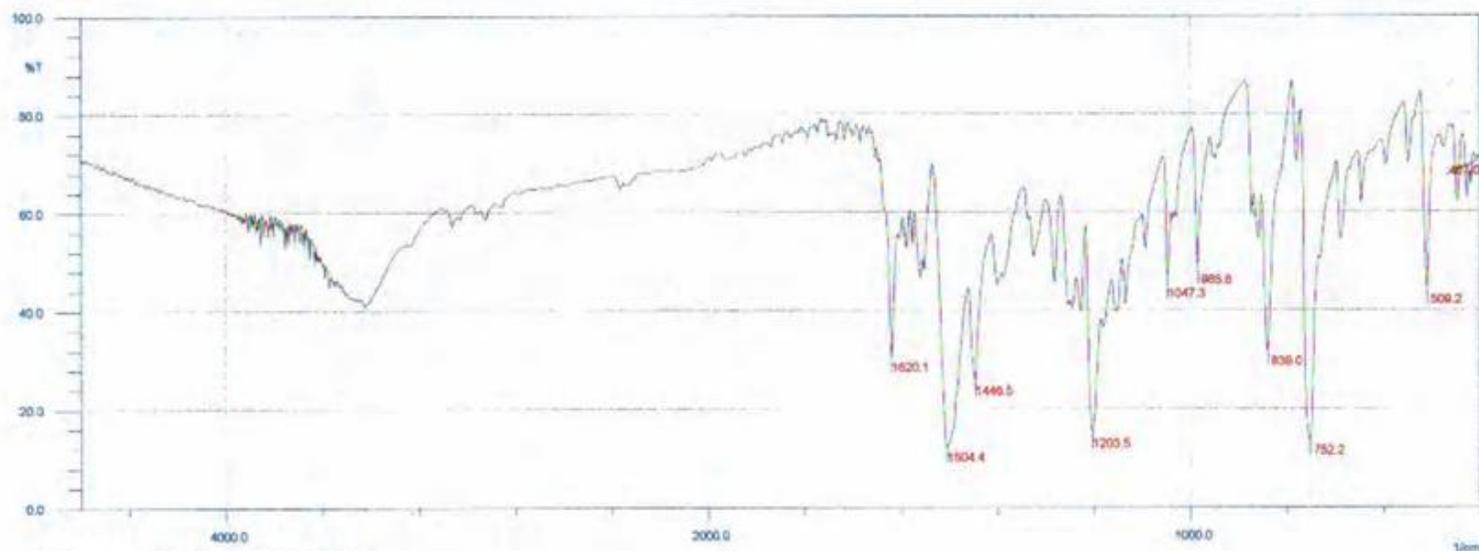


Peaktable of DEFAULT.IRS, 21 Peaks
 Threshold: 60, Noise: 2, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	420.5	49.875
2	480.2	59.207
3	513.0	49.587
4	559.3	49.200
5	605.6	59.323
6	702.0	54.911
7	752.2	19.671
8	767.6	18.919
9	837.0	31.985
10	1149.5	45.007
11	1205.4	12.923
12	1228.6	33.309
13	1251.7	21.347
14	1325.0	51.787
15	1353.9	50.749
16	1379.0	47.511
17	1444.6	27.224
18	1490.9	12.556
19	1616.2	40.594

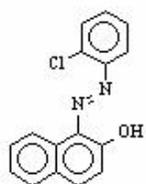


1-naphthylazo-2-naphthol

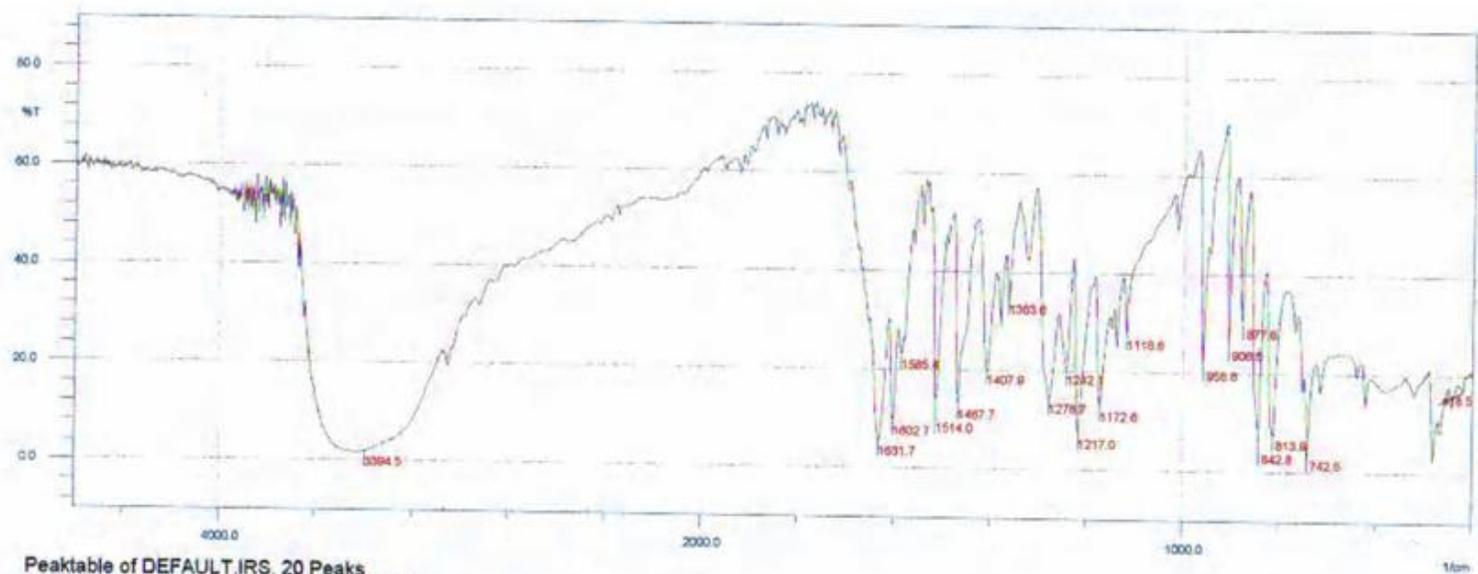


Peaktable of DEFAULT_IRS, 10 Peaks
 Threshold: 100, Noise: 20, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	407.0	70.319
2	509.2	44.060
3	752.2	13.531
4	839.0	31.580
5	985.6	48.205
6	1047.3	47.115
7	1203.5	14.936
8	1446.5	25.562
9	1504.4	12.061
10	1620.1	30.396

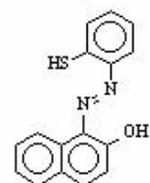


1-(2-chlorophenylazo)-2-naphthol

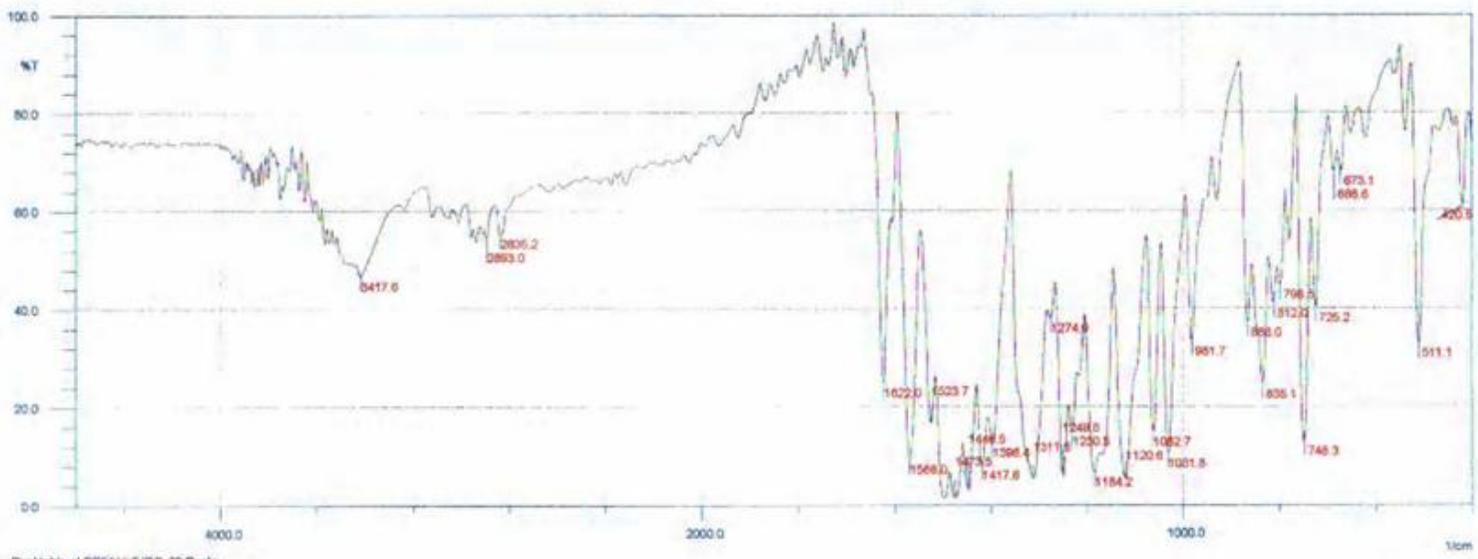


Peaktable of DEFAULT_IRS, 20 Peaks
 Threshold: 100, Noise: 16, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	418.5	17.178
2	742.5	3.488
3	813.9	7.500
4	842.8	8.264
5	877.6	30.089
6	906.5	25.665
7	958.6	21.498
8	1118.6	27.624
9	1172.6	12.931
10	1217.0	7.293
11	1242.1	20.289
12	1278.7	14.360
13	1363.6	34.487
14	1407.9	20.124
15	1467.7	13.034
16	1514.0	13.645
17	1585.4	22.989
18	1602.7	9.531
19	1631.7	5.414

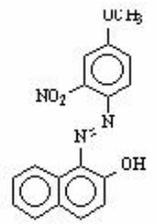


1-(2-thiophenylazo)-2-naphthol

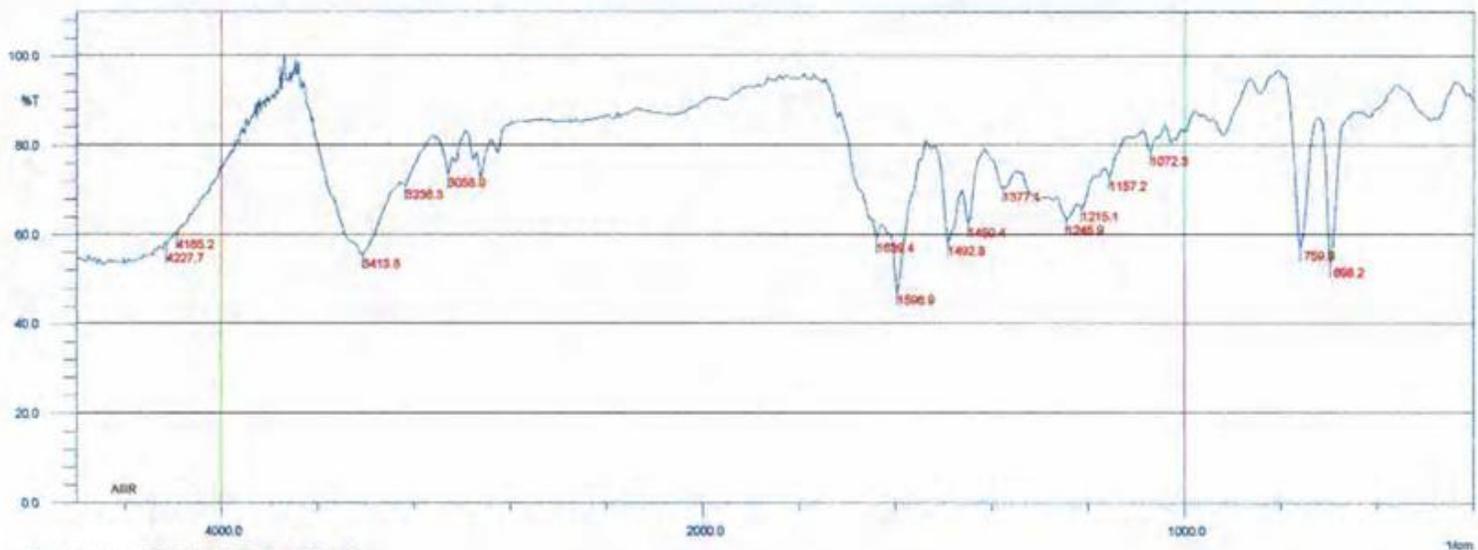


Peaktable of DEFAULT_IRS_20 Peaks
 Threshold: 70, Noise: 6, No Range Selection

Nr	Pos. (1/cm)	Inten. (%)
1	420.5	80.937
2	511.1	32.882
3	673.1	67.900
4	696.6	67.698
5	735.2	40.115
6	746.3	12.881
7	798.5	44.779
8	812.0	40.375
9	835.1	24.526
10	866.0	37.139
11	981.7	33.301
12	1031.6	10.372
13	1082.7	14.752
14	1120.6	5.532
15	1184.2	6.598
16	1230.5	14.912
17	1249.8	5.975
18	1274.9	39.011
19	1311.5	5.261
20	1360.4	12.614
21	1417.8	8.024
22	1448.5	3.202
23	1473.5	1.467
24	1523.7	10.778
25	1568.0	9.186
26	1622.0	24.783
27	2836.2	65.250
28	2893.0	54.209
29	3417.9	46.578

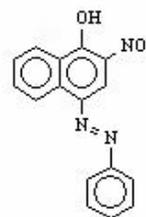


1-(4-methoxy-2-nitrophenylazo)-2-naphthol

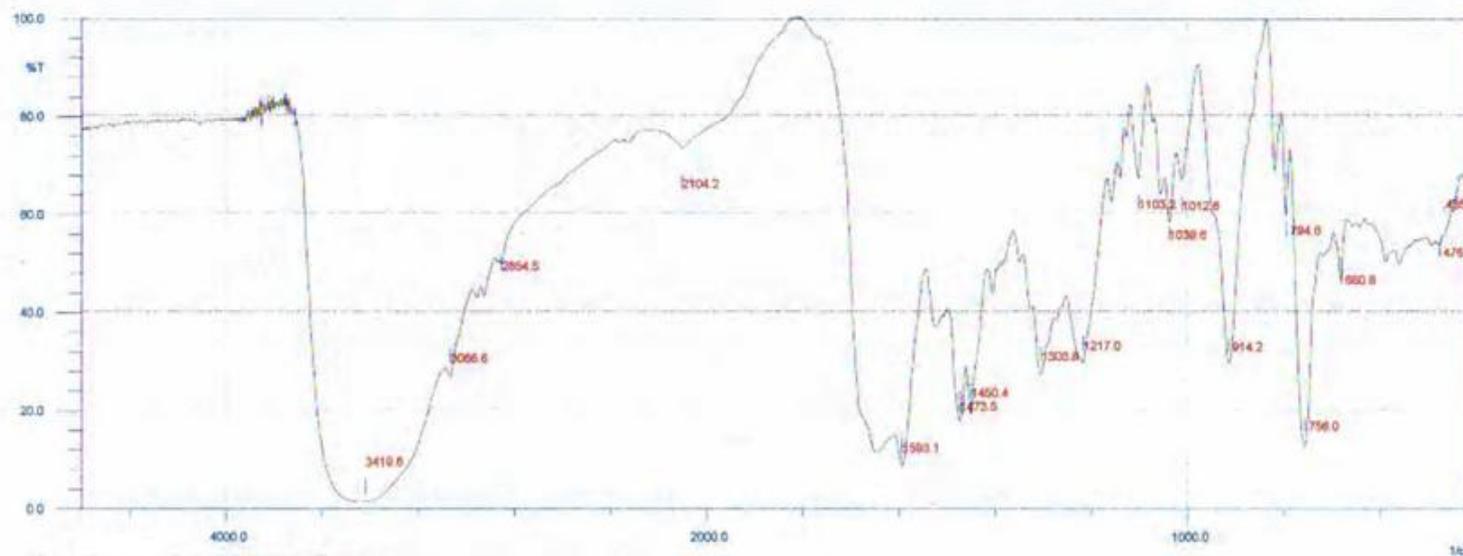


Peaktable of DEFAULT.IRS, 16 Peaks
 Threshold: 80, Noise: 2, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	698.2	53.708
2	759.9	57.470
3	1072.3	78.652
4	1157.2	73.035
5	1215.1	66.269
6	1245.9	63.696
7	1377.1	70.588
8	1450.4	62.549
9	1492.8	58.468
10	1596.9	47.516
11	1639.4	59.173
12	3058.9	73.723
13	3236.3	71.082
14	3413.8	55.497
15	4185.2	60.002
16	4227.7	57.977

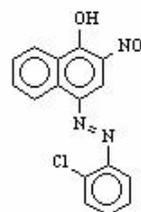


4-phenylazo-2-nitroso-1-naphtol

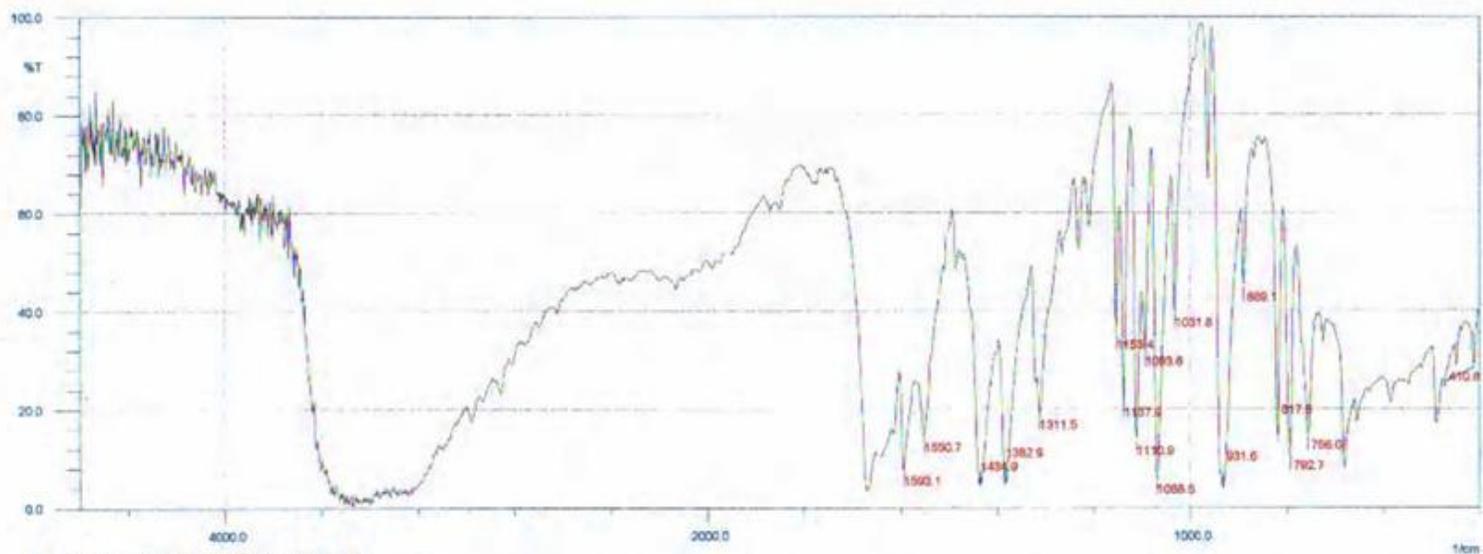


Peaktble of DEFAULT_IRS. 18 Peaks
 Threshold: 100, Noise: 8, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	435.9	64.013
2	476.4	54.214
3	680.8	48.605
4	756.0	18.762
5	794.6	58.675
6	914.2	35.034
7	1012.6	63.702
8	1039.6	57.778
9	1103.2	64.003
10	1217.0	35.247
11	1303.8	32.962
12	1450.4	25.559
13	1473.5	24.103
14	1593.1	14.311
15	2104.2	68.219
16	2854.5	51.350
17	3066.6	32.561
18	3419.6	3.149

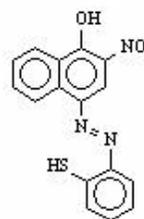


4-(2-chlorophenylazo)-2-nitroso-1-naphthol

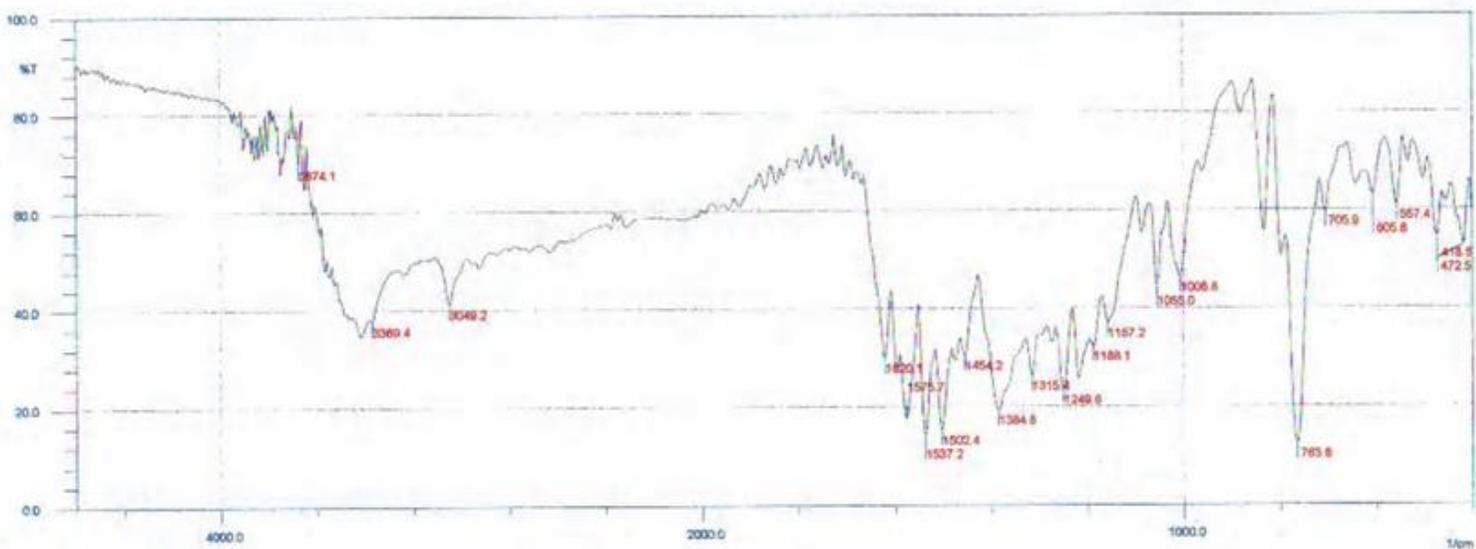


Peaktable of DEFAULT.IRS, 17 Peaks
 Threshold: 80, Noise: 16, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	410.8	28.500
2	756.0	14.741
3	792.7	10.524
4	817.8	13.470
5	889.1	44.750
6	931.8	4.015
7	1031.8	39.561
8	1068.5	5.659
9	1093.6	31.735
10	1110.9	13.487
11	1137.9	21.272
12	1153.4	35.114
13	1311.5	18.821
14	1382.9	4.662
15	1434.9	4.462
16	1550.7	14.185
17	1593.1	7.433

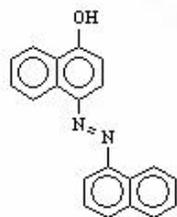


4-(2-thiophenylazo)-2-nitroso-1-naphthol

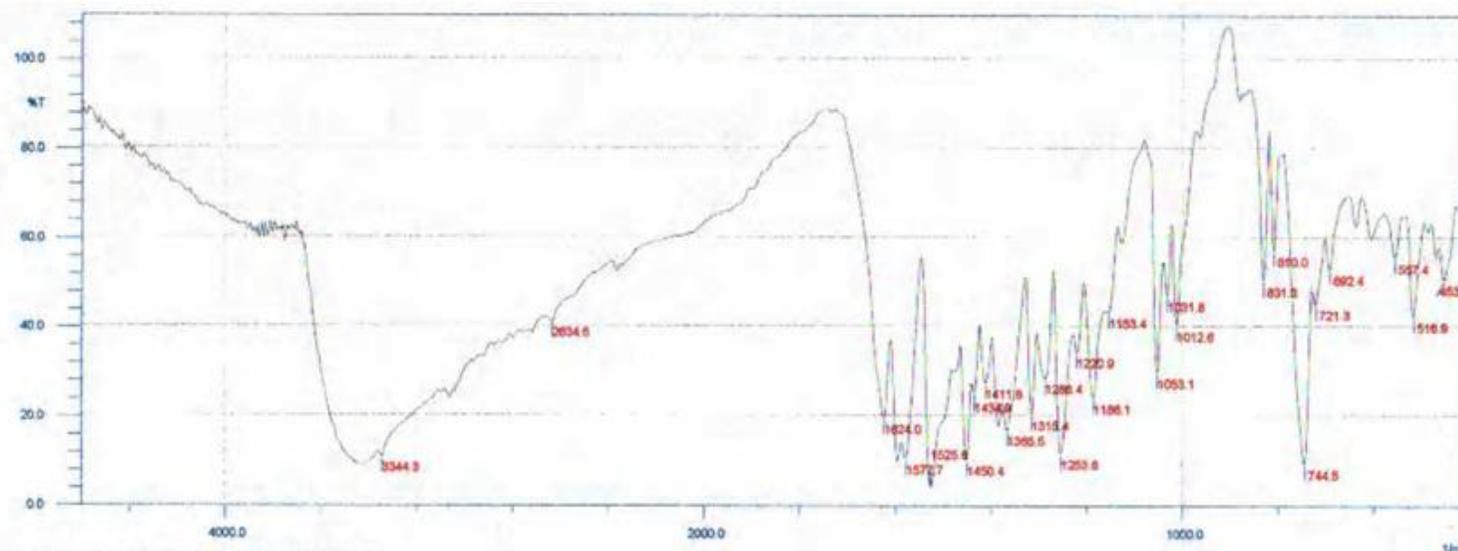


Peaktable of DEFAULT_IRS_21 Peaks
 Threshold: 60, Noise: 5, No Range Selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	418.5	52.856
2	472.5	54.316
3	557.4	60.820
4	605.8	63.101
5	705.9	59.802
6	785.8	12.159
7	1026.8	48.237
8	1066.0	44.843
9	1157.2	36.931
10	1188.1	32.189
11	1249.8	23.325
12	1315.4	26.198
13	1384.8	19.236
14	1454.2	33.315
15	1502.4	15.095
16	1537.2	14.222
17	1575.7	17.983
18	1820.1	29.918
19	3049.2	41.057
20	3369.4	37.827
21	3674.1	69.727

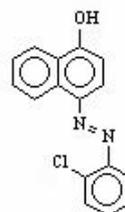


4-naphthylazo-1-naphthol



Peaktable of DEFAULT.IRS, 26 Peaks
 Threshold: 80, Noise: 8, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	453.2	50.336
2	516.9	42.127
3	557.4	55.211
4	692.4	52.686
5	721.3	44.908
6	744.5	9.007
7	810.0	56.859
8	831.3	50.047
9	1012.6	40.018
10	1031.8	46.765
11	1053.1	29.525
12	1153.4	43.043
13	1186.1	23.727
14	1220.9	34.069
15	1253.6	11.342
16	1286.4	28.251
17	1315.4	19.972
18	1365.5	16.840
19	1411.8	27.204



4-(2-chlorophenylazo)-1-naphthol

RESUME

Ce Mémoire de Magister Intitulé : « *Contribution à l'étude de substances tinctoriales : cas d'azo-composés chromogènes* » porte sur l'étude de structures organiques chromogènes qui constituent une classe particulière de la chimie dont l'importance et l'intérêt restent encore de nos jours considérables.

La recherche dans le domaine des substances tinctoriales ne cesse de se développer et d'attirer l'attention des chimistes . En effet par leur aspect multi-appliqué les structures organiques et organométalliques chromogènes voient leur utilisation s'intensifier dans divers secteurs de la vie courante : teinture, microscopie, vernis, cosmétiques, pharmacie, décoration, photographie...

Le contenu de ce mémoire s'articule autour d'une modeste contribution à l'étude d'une certaine classe d'azo-composés porteurs du chromophore $-N=N-$ subdivisée comme suit :

- Historique et présentation succincte non exhaustive des principaux colorants et des réactions classiques qui les caractérisent-Synthèse d'une série d'azo- composés aromatiques à résidus chromophoriques

- Caractérisation des structures obtenus par les méthodes spectrométriques usuelles : IR, RMN ^{13}C , RMN 1H , RX, UV-Visible...

- Présentation d'une étude solvatochromique d'une série de structures préparées et purifiées illustrée par les courbes correspondantes mettant en relief les variations quantitatives des différentes formes tautomères coexistantes en relation avec la polarité du solvant

- Une seule structure a été choisie dans son état monocristallin pour réaliser une détermination structurale commentée par diffraction RX.

Mots clés. Synthèse, azoïques, copulation, chromophores, UV-Visible, solvatochromie, diffraction RX.

SUMMARY.

This work untitled: « *Contribution to the study of tinctorial substances: azo- chromogene compounds* » carries on the survey of chromogene structures organic that constitute a particular class of the organic chemistry of which the importance and the interest remain again nowadays are considerable.

Research in this domain was very developed and attract the attention of chemists. Indeed by their aspect multi-applied the organic structures and organométalliques chromogene structures see their utilization to intensify in various sectors of the current life: dyeing, microscopy, varnish, cosmetic, pharmacy, decoration, photographic mains...

The content of this memory articulates around a modest contribution to the survey of a certain class of azo-composed carriers of the -N=N chromophore - subdivided as follows:

- Historic and brief presentation no exhaustive of the main stains and the classic reactions that characterize them ;
- Synthesis of a set of aromatic azo-composed with chromophoric residues ;
- Characterization of structures by usual spectrométric methods: IR, ^{13}C , NMR ^1H , RX, UV-visible...
- A solvatochromic study of a set of azo-structures prepared and purified is presented and illustrated by the corresponding curves putting in relief the quantitative variations of the different tautomeric shapes in relation with the polarity of the solvent ;
- Only one structure has been chosen in its monocristallin state study its structural determination by RX diffraction and commented.

Key words. Synthesis , azoïques , copulation , chromophores, UV-visible , Solvatochromism , RX diffraction.

ملخص

أطروحة الماجستير هذه و المعنونة بـ :

«*Contribution à l'étude de substances tinctoriales : cas d'azo-composés chromogènes*»

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

البحث في مجال المواد الصابغة لا ينفك عن التطور و جلب أنظار
الكيميائيين إذ أن المظهر المتعدد التطبيقات للبنا العضوية و العضو معدنية
جعل استعمالها يدخل في مجالات مختلفة من الحياة اليومية : التلوين-
التلميع - مواد الزينة - الصيدلة - الديكور- التصوير ...

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

- لمحة تاريخية و تقديم مختصر للملونات الأساسية و التفاعلات الكلاسيكية
التي تميزها
- تصنيع مجموعة من مركبات الأزويك
العطرية.
- تحديد خصائص بنية المركبات المحصل عليها بطرق التحليل الطيفي
المستعملة :

IR - RMN¹³C - RMN¹H - RX - UV-Visible...

- عرض لدراسة سولفاتوكرومية لسلسلة من البنا المحضرة ، موضحة
بمنحنيات تبين التغير الكمي لمختلف الهيئات المتواجدة في حالة توازن
بقطبية المذيب.
- بنية واحدة اختيرت في شكل وحيدة البلورة لغرض تحديد بنيتها البلورية
بواسطة تعريضها للأشعة السينية .