

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et la recherche scientifique

Université Mentouri de Constantine

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

N°d'ordre :

Série :

Mémoire

en vue d'obtention diplôme de MAGISTER en CHIMIE

Option : Analyse, Synthèse et Environnement

**ANALYSE, SYNTHÈSE ET ETUDE
SOLVATOCHROMIQUE DE COMPOSÉS
TINCTORIAUX**

Par : Mme CHAGUER Mounia

Devant le Jury

Président : OUAHAB LAHCENE Directeur de recherche CNRS Université de Rennes France

Rapporteur : BOUCHOUL ABDELKADER Maître de Conférences Université Mentouri Constantine

Examineurs :

BOUAOUD S. EDDINE Professeur Université Mentouri Constantine

ROUAG DJAMEL Professeur Université Mentouri Constantine

BENBOUDIAF ALI Maître de Conférences Université Mentouri Constantine

Date soutenance : 21.01.2007

Remerciements

Ce travail a été réalisé au *Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques* à l'Université Mentouri de Constantine dirigé par Monsieur le Professeur S.E.Bououd, avec la précieuse collaboration de l'Université de Rennes (France).

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à tous les membres de jury pour le temps qu'ils m'ont accordé, ainsi que pour les remarques que j'accepterais avec humilité.

Il me tient à cœur d'accorder mon immense gratitude à mon encadreur Mr BOUCHOUL Abdelkader, maître de conférences à l'université Mentouri Constantine, qui par sa disponibilité et ses avis pertinents a été un guide inestimable.

Ma profonde gratitude et ma reconnaissance distinguée vont à Monsieur L. OUAHAB, Directeur de recherche au CNRS, Université de Rennes pour son aide précieuse et sa coopération efficace. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes vifs et sincères remerciements pour avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Mes remerciements vont à Monsieur le Professeur S.E. BOUAOUD, pour sa patience, sa disponibilité et ses précieuses orientations malgré ses nombreuses occupations.

J'exprime toute ma gratitude à :

- Mr D. ROUAG, Maître de conférence à l'Université Montouri de Constantine, pour ses précieux conseils toujours encourageants, qu'il veuille bien trouver ici l'expression profonde de mon estime pour avoir accepté de juger ce travail.
-
- Mr. A. BENBOUDIAF, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury.

Je tiens également à remercier :

- Mr BENMOURALLAH R. Directeur du Laboratoire Régional de Constantine (CACQE) pour son ouverture d'esprit et sa précieuse assistance.
- Mme Mekti N. Chef de Département de Physico-chimie (CACQE) pour son aide de tous les instants.

Sans oublier tous mes collègues du Laboratoire Régional de Constantine (CACQE) qui m'ont éclairé d'une façon ou d'une autre.

DEDICACES

Ce document est dédié à beaucoup de gens, dans ma tentative de tous me les rappeler, je peux en citer quelques uns. Que les autres m'en excusent:

- A celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté fait toujours les grands hommes :

mon père.

- A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation :

ma mère.

- A la personne qui par amour m'a toujours soutenue, encouragée et conseillée :

mon très cher époux.

- A ma petite fille *Maram.*

- A mes sœurs et à mon frère.

- A ma belle famille.

- A mes amies: Mouna, Radia, Zahra, Nafissa, Lylia et Ryane.

- A mes camarades de la promotion, mes enseignants et mes collègues de travail.

INTRODUCTION

De tous les temps, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat. Jusque vers la fin du XIXe siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels.

Ces colorants étaient des pigments minéraux tel que l'Oxydes de fer pour le jaune, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns, ou organiques, d'origine végétale, extraits des plantes, arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le Kermès ou des mollusques comme la pourpre, mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines.

C'est en **1856** qu'un jeune chimiste anglais du nom de **William Perkin** synthétisa le premier colorant qui devint très célèbre. Dès lors l'industrie des colorants synthétiques a vu le jour, s'est intensifiée et a offert de nouvelles opportunités d'innovations, surtout dans divers domaines tel que la pharmacie, cosmétique, décoration, textiles et aliments

On compte actuellement plus de sept mille exemplaires de colorants avec en parallèle une multitude de recherches et de publications aussi intéressantes. Les unes que les autres.

Ainsi dans cet humble travail appartenant à un domaine aussi vieux, aussi énorme, aussi complexe nous vous exposons une théorie jumelée à une pratique portant essentiellement sur la caractérisation de la structure du chromophore $N=N-$, appartenant aux colorants azoïques appelés autrefois « Couleurs à la glace », par des méthodes spectrométriques courantes : RMN 1H , IR, RX, UV-Visible ... ainsi qu'au lien existant entre l'état électronique des molécules colorantes et la couleur elle-même. On clôturera ce modeste travail par une classification succincte des ces principales molécules.

CHAPITRE I : GENERALITES

1/ GENERALITEES

1.1/ HISTORIQUE

1.1.1/ LES COLORANTS NATURELS

Jusque vers la fin du XIX^{ème} siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. Les premiers colorants connus sont ceux utilisés à Lascaux (France) ou à Altamira (Espagne), datant du Magdalénien. Ces colorants étaient des pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns. Dès 1500 avant notre ère, les Egyptiens réalisent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge). Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre. Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires.

Les colorants jaunes, les plus nombreux, sont généralement de qualité médiocre tant sur le plan du pouvoir tinctorial que sur celui de leur solidité à la lumière en comparaison avec les rouges et les bleus. Dans leur ensemble, ils sont obtenus à partir de sources végétales. Le plus utilisé, en particulier au Moyen Âge, est la gaude, qui, contrairement à la plupart des autres colorants jaunes, est basé sur un groupe chromogène de type flavone, relativement résistant aux oxydations atmosphériques.

Parmi les colorants rouges, on retrouve le kermès et la cochenille, qui sont tous deux obtenus à partir d'insectes, alors que le plus important, la garance, est un extrait de plante. Ce sont tous des dérivés hydroxyles de l'antraquinone. La garance, utilisée avec un mordant métallique à base de mélange de sels de calcium et d'aluminium, conduit au fameux rouge turc, célèbre pour son éclat et sa tenue à la lumière. La structure de la pourpre (extraite du murex), voisine de celle de l'indigo, fut déterminée en 1909 par Fridlender. Au cours de cette expérience, pas moins de douze mille mollusques ont été utilisés pour isoler 1,4 gramme de colorant, ce qui illustre parfaitement les quantités impressionnantes de matières nécessaires à la fabrication des colorants naturels.

L'industrie de la pourpre est née à Tyr, sur les bords de la Méditerranée. Les Romains les plus fortunés en assurèrent la prospérité pendant plusieurs siècles, si bien que l'on retrouve de véritables montagnes de résidus de coquillages.

Les principaux colorants naturels bleus sont l'indigo, importé des Indes, et le pastel, cultivé dans les pays à climat tempéré. Ces deux composés n'en forment en fait qu'un seul, puisqu'ils contiennent le même principe colorant.

Parmi l'ensemble des colorants mentionnés, on distingue deux catégories : Les colorants à mordant et les colorants de cuve. Les premiers sont des composés peu solubles dans l'eau. Chimiquement, ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupes hydroxyyles, souvent en position voisine de groupes cétoniques, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le procédé de teinture consiste en un traitement préalable de la fibre avec le sel métallique, c'est à dire le mordant, suivi d'un passage dans le bain de teinture contenant le colorant. Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie. En revanche, l'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve. Insolubles dans l'eau, il faut tout d'abord les dissoudre en réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline : la cuve. On plonge alors le tissu dans cette cuve avant de l'exposer à l'air, de sorte que par oxydation le colorant initial est régénéré à l'intérieur de la fibre.

1.1.2/ LES COLORANTS SYNTHETIQUES

En 1856, William Perkin fit une découverte qui allait bouleverser les traditions séculaires en matière de teinture. Alors qu'il tentait de synthétiser la quinine, ce jeune chimiste anglais, assistant du professeur August Wilhelm von Hofmann, obtint, en oxydant de l'aniline impure avec du bichromate, un colorant mauve, soluble dans l'eau et l'alcool, avec lequel il fut possible de teindre la soie. Ce colorant, baptisé mauvéine, suscita un grand intérêt auprès des "soyeux" de la région lyonnaise. Ils furent séduits par sa nuance très vive et sa simplicité d'application, cela malgré son prix qui avoisinait celui du platine.

Extraits des Mémoires de Sir **William Henry Perkin** (1838-1907):

« En **1856**, encore jeune chimiste, j'essayai de synthétiser la **quinine** pour combattre le paludisme qui touchait nos fières troupes qui défendaient aux Indes, l'honneur britannique. Après plusieurs essais, j'en arrivai à oxyder un dérivé de l'aniline, l'allyltoluidine. J'obtins vite un splendide précipité rouge-brun.

Bien sûr, ce composé n'avait rien à voir avec la quinine artificielle que je recherchais mais il éveilla cependant ma curiosité de chimiste car, en ayant renversé une petite éprouvette, je vis

qu'il produisait sur le parquet et sur ma blouse, des tâches certes belles mais surtout indélébiles. Sans le savoir je venais d'inventer ce colorant de bonne tenue dont l'industrie textile avait tant besoin.

Je l'appelai d'abord 'violet allyltoluidin' puis pourpre d'aniline mais mon épouse trouvant ce nouveau nom encore trop barbare lui préféra celui de **mauvéine** qui fut définitivement adopté. Ce fut, pour nous tous, le début d'une période faste chargée de gloire et de richesses. Tout cela pour avoir découvert, par hasard, et breveté, en toute connaissance de cause, le premier colorant artificiel utilisable par l'industrie en toutes quantités.

Ce qui, il faut l'avouer, était loin d'être le cas des colorants naturels, souvent fort coûteux et difficiles à obtenir. » [1]

Ce premier succès encouragea les chercheurs, qui soumirent l'aniline et la mauvéine à l'action des réactifs les plus divers dans l'espoir de préparer de nouveaux colorants. A l'époque, on ne connaissait pas la formule des produits que l'on obtenait, et les essais ne pouvaient être réalisés qu'au hasard. On vit ainsi apparaître d'autres colorants d'aniline, comme la fuschine, découverte en 1858 par François Emmanuel Vergues. Bien que paraissant fortuites, ces découvertes sont liées à des développements récents de la chimie dans le domaine des dérivés de la pyrogénéation de la houille. De même, les travaux fondamentaux d'August Kekulé von Stradonitz sur la quadrivalence du carbone et, plus particulièrement, sur la constitution du benzène vont révolutionner toute la chimie des composés aromatiques et permettre à la synthèse des colorants de réaliser des progrès prodigieux. Plusieurs chercheurs s'inspirèrent de ces nouvelles théories et élucidèrent la formule de nombreux colorants. C'est ainsi que s'opéra un changement d'orientation dans la recherche. La tendance ne fut plus à créer du nouveau, mais à réaliser la synthèse de colorants dont la formule avait été déterminée par l'analyse. Ces travaux furent également motivés par la situation économique : malgré l'apparition des nouveaux colorants d'aniline, les colorants naturels comme la garance et l'indigo restaient les plus utilisés. Les résultats les plus spectaculaires et les plus retentissants furent successivement la synthèse de l'alizarine, principe colorant de la garance (Graebe et Liebermann, 1868) et, bien plus tard, celle de l'indigo (Heumann, 1890). La production de l'alizarine, de 40 tonnes en 1870, passa à 9500 tonnes en 1879, si bien que son prix fut ramené au dixième de celui de l'extrait de garance. Cela conduisit très rapidement à la disparition complète de la culture de la garance (midi de la France, Alsace). Les recherches qui aboutirent à la synthèse de l'indigo furent également entreprises pour abaisser le prix de revient de chacune des étapes, de ce procédé et allaient être à l'origine d'un grand nombre de découvertes

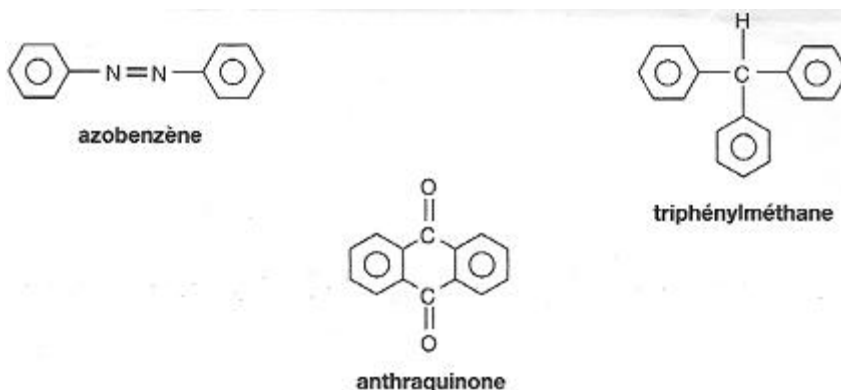
importantes pour la chimie : fabrication de l'anhydride sulfurique, de l'acide sulfurique, de formaldéhyde, de l'éthylène, de l'ammoniac, du chlore, etc. Par la suite, une multitude de nouveaux colorants est apparue, et de nombreuses entreprises se sont créées et développées autour de découvertes comme celles des colorants au soufre (Vidal, 1893), des colorants de cuve anthraquinoniques (Bohn, 1901) et des phtalocyanines (1936). Le problème de la teinture des fibres hydrophobes fut résolu avec la découverte des colorants dispersés. La période qui suivit la Seconde guerre mondiale est caractérisée pas le développement des pigments et des colorants réactifs (en 1951 sur la laine et en 1956 sur le coton avec les colorants Procion). Le cas des colorants réactifs est particulier, car la recherche ne s'est pas portée sur la synthèse d'une nouvelle molécule colorée, mais sur l'étude des mécanismes d'interaction entre le colorant et la fibre.

1.2 / DEFINITION

Un colorant est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles. C'est le plus souvent un composé organique.

Sa couleur dépend essentiellement de sa structure : tous comportent plusieurs liaisons conjuguées :

- Les **groupements chromophores** qui permettent l'absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Pour les colorants organiques, trois des chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone. Leurs structures sont les suivantes, où le cycle représente le noyau benzénique :



- Le déplacement de l'absorption vers les plus grands longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de **groupements auxochromes** couplés à ces chromophores. Parmi ces substituant auxochromes, on peut citer les groupes :



Ainsi, l'antraquinone est pratiquement incolore, tandis que l'alizarine est rouge.

Un **chromophore** désigne une **molécule colorée**. Plus précisément, ce terme désigne le groupement d'atomes au sein de cette molécule qui est responsable de sa couleur. Cette propriété optique résulte d'une capacité à absorber l'énergie de photons dans une gamme du spectre visible tandis que les autres longueurs d'onde sont réfléchies. Par exemple, le carotène est le chromophore qui donne leur couleur à de nombreux fruits (comme les carottes), cette molécule absorbe en effet les longueurs d'onde dans la gamme bleue du spectre visible mais réfléchit les longueurs d'ondes inférieures (orange et rouge). Un produit contenant du carotène nous apparaît donc orange ou rouge. [2]

Les deux principaux types de chromophores sont :

- les systèmes à **liaisons p conjuguées** : La présence d'une séquence suffisamment longue de **doubles liaisons** conjuguées dans une molécule **organique** crée un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayonnement incident. Exemples : ***β-carotène, anthocyanine, rétinol***
- les complexes métalliques autour d'un métal de transition : Les **orbitales d** de l'atome métallique sont réparties entre celui-ci et le ligand. L'absorption d'un photon incident se traduit par un saut d'un électron vers une orbitale supérieure. On retrouve ce type de chromophores aussi bien dans des molécules biologiques (chlorophylle, hémoglobine, hémocyanine) que dans des matériaux inorganiques (améthyste, malachite).

Dans les organismes vivants, les chromophores peuvent servir à la détection de la lumière (photorécepteur) ou à l'absorption de l'énergie lumineuse (photosynthèse).

Exemples de chromophores :

- Groupements azoïques : monoazoïques, diazoïques ;
- Noyau benzénique ;
- Noyau paraquinonique ;
- anthraquinone ;
- oxygène.

Un **auxochrome** est, dans une molécule, un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'absorption d'un Chromophore.

On peut citer à titre d'exemple les groupements alcools et les groupements amines.

Si la fréquence d'absorption est diminuée, l'effet est dit **bathochrome**.

Si la fréquence d'absorption est augmentée, l'effet est dit **hypsochrome**.

L'**effet bathochrome** est l'effet de baisser la fréquence d'absorption d'une molécule de colorant lorsque l'on introduit un auxochrome spécifique.

L'**effet hypsochrome** est l'effet d'augmenter la fréquence d'absorption d'une molécule de colorant lorsque l'on introduit un auxochrome spécifique.

Un **chromogène**, selon la théorie de Witt, est dû à l'association, dans une molécule de colorant organique, entre des chromophores et des auxochromes

La **théorie de Witt** permet d'expliquer pourquoi une molécule organique est colorée et peut ainsi servir de colorant.

Selon Witt la coloration des molécules serait dû à l'existence dans la molécule de groupements d'atomes appelés chromophore et ayant la capacité d'absorber certaines fréquences lumineuses incidentes.

La fréquence d'absorption étant susceptible d'être modifier par d'autres groupements appelés auxochrome. [2]

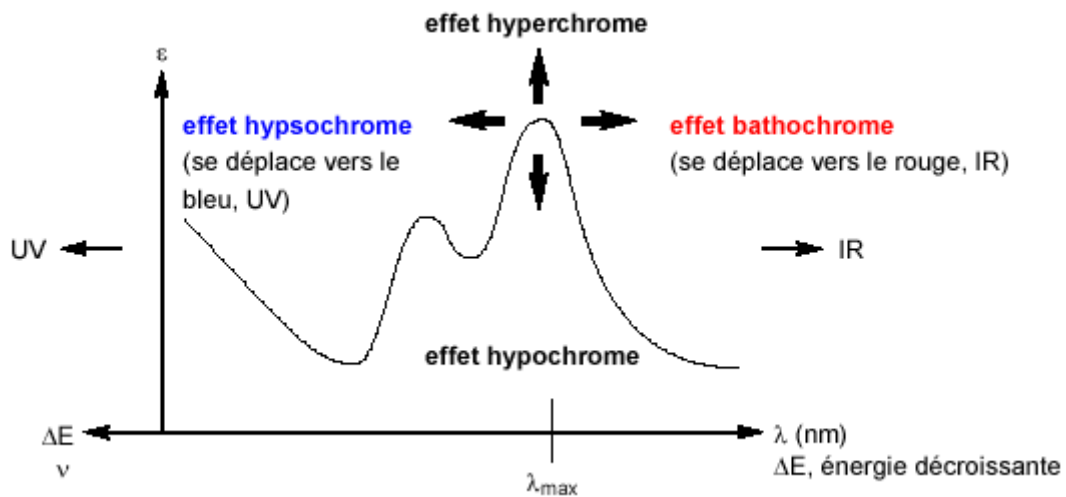


Figure-1-

1.3 / UTILITE

Notre environnement ne peut plus se passer de matières colorantes, l'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car des nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement : **[3 à 8]**

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

En effet les denrées alimentaires sont appétissantes car très colorées. Une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments. On consommerait avec réticence des aliments de couleur inhabituelle (poulet bleu, frites vertes, viande jaune), alors que le goût lui resterait le même.

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

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

1.4 / NOMENCLATURE

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

1.5 / CLASSIFICATION

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

1.5.1/ Classification technologique (ou appellation usuelle)

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

Elle comprend trois éléments :

- le nom générique de la classe d'application ;
- la couleur ;
- le numéro d'ordre chronologique d'inscription au Colour Index.

Le Disperse Blue 106, par exemple, est un colorant de couleur bleue, de la classe d'application Disperse, insérée en 106^e position parmi les colorants bleus Disperse.

Certaines classes d'application sont plus spécifiques de secteurs d'utilisation. Les colorants Disperse et réactifs servent à teindre les textiles. **[9 à 15]**

1.5.2/ Classification tinctoriale des colorants :

Comporte 11 catégories :

- Les colorants directs.
- Les colorants de cuve.
- Les colorants réactifs.
- Les colorants à mordant.
- Les colorants cationiques.
- Les colorants acides.
- Les colorants au soufre.
- Les colorants métallifères.
- Les colorants plastosolubles.
- Les colorants azoïques insolubles.
- Les pigments colorés.

La dernière catégorie est la seule qui ne soit pas constituée uniquement de colorants appartenant à la chimie organique, mais également de colorants provenant de la chimie minérale.

1.5.3/ Classification chimique :

Les colorants dans la formule chimique est divulguée sont également classés dans le Colour Index par un numéro de Colour Index : « CI number ».

A partir de la classification chimique du Colour Index, Cavelier et al. [13] ont classés les colorants en 17 rubriques :

1- Colorant nitro (CI 10300 –CI 10999), dont certains ont la diphénylamine comme structure de base.

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

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

4- Dérivés de l'acridine (CI 46000 – CI 46999), les composés étaient auparavant utilisés comme antiseptiques.

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

6- Azines (CI 50000 – CI 50999).

7- Colorants anthraquinoniques (CI 58000 – CI 72999). C'est la deuxième classe de colorants textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles. La structure de base est celle de l'anthraquinone, ils sont caractérisés par le groupement chromophore.

8- Colorants indigoïdes (CI 73000 – CI 73999). Ils sont utilisés pour la teinture des textiles et sont également appelés « vat pigments » (ou pigments de cuve). Ils comprennent l'indigo synthétique (Vat Blue 1).

9- Phthalocyanines (CI 74000 – CI 74999). Ils sont formés à partir de quatre groupements phthalimides et d'un atome de métal. Ils sont retrouvés dans les couleurs bleu turquoise et vert vif.

10- Bases d'oxydation. Ce sont des composés aromatiques, utilisés comme intermédiaires dans les colorations permanentes des cheveux. Ils représentent les sensibilisants les plus puissants des colorations capillaires chez les coiffeurs et les clients se colorant les cheveux. Ils appartiennent à 3 classes chimiques :

- Diamines aromatiques « paraphénylènediamine – PPD, paratoluènediamine – PTD -, orthophénylènediamine, métaphénylènediamine) ;
- Aminophénols (paraaminophénol, métaaminophénol, orthoaminophénol) ;
- Phénols (hydroquinone, pyrocatechol, résorcine, pyrogallol).

11- Précurseurs des colorants « azoïques insolubles ». Ils comprennent les composants diazoïques (CI 37000 – CI 37275) et les composants azoïques couplant (CI 37500 –CI 37625), dont le naphthol AS.

Les groupes 12 et 17 comprennent les colorants azoïques. Ils sont caractérisés par un ou plusieurs groupements chromophores azo (-N = N-), permettant l'association d'amines aromatiques ou de molécules aromatiques hydroxylées. Ils représentent environ 70% du marché des colorants avec plus de 100000 teintes.

12- Pigments azoïques (CI 11000 – CI 19999 : monoazo) (CI 20000 – CI 29999 : diazo). A la différence des colorants les pigments sont insolubles dans l'eau. Ils sont surtout utilisés dans les plastiques, les encres et les peintures. Ils comprennent aussi les azoïques du β - naphthol et les dérivés du naphthol AS utilisés comme colorants textiles.

13- Azoïques de type « solvants » (CI 11000 – CI 19999 : monoazo) (CI 20000 – CI 29999 : diazo). Ces composés azoïques sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants. Ils sont principalement utilisés pour colorer les huiles et les graisses, les vernis, les cires et les solvants et en cosmétologie.

14- Azoïques de type « Disperse » (CI 11000 – CI 19999 : monoazo) (CI 20000 – CI 29999 : diazo). Ils sont très utilisés comme colorants textiles et comprennent les allergènes le plus souvent incriminés dans l'exploratin des eczémas de contact aux colorants textiles par tests épicutanés (Disperse Blue 106, Disperse Blue 124, Disperse Red 1, Disperse Yellow 3).

15- Colorants monoazoïques avec groupe solubilisant. Ils comprennent, entre autres, les monoazoïques pyrazolés dont la tartrazine (Acid yellow 23), colorant alimentaire, médicamenteux et cosmétique.

16- Colorants diazoïques (CI 20000 – CI 29999).

17- Colorants triazoïques (CI 30000 – CI 34999).

En résumé, en terme de classification chimique, les bases d'oxydation sont surtout utilisées dans les colorations capillaires. Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phthalosianines. Les pigments sont surtout utilisés dans les secteurs industriels des peintures, des encres et des plastiques.

1.6/ Colorants azoïques

Le groupement chromophore, caractéristique des colorants azoïques, est la liaison $-N=N-$, associée généralement aux groupes auxochromes $-NH_2$ et $-OH$.

Ces produits sont obtenus par copulation d'un sel de diazonium sur une amine ou un phénol. [16]

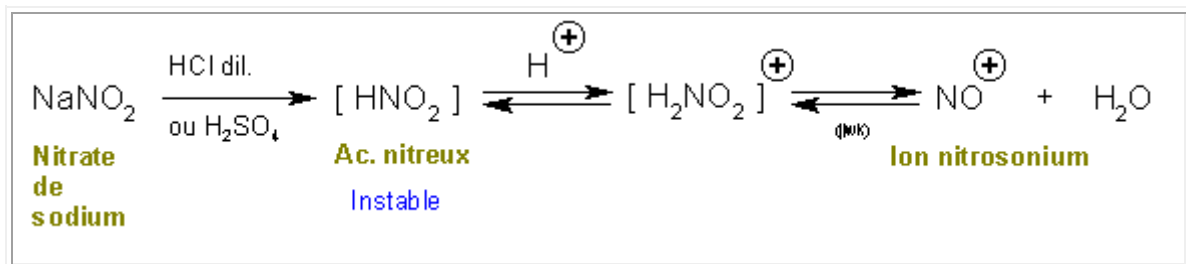
1.6.1/ Nitrosation

C'est une des principales réactions des amines, qui conduit à la synthèse de nombreux composés industriels (colorants, etc...).

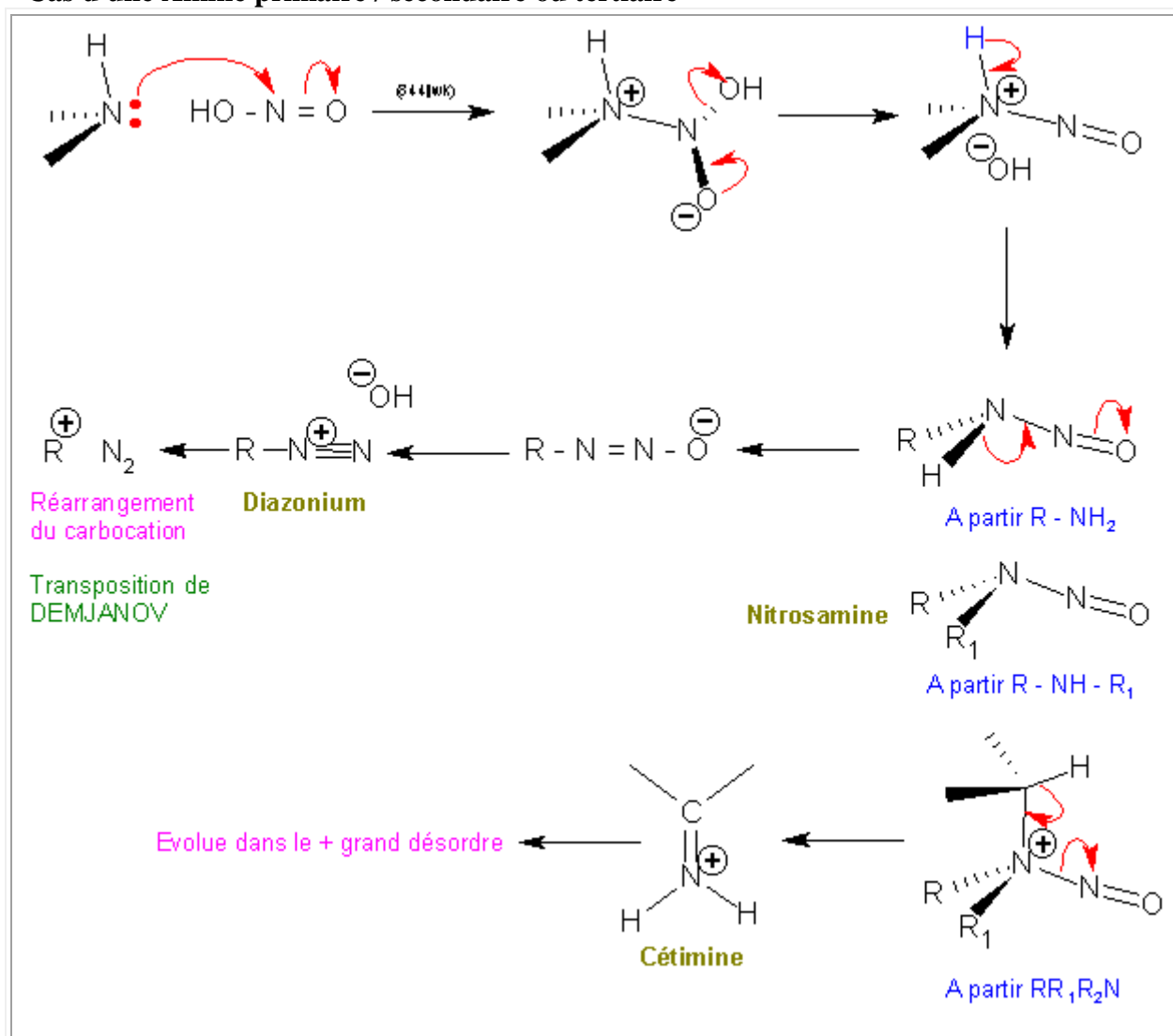
La réaction se fait en ajoutant à une solution aqueuse de $NaNO_2$ (nitrite de sodium), une solution aqueuse froide de l'amine dans un acide dilué. [17]

Préparation de l'agent nitrosant

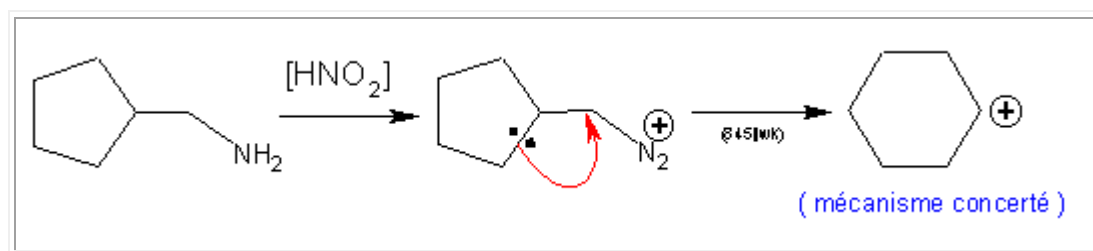
Le réactif nitrosant est l'ion nitrosonium obtenu à partir de l'acide nitreux.



Cas d'une Amine primaire / secondaire ou tertiaire



Transposition de DEMJANOV



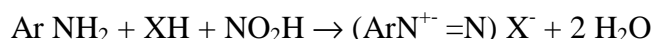
Les amines primaires conduisent toutes, par nitrosation, à un sel de diazonium. Cependant, seuls les sels de diazonium aromatiques sont relativement stables.

1.6.2/ Diazotation

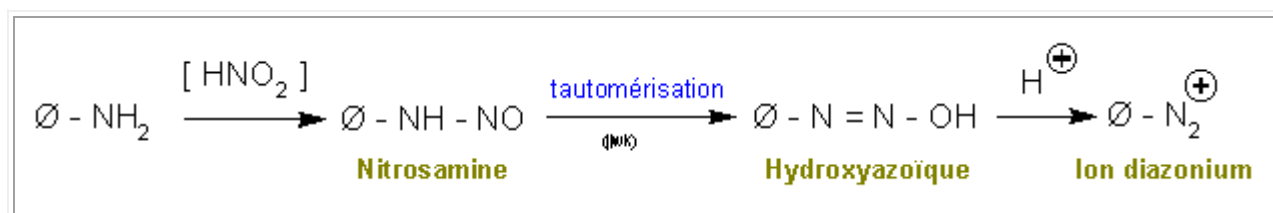
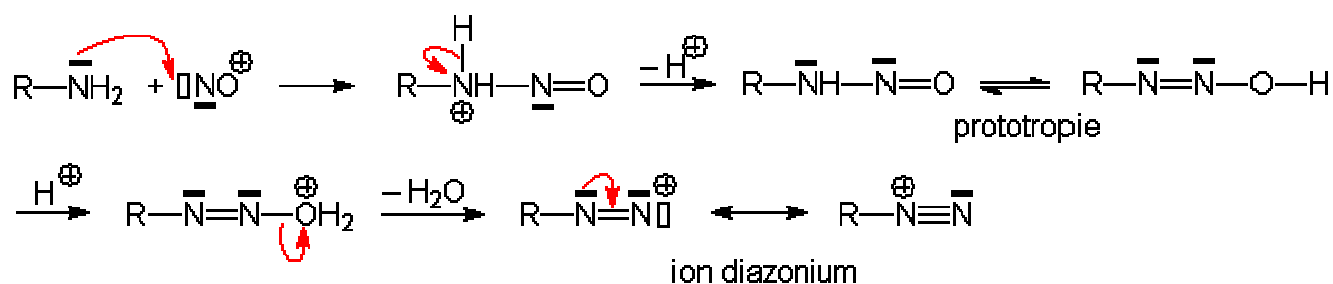
Les méthodes de diazotation sont extrêmement variées et dépendent essentiellement de l'amine engagée et de la forme sous laquelle on veut obtenir le diazo.

La méthode la plus simple, qui s'applique, d'ailleurs, dans un grand nombre de cas, pourra servir d'exemple. [16]

Elle consiste à ajouter un nitrite alcalin à une solution froide d'arylamine dans un excès d'acide minéral. La réaction peut se formuler :

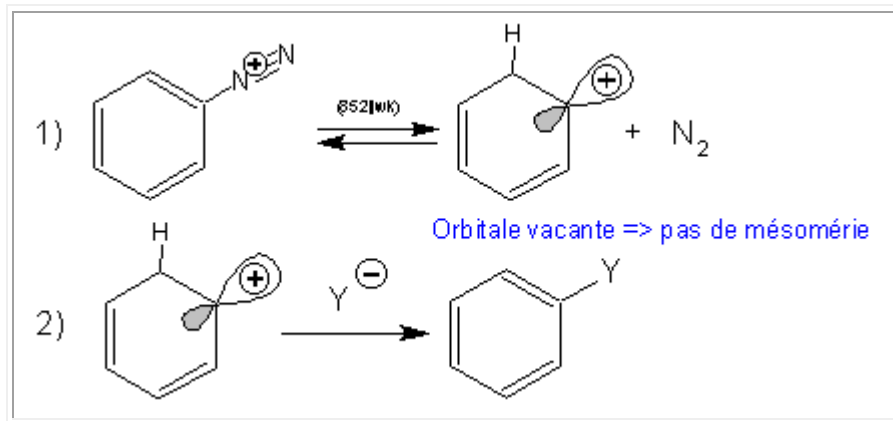


Formation du sel de diazonium :

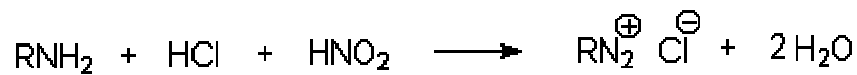


- Les sels de diazonium aliphatiques n'ont jamais été isolés.
- Les sels de diazonium aromatiques ont été isolés (précautions).

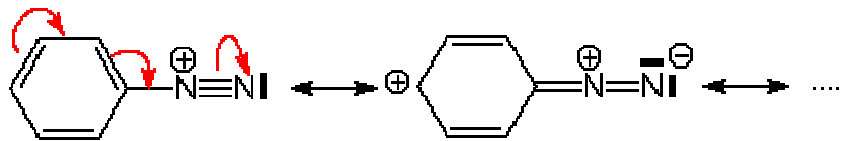
Mécanisme SN1 en série aromatique



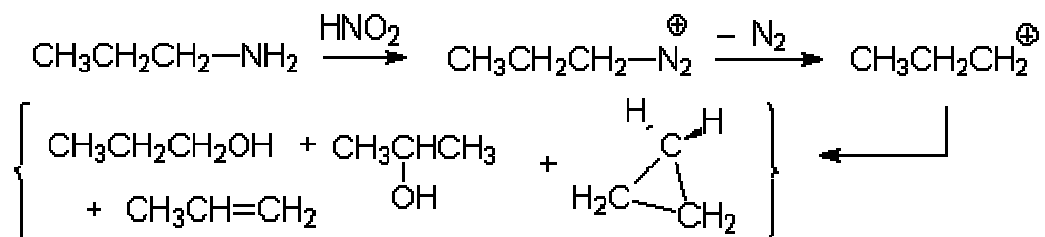
Le bilan global est donc :



Les sels de diazonium aromatiques sont stabilisés par résonance :

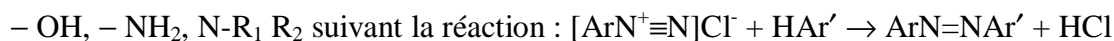


Les sels de diazonium aliphatiques ne sont pas stables et se décomposent en passant par un carbocation. Celui-ci va donner des alcools, des alcènes, des composés cycliques, etc... C'est la réaction de Demjanov :



1.6.3/ Copulation

Les sels de diazonium sont des réactifs cationoïdes, accepteurs d'électrons. Ils vont réagir avec toute substance possédant un hydrogène activé par un groupe anionoïdes :

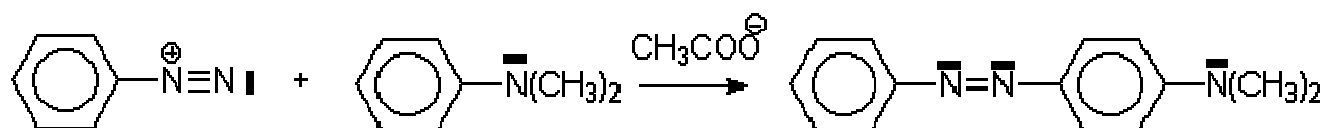
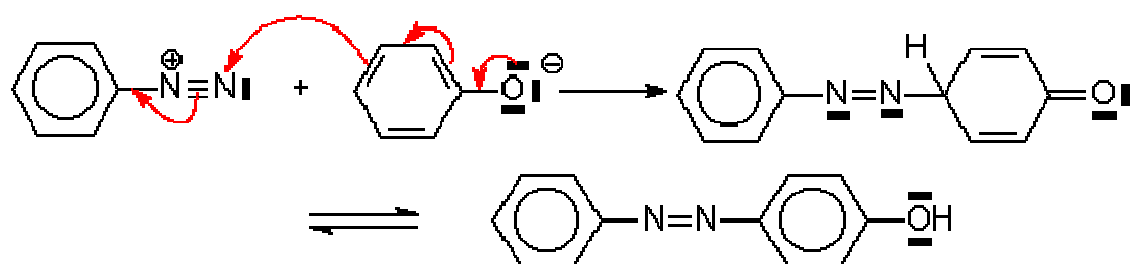


Cette réaction est pratiquement toujours effectuée en milieu aqueux et le facteur important est le pH.

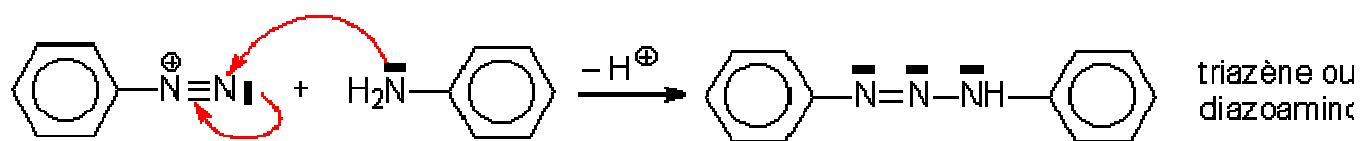
Pour les phénols, la copulation se fait entre 5 et 9.

Pour les amines, elle se fait entre 3,5 et 7 ; les valeurs exactes dépendent évidemment du sel de diazonium.

Les substances qui copulent avec les sels de diazonium sont : les phénols, naphthols, aminophénols, aminonaphthols et certains substances à groupe méthylénique actif, telles que les pyrazolones. [16]

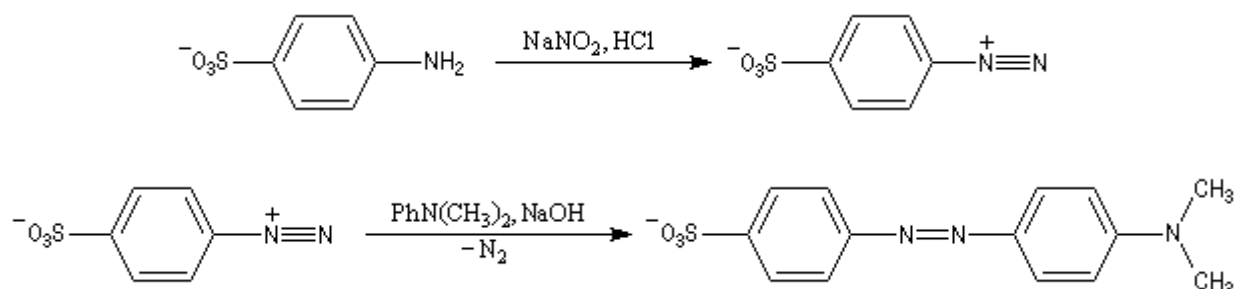


L'azote de l'aniline est un bon nucléophile et réagit avec le cation diazonium si on opère incorrectement la diazotation :

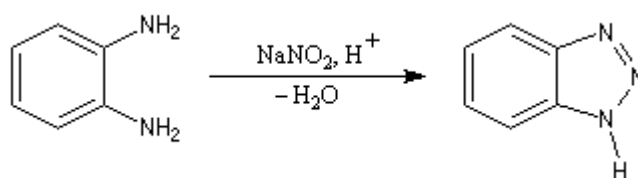


Chauffé quelques heures à pH 6 - 7, le diazoaminobenzène s'isomérisé en paraaminoazobenzène

Les ions diazonium réagissent comme électrophiles dans la réaction de substitution aromatique. L'exemple suivant concerne la synthèse de l'hélianthine.



Le couplage peut être intramoléculaire. Le benzotriazole peut être préparé par la réaction suivante [18]:



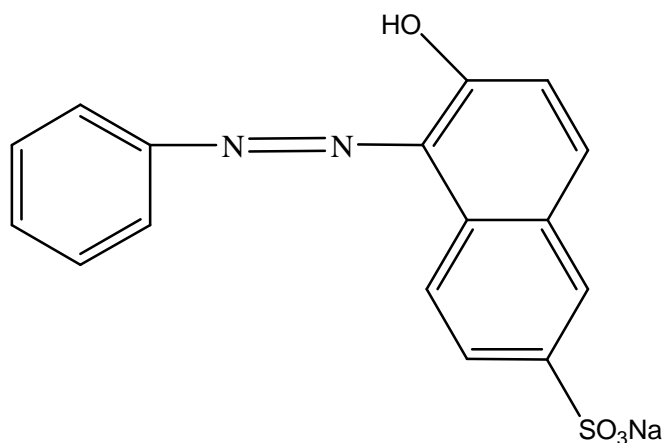
1.6.4/ Colorants monoazoïques

On trouve dans cette série une très nombreuse représentation de colorants acides de type Ponceau. Certains comme l'Orangé II, ont été très employés autrefois pour leurs belles nuances, mais leur médiocre solidité à la lumière les a presque complètement éliminés. On peut néanmoins les utiliser pour la coloration des papiers peints, des encres d'imprimerie et des préparations aqueuses pour aquarelles. [16]

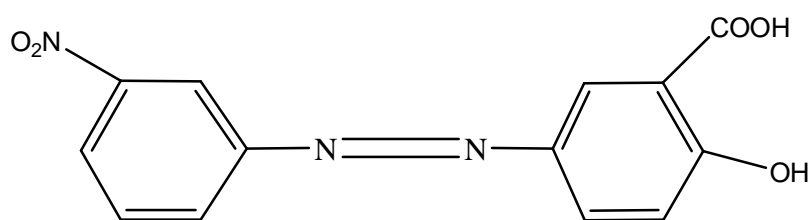
Exemples:

Orangé de Crocène.

On diazote une molécule d'aniline et on la couple en milieu alcalin sur une molécule d'acide naphтол-2—sulfo-6.



Jaune au chrome R.



Diazo de m- nitrile \longrightarrow Acide salicylique

1.6.5/ Colorants bisazoïques

Ils peuvent être de 3 types :

- a. primaires : deux molécules de base sont diazotées et copulées sur le même copulant ;
- b. primaires à partir d'une diamine : une diamine est tétrazotée et copulée sur deux copulants ;
- c. secondaires : une amine est diazotée et copulée sur un autre amine, l'aminazoïque obtenu est à son tour diazoté et copulé.

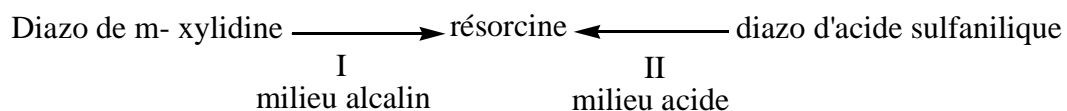
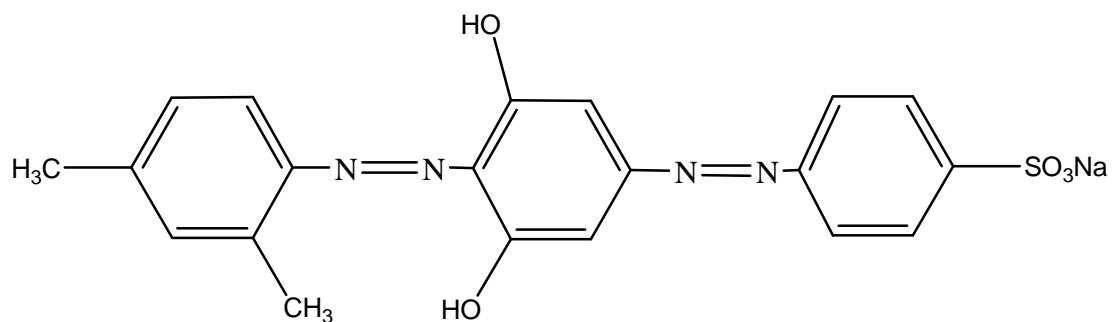
On trouve dans cette catégorie des colorants directs et acides. [16]

Exemples :

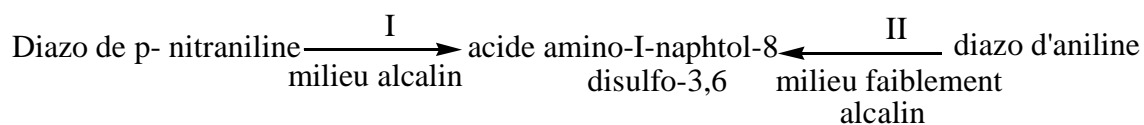
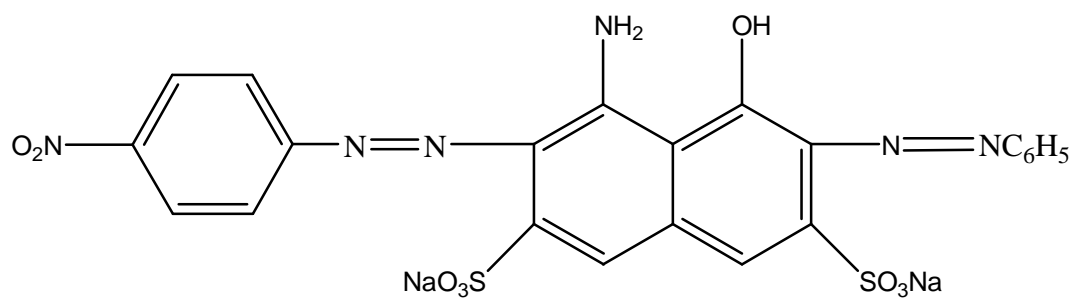
a) Colorants primaires

Brun de Résorcine RN

Une molécule de m-xylidine est diazotée et copulée sur une molécule de résorcine. Sur le produit de réaction est copulée une molécule d'acide sulfanilique diazotée.



Noir Bleu pour laine

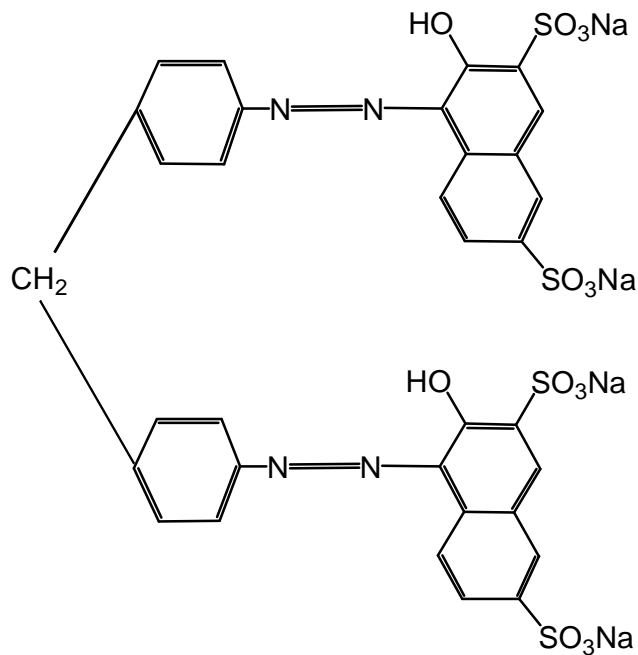


* La notation :
 $\xrightarrow{\text{I}}$ $\leftarrow \text{N} = \text{N}$
 I en milieu alcalin
 $\xrightarrow{\text{II}}$ $\leftarrow \text{N} = \text{N}$
 II en milieu acide

Signifie que la première copulation se fait en milieu alcalin et la seconde en milieu acide.

b) Colorants primaires dérivés de diamine.

Carmin brillant CL

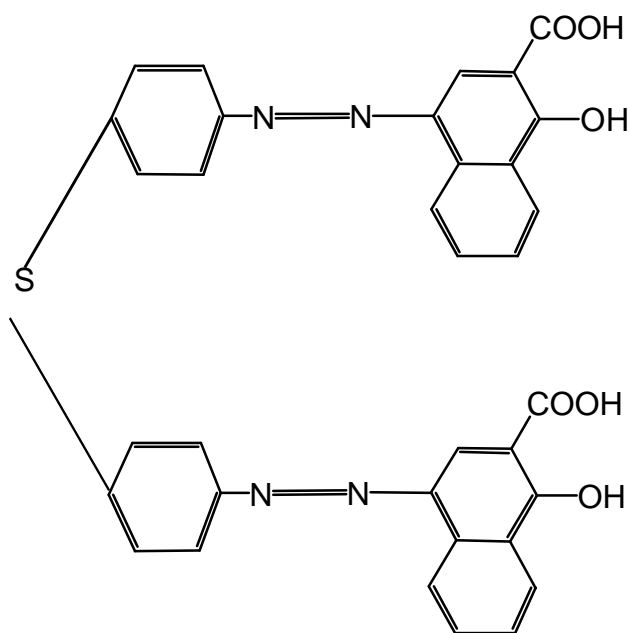


Tétrazo de pp'-diamino-phénylméthane $\xrightarrow{\text{alcalin}}$ 2 molécules d'acide naphthol-2-disulfo-3,6

Carmin Monosol 4S

Tétrazo de di-p-xylphénylméthane \rightarrow 2 molécules d'acide naphthol-2-disulfo-3,6

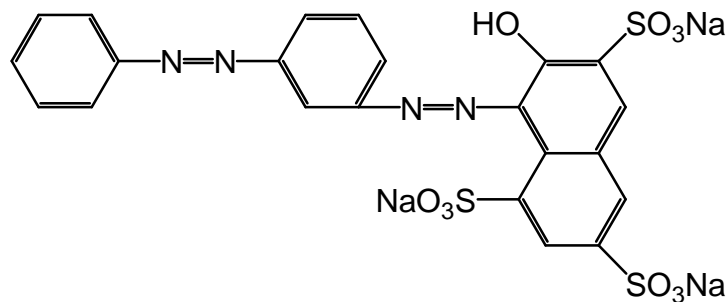
Jaune acide au chrome J



Tétrazo de thioaniline \rightarrow 2 molécules d'acide salicylique

c) Colorants secondaires.

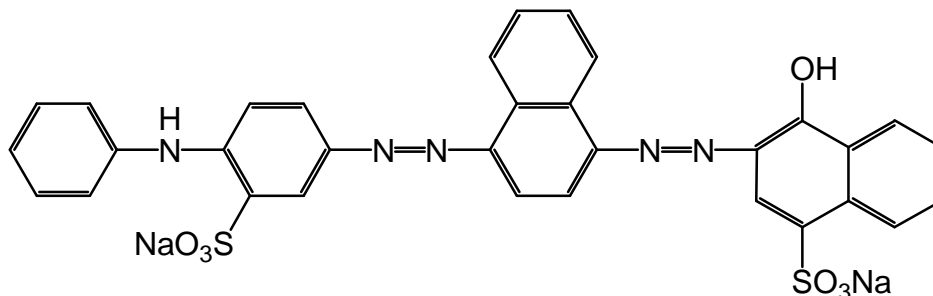
Ponceau 5R



Diazo d' amino-azo-benzène \longrightarrow acide naphthol-2-thiosulfo-3,6,8

Noir solide pour drap 4BN

Une molécule de p. amino-di-phénylamine o. sulfo est diazotée et copulée en milieu d'acide acétique sur l' α naphthyl-amine. On diazote le produit obtenu et le couple en milieu alcalin sur l'acide naphthol-1—sulfo-4.



1.6.6/ Colorants triazoïques

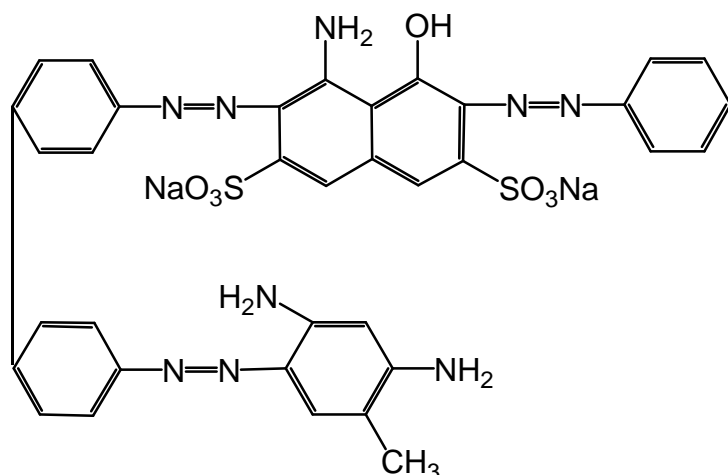
Dans cette série, nous ne trouvons que quelques noirs substantifs dérivés de benzidine, dont la solidité à la lumière n'est que moyenne. [16]

Exemple

Noir oxydiazol N E R ou noir Carbide E R.

Une molécule de benzidine est tétrazotée et copulée une première fois en milieu acide sur une molécule d'acide amino-1—naphthol-8—disulfo-3,6. Sur ce produit, est copulée une

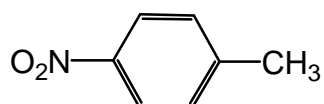
molécule d'aniline azotée, en milieu alcalin et le tout est copulé, une troisième fois, en milieu acide, sur une molécule de m. toluylène diamine.



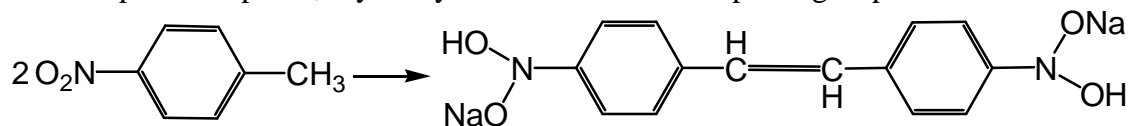
Si, dans le colorant précédent, on remplace la m. toluylène diamine par la m. phénylène-diamine, on obtient le Noir oxydiazol N J B ou Noir Carbide E.

1.6.7/ Colorants stilbéniques

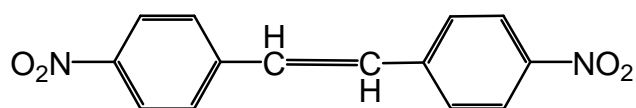
Les colorants stilbéniques possèdent en propre le groupement $-\text{CH}=\text{CH}-$, associé, le plus souvent, à d'autres groupes chromophores, tels que la liaison $-\text{N}=\text{N}-$. On les obtient de façon générale par oxydation en milieu alcalin d'un dérivé de paranitrotoluène. [16]



Dans une première phase, il y a oxydation de la molécule par le groupe nitro :



plus une oxydation à l'air ou par l'hypobromite, qui donne:

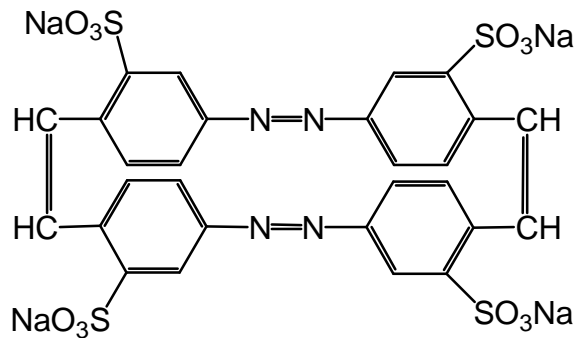


Dinitro stilbène 4 4'

On rencontre, dans la série des colorants stilbéniques, les représentants suivants :

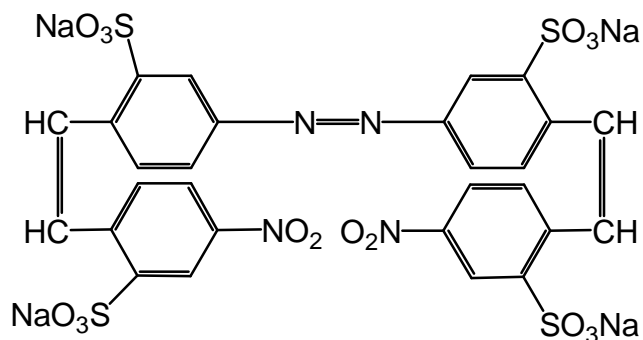
Orangé Mikado G.

Il est obtenu par action d'une solution alcaline oxydante sur la p.nitrotoluène o.sulfo.



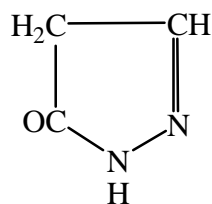
Jaune Mikado G.

On l'obtient par oxydation du jaune direct T par l'acide nitrique ou l'hypochlorite de sodium.



1.6.8/ Colorants pyrazoloniques

Ce sont des colorants azoïques particuliers, en ce sens que les copulants sont des dérivés de pyrazolone. [16]

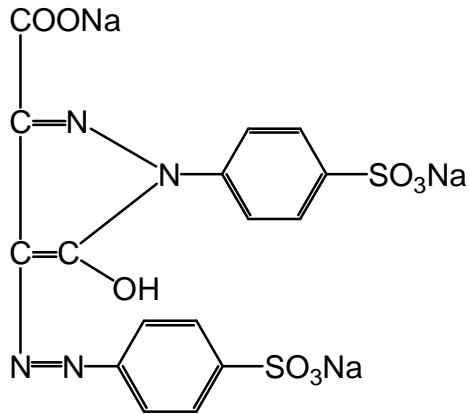


Le principal est la :

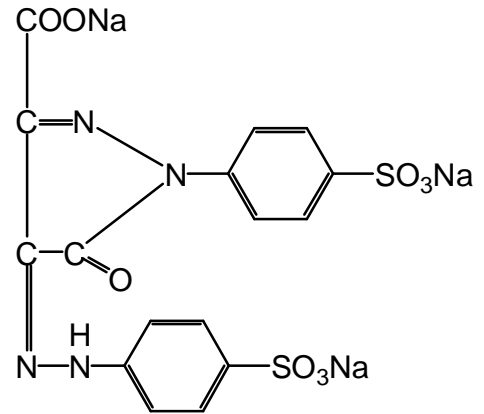
Tartrazine

On peut la formuler:

sous forme azoïque



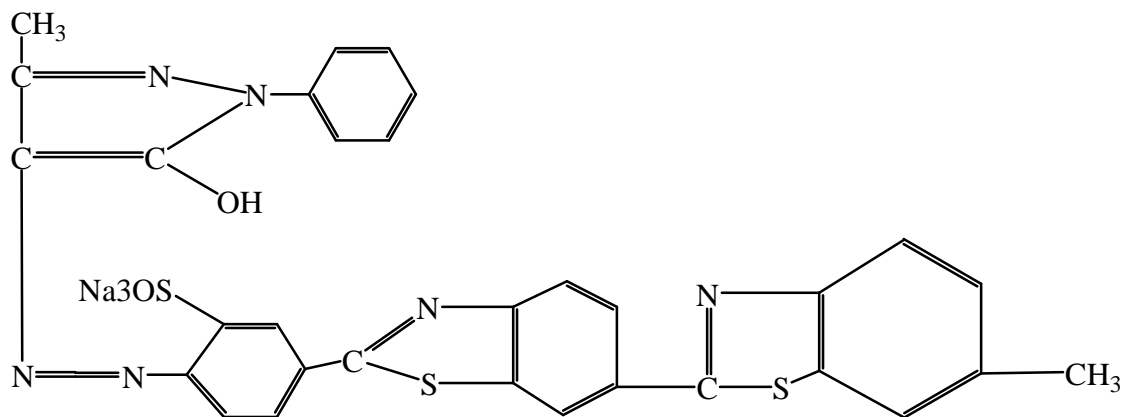
sous forme hydrazonique



Diazo d'acide sulfanilique sur sulfo-4'-phényl-1-carboxy-3-pyrazolène-5

Jaune Dianil R.

On diazote une molécule de primuline et on la copule sur une molécule de phényl-1—méthyl-3—pyrazolone-5.



2/ Transitions électroniques et énergie lumineuse.

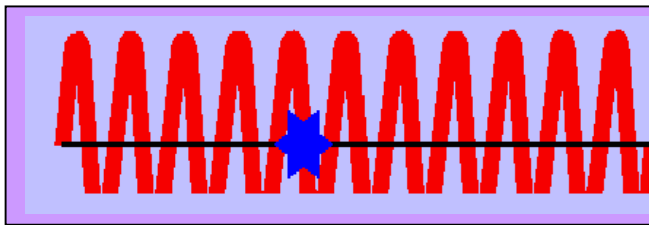
2.1/ Les couleurs

2.1.1 / Lumière

En 1669, Sir Isaac Newton fit passer un rayon de soleil à travers un prisme en verre. Cette expérience lui permit de constater que la lumière blanche peut être décomposée en différentes composantes de couleurs.

Au sortir du prisme, chaque rayon lumineux est une onde électromagnétique monochromatique caractérisée par une longueur d'onde λ et une énergie E , avec

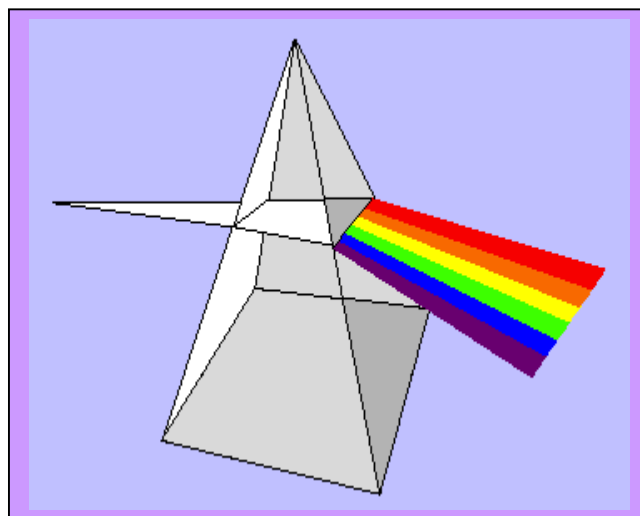
$$E = h c / \lambda.$$



L'oeil humain ne peut percevoir que certaines ondes électromagnétiques : celles qui sont caractérisées par des longueurs d'onde allant de 3900 à 7800 Å.

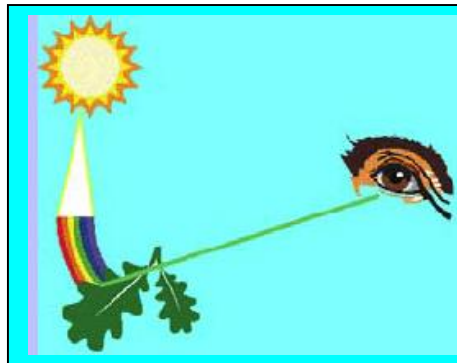
En moyenne, rouge : $\lambda = 6500 \text{ \AA}$; orange : $\lambda = 6000 \text{ \AA}$; jaune : $\lambda = 5800 \text{ \AA}$;

vert : $\lambda = 5200 \text{ \AA}$; bleu : $\lambda = 4700 \text{ \AA}$; violet : $\lambda = 4100 \text{ \AA}$. Le rayonnement rouge est donc le moins énergétique.



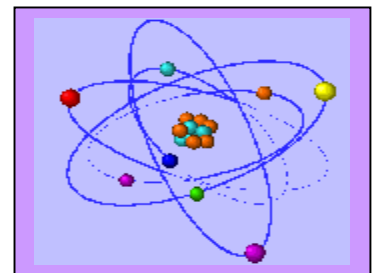
2.1.2 / Couleurs

Si les objets ont une couleur, c'est soit parce qu'ils émettent, soit qu'ils absorbent une partie des ondes lumineuses. Par exemple, un pointeur laser émet un rayonnement rouge. Par contre, les feuilles des arbres semblent vertes parce qu'elles absorbent le rouge (et le bleu). Un objet qui absorbe principalement une couleur sera vu de la couleur complémentaire.



***Comment un objet peut-il absorber ou émettre de la lumière ?
La réponse à cette question se trouve à l'échelle atomique.***

Différentes approches ont été proposées pour décrire l'atome. Bien que le modèle quantique impliquant la résolution de l'équation de Schrödinger soit le plus complet à l'heure actuelle, ce modèle est complexe, non intuitif et non aisément visualisable.



Le modèle le plus simple est : le modèle planétaire de Bohr.

Généralement, on nomme **couleur** la perception par l'œil d'une ou plusieurs fréquences d'ondes lumineuses, avec une (ou des) amplitude(s) donnée(s). [19, 20]

Il importe de ne jamais confondre couleur, notion perceptive, et longueur d'onde, notion physique. Ainsi, l'œil humain est le plus souvent incapable de distinguer un jaune monochromatique (une seule longueur d'onde) d'une composition correspondante de vert et de rouge. Cette illusion permet d'afficher du jaune sur nos écrans d'ordinateur, et, plus généralement n'importe quelle couleur grâce à la synthèse additive trichrome.

L'arc-en-ciel ne comporte qu'un faible sous-ensemble des couleurs visibles. Le rose, par exemple, n'y figure pas : il s'agit d'un panachage que ne peut restituer à l'œil aucune longueur d'onde monochromatique.

Le seul procédé connu de restitution intégrale des couleurs, c'est-à-dire fixant le panachage réel des longueurs d'onde de départ et non sa simple projection sur trois axes de teinte, est la

photographie interférentielle de Lippmann (1891), onéreux et de mise en œuvre aussi contraignante que l'holographie, car fonctionnant lui aussi sur le principe des interférences. Les procédés trichromes lui sont donc préférés.

a) Définition

L'ensemble des couleurs est défini, actuellement, par ses trois caractéristiques de teinte, valeur et saturation.

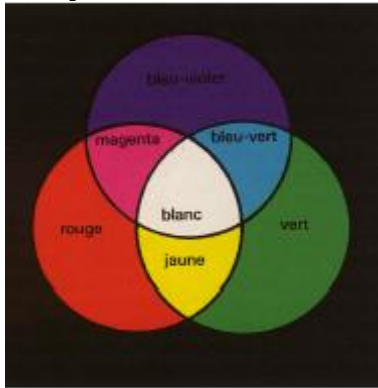
L'ensemble des fréquences des ondes lumineuses forme le spectre des teintes (souvent appelé spectre des couleurs) allant des infrarouges aux ultraviolets.

- On nomme « teinte » la ou les fréquences engendrant l'impression chromatique. En situation non expérimentale, plusieurs fréquences coexistent toujours, mais elles ont pour résultante une dominante chromatique.
- On nomme « valeur » l'amplitude lumineuse définissant la couleur. Plus elle est proche du noir, plus la valeur est basse.
- On nomme « saturation » la vivacité (la pureté) d'une couleur, et par opposition, on appelle désaturation, son mélange, plus ou moins important, avec un gris de même valeur.

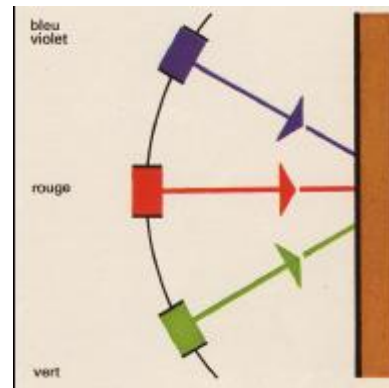
Les « gris » sont des valeurs particulières sur l'axe noir-blanc. Il s'agit toujours d'un mélange (en synthèse additive) en égales proportions et avec la même valeur des trois couleurs primaires rouge, vert et bleu.

Chacun des gris peut être considéré comme une teinte dépourvue de couleur ; le noir et le blanc sont des gris extrêmes. Le noir est un gris de valeur nulle et correspond à l'absence de toute lumière (aucune lumière n'est reçue par l'œil). Le blanc est un gris de valeur maximale et peut être considéré comme une plénitude de couleurs (l'ensemble des fréquences d'onde lumineuse est reçu l'œil avec une valeur maximale). Notons qu'en toute rigueur, il n'existe pas un blanc, mais une infinité de blancs, dont chacun se caractérise par sa *température de couleur* : en photographie-couleurs et en vidéo, on distingue couramment le blanc à environ 2 800 K [kelvins] d'une lampe à incandescence typique, le 3 200 K d'une lampe photoflood au tungstène, le 5 200 K d'une lampe à arc et le 6000 K d'un flash électronique ou du Soleil.

b) Synthèse additive



Mélange de couleur par addition



Le principe de la synthèse additive des couleurs consiste à s'efforcer de reconstituer, pour un œil humain, l'équivalent (l'apparence) de toute couleur visible, par l'addition, selon des proportions bien choisies, de lumières provenant de trois sources monochromatiques (par exemple des spots) dont les longueurs d'onde sont choisies une fois pour toutes pour répondre au mieux à cet objectif.

En observant l'arc-en-ciel, on peut voir que les gouttelettes de pluie, dans le lointain, décomposent la lumière en six couleurs, comme le feraient des prismes.

Newton reproduisit ce phénomène en décomposant la lumière solaire grâce à un prisme optique (un prisme droit en verre à base triangulaire). Il réussit à décomposer la lumière blanche en toutes les différentes couleurs du spectre.

Le physicien Young fit le contraire de Newton. Il recomposa la lumière. Il fit converger les six couleurs du spectre et obtint la lumière blanche. Il alla même plus loin en démontrant que les six couleurs du spectre pouvaient être réduites à trois. C'est-à-dire qu'avec ces trois couleurs il pouvait recomposer la lumière blanche. Il démontra aussi qu'en mélangeant ces trois couleurs deux par deux, il obtenait les trois autres.

Et c'est ainsi qu'on différençia les couleurs primaires des secondaires.

Ce système de mélange de lumières signifie que plus on ajoute de couleurs plus on obtient de clarté. Par exemple, le vert et le rouge donnent le jaune indéniablement plus clair. On parle dans ce cas de système additif.

En théorie, ces trois longueurs d'onde optimales, que l'on appelle couleurs primaires, sont celles, complètement saturées, dont les teintes correspondent aux maxima de sensibilité des trois types de cellules en forme de cône qui tapissent la rétine d'un œil humain normal (donc non atteint de daltonisme ou autre dyschromatopsie).

Les trois couleurs primaires sont les suivantes :

- rouge primaire ;
- Vert primaire ;
- Bleu primaire.

Tout ceci correspond à ce qu'on appelle en français le système RVB ou en anglais RGB (*Red, Green, Blue*).

Il est à noter qu'il existe bien d'autres systèmes liés au RVB qui sont issus des travaux de la Commission Internationale de l'Éclairage. Le système de base est le CIE XYZ, d'où l'on déduit le CIE xyY qui sépare la luminance et la chrominance. Ce dernier a donné naissance à de nombreux systèmes pratiques dont le plus utilisé est sans doute le CIE Lab qui comporte le jaune en plus du rouge, du vert et du bleu.

Le système RVB (ou RGB) peut aussi, de façon équivalente, être exprimé selon trois autres composantes qui sont la teinte, la valeur et la saturation et correspondent en français au système TSL (**T**einte, **S**aturation et **L**uminosité ou valeur) et en anglais au système HSL (d'après les trois mots anglais *Hue, Saturation et Lightness*).

Il existe des formules mathématiques permettant de passer des trois composantes RVB aux trois composantes TSL (et inversement).

On nomme lumières de couleurs fondamentales (parfois appelées couleurs secondaires) les lumières de couleurs saturées obtenues en mélangeant deux à deux et en parts égales les lumières de couleurs primaires.

Les couleurs complémentaires sont les couleurs qui, combinées, contiennent toutes les couleurs du spectre et aucune en commun.

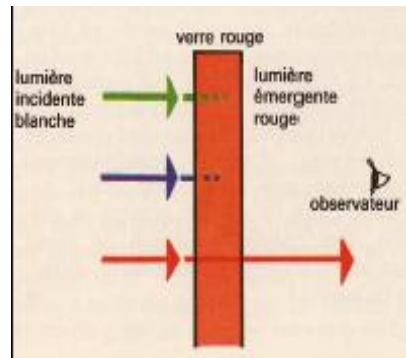
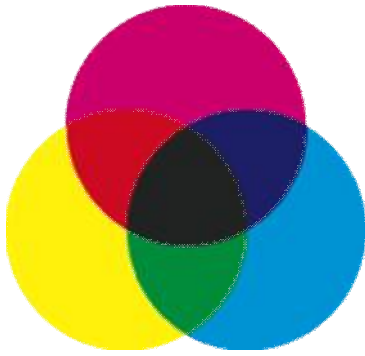
Les trois couleurs secondaires dans le système additif sont :

- cyan (lumières verte et bleue, complémentaire du rouge) ;
- magenta (lumières rouge et bleue, complémentaire de la verte) ;
- jaune (lumières verte et rouge, complémentaire de la bleue).

qui sont en fait les couleurs primaires du système soustractif et donne le système CMJ (en anglais CMY ou YMC).

Lorsqu'on mélange plus de deux primaires, on désature la couleur. Elle perd donc en teinte et gagne en valeur, pour se rapprocher du blanc.

c) La synthèse dite soustractive



Mélange de couleur par soustraction

En imprimerie couleurs, en peinture et dans l'art du vitrail, il ne peut être question d'additionner des couleurs par mélange de lumière, mais plutôt de couleurs pigments.

Tous les corps opaques, quand ils sont éclairés, réfléchissent une partie ou toute la lumière qu'ils reçoivent et absorbent le reste. On peut donc obtenir les couleurs du spectre soit en mélangeant des pigments soit en filtrant une partie du spectre qui éclaire l'objet.

Les pigments qui se mélangent absorbent de plus en plus de lumière et deviennent de plus en plus sombre. Par exemple le jaune et le magenta donnent le rouge-orangé.

On parle dans ce cas de synthèse soustractive. Et dans ce cas les couleurs primaires, appelées aussi couleurs fondamentales associées pour les différencier des couleurs primaires du système additif car elles correspondent aux couleurs secondaires du système additif.

- cyan fondamentale ;
- magenta fondamentale ;
- jaune fondamentale.

donne le système CMJ (en anglais CMY ou YMC).

En théorie, et si nous disposions de pigments parfaits, l'utilisation des trois fondamentales permettrait d'obtenir :

- le bleu en mélangeant le cyan et le magenta ;
- le vert en mélangeant le cyan et le jaune ;
- le rouge en mélangeant le magenta et le jaune.

Dans la pratique, la synthèse soustractive à partir des colorants courants ne permet pas d'obtenir l'ensemble des couleurs visibles par l'œil humain. De plus, même des colorants

parfaits continueraient à poser problème car ils s'additionnent souvent en une réaction chimique qui altère la couleur finale.

En effet, lorsque l'on mélange deux matériaux colorés, on en obtient bien la teinte désirée, mais celle-ci perd en vivacité, et l'ajout de blanc pour compenser cette perte n'est pas satisfaisant car le blanc désature la teinte et ne permet donc pas d'obtenir la valeur recherchée. C'est pour cette raison que plusieurs imprimantes à jet d'encre ajoutent deux teintes pastel aux trois fondamentales afin d'obtenir un meilleur rendu.

Enfin, un noir obtenu par le mélange des trois fondamentales serait à la fois coûteux (mélange de trois encres chères) et de qualité douteuse (car la superposition n'en est jamais parfaite, ni l'opacité). En imprimerie, on utilise donc toujours au moins le noir comme quatrième *couleur*, ce qui correspond à la quadrichromie, utilisée pour tout ce qui s'imprime en couleur.

Ajoutons qu'en impression de grandes surfaces (affiches, par exemple), la technique des trames d'impression permet de contourner la question : en effet, si on examine une affiche de près, on se rend compte que les couleurs s'y juxtaposent bien plus souvent qu'elles ne s'y superposent. On retrouve alors quelque chose de très semblable... à de la synthèse additive. Toutefois, ce procédé n'est généralement pas utilisable pour des illustrations courantes comme celle d'un magazine.

2.1.3/Principe physiologique de la couleur

La décomposition de la couleur par les systèmes humains rouge, vert et bleu, est surtout due au fait que ce sont les 3 couleurs auxquelles sont le mieux adaptés les 3 types de cônes qui servent à la réception de la couleur dans l'œil humain (les bâtonnets sont plutôt sensibles à l'intensité de la lumière) :

- Les cônes L, sensibles aux ondes longues (580 nm), donc les rouges
- Les cônes M, sensibles aux ondes moyennes (545 nm), donc les verts
- Les cônes S, sensibles aux ondes courtes (440 nm), donc les bleus.

2.1.4/ Méthodes soustractive et additive

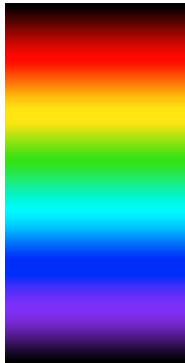
Le **calcul soustractif** des couleurs (ou synthèse soustractive) est le calcul fait par retrait de certaines longueurs d'onde de la lumière, et donc sur ce qui n'est pas source de lumière.

Par exemple, l'herbe ou les feuilles des arbres nous paraissent vertes, car elles absorbent la complémentaire du vert, c'est-à-dire les violets et ultraviolets. Ce sont ces ondes qu'elles utilisent dans la photosynthèse.

Le **calcul additif** des couleurs (ou synthèse additive) est le calcul fait par addition des longueurs d'onde de sources lumineuses.

Par exemple, Si les deux composantes verte et rouge d'un moniteur d'ordinateur sont allumées, les couleurs des phosphores associés (juxtaposés) se *superposent* en raison de la mauvaise résolution de l'œil, et on obtient une couleur jaune, qui se résout à nouveau en vert et rouge si on regarde cette zone de l'écran à travers un compte-fils ou par réflexion sur un cédérom. Il est facile d'expérimenter cela avec les réglages des couleurs du bureau de votre ordinateur (s'il n'est pas monochrome). La synthèse du marron demande sensiblement plus d'essais (conseil : expérimentez en partant du violet, aussi contre-intuitif que cela paraisse).

Tableau de teintes



couleur	longueur d'onde (<u>nm</u>)	fréquence (<u>THz</u>)
<u>rouge</u>	~ 625-740	~ 480-405
<u>orange</u>	~ 590-625	~ 510-480
<u>jaune</u>	~ 565-590	~ 530-510
<u>vert</u>	~ 520-565	~ 580-530
<u>bleu</u>	~ 446-520	~ 690-580
<u>violet</u>	~ 380-446	~ 790-690

2.1.5/ Différence de couleurs

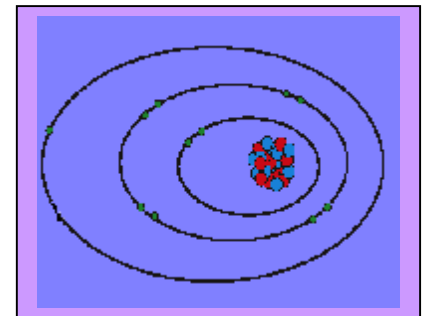
Généralement la différence entre deux couleurs pour l'œil humain, peut varier en fonction des gens, et parfois même très légèrement entre les deux yeux d'une même personne (on peut alors s'en rendre compte par clignement). Une différence, qui ne paraît pas évidente pour la majorité des gens pourra paraître nulle pour quelqu'un atteint de daltonisme ou au contraire énorme pour quelqu'un qui est habitué à composer des couleurs tous les jours, comme un peintre ou un imprimeur. À titre indicatif, les tapissiers distinguent cinq cents nuances de rouge.

En synthèse soustractive, des couleurs paraissant identiques à deux personnes sous un blanc d'une température donnée (par exemple lumière du jour) pourront leur paraître différentes sous un blanc d'une autre température. Pour cette raison, le système que l'on espérait universel du cube de Hicketier, et qui aurait associé à chaque couleur un numéro unique, n'a pas eu de suite.

2.2/ Les atomes

Niels Bohr représentait un atome par un noyau dense chargé positivement autour duquel gravitent des électrons.

Les électrons sont confinés sur des orbites elliptiques concentriques d'énergies différentes (l'orbite la plus proche du noyau ayant la plus basse énergie). Ils peuvent néanmoins sauter d'une orbite à l'autre moyennant des échanges **discrets** d'énergie.



Ce modèle permet aisément d'expliquer le phénomène d'émission et d'absorption de la lumière.

En effet, lorsqu'un rayon lumineux atteint un atome, il peut arriver que son énergie caractéristique soit justement égale à l'énergie nécessaire pour permettre à un électron, de valence (= de la couche extérieure) s'il s'agit de lumière visible, de sauter sur une orbite plus élevée (E). C'est l'*absorption* atomique.

Mais un électron a toujours tendance, pour des raisons de stabilité, à se trouver sur l'orbite la plus basse possible. Si ce n'est pas le cas, il va s'y rendre en libérant de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. C'est l'*émission* lumineuse.

Les niveaux d'énergie, les différences entre niveaux d'énergie, et donc les couleurs émises ou absorbées sont caractéristiques de l'atome considéré.

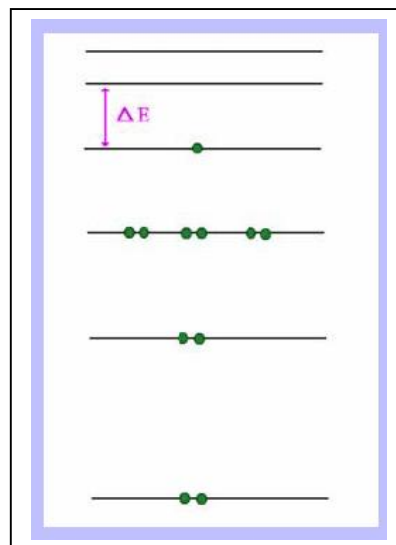
La démonstration est très visuelle...

2.3/ Les chromophores

Et les molécules, elles émettent aussi de la lumière ?

Oui, parfois, mais surtout : certaines molécules (les colorants, les chromophores) absorbent certaines couleurs !

L'explication de ces propriétés est donnée par la théorie des orbitales moléculaire. Mais on peut quand même tenter d'expliquer l'absorption de la lumière sans utiliser la mécanique quantique.

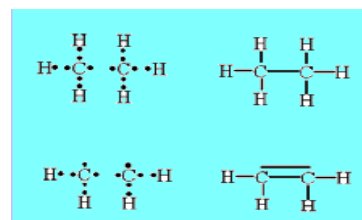


2.3.1/ Structures moléculaires des colorants.

Une molécule est un ensemble d'atomes liés entre eux. Un lien entre deux atomes est en réalité une paire d'électrons que ces atomes partagent.

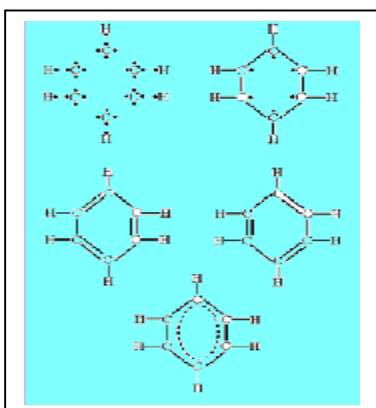
Mais il peut arriver que des atomes partagent deux ou trois paires d'électrons : ils sont alors doublement ou triplement liés.

Cette deuxième paire d'électrons partagés n'a pas les mêmes propriétés que la première : elle est beaucoup plus libre.



Lorsqu'un grand nombre de doubles liaisons se suivent dans une molécule, les électrons appartenant à ces liens supplémentaires (électrons π) disposent alors d'un « chemin » qu'ils peuvent emprunter à leur guise.

On parle de « délocalisation (des électrons π) ».



Si un rayonnement électromagnétique lui fournit l'énergie adéquate, un électron π peut passer sur un chemin de plus haute énergie, exactement comme les électrons de valence avec les orbitales atomiques.

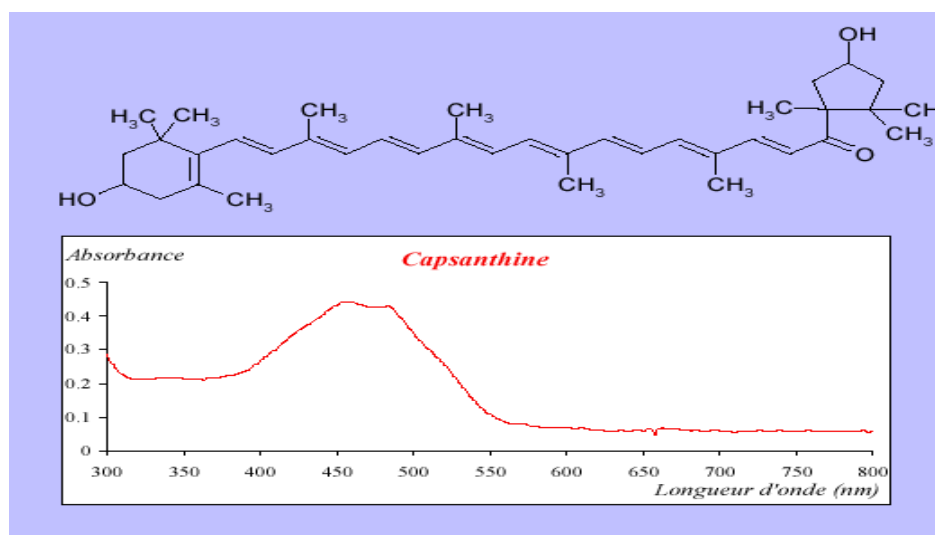
Par contre, un électron redescend rarement sur le chemin de moindre énergie en émettant un rayonnement : il va plutôt libérer son excédent énergétique sous forme thermique.

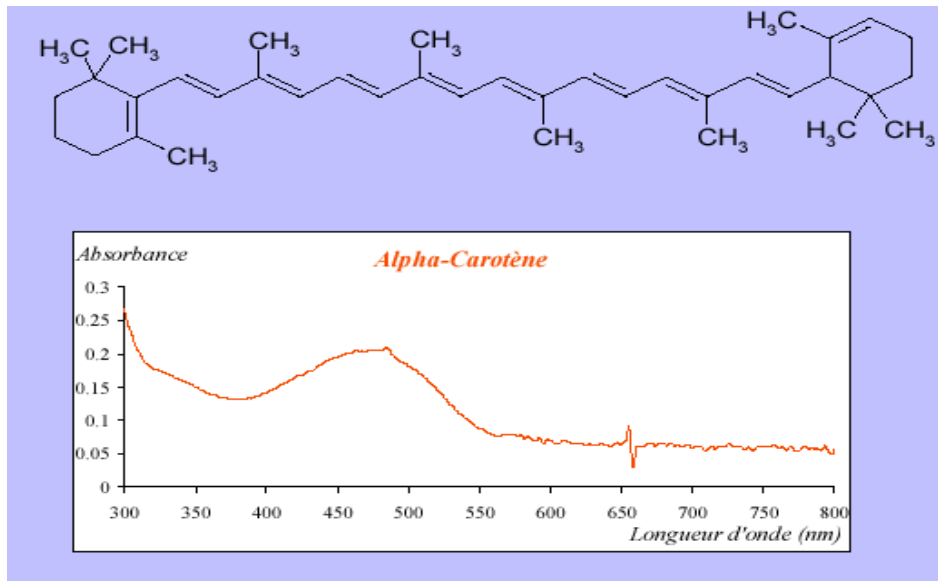
Les différences d'énergie entre les chemins (et donc les couleurs absorbées) dépendent ici essentiellement de la longueur du chemin : plus le chemin est long, plus la différence d'énergie est petite et donc la longueur d'onde absorbée est grande.

2.4/ Les colorants

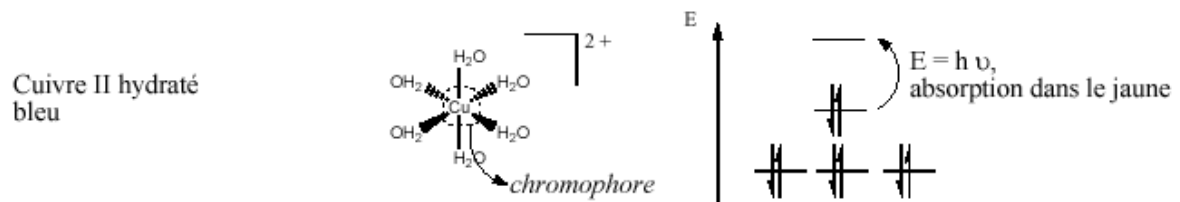
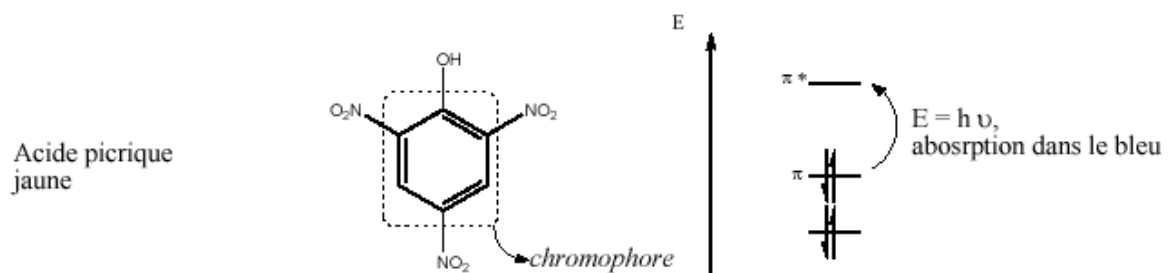
2.4.1/ Spectres d'absorption des colorants.

Nous rencontrons des chromophores tous les jours. Par exemple, la couleur du paprika vient du mélange de trois d'entre eux. Les feuilles sont vertes grâce à deux autres. Nos jeans classiques sont teints industriellement avec un sixième. Ayant des structures différentes, les longueurs des chemins pour leurs électrons p sont variables et donc ils n'absorbent pas les mêmes longueurs d'onde.



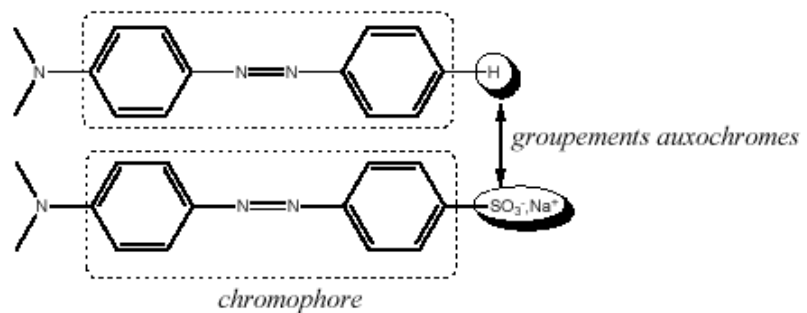


2.4.2/ Exemple de colorants



Jaune de méthyle
ou jaune de beurre

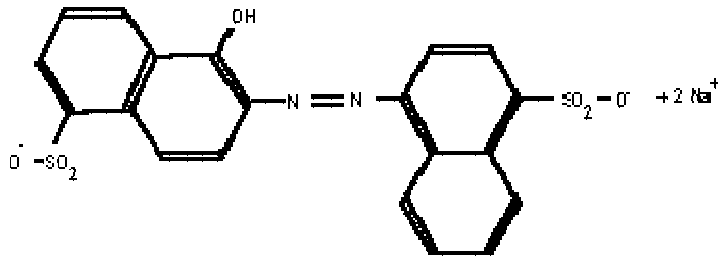
Méthyl orange
ou hélianthine



Colorants alimentaires

E 122 : Azorubine, Carmoisine

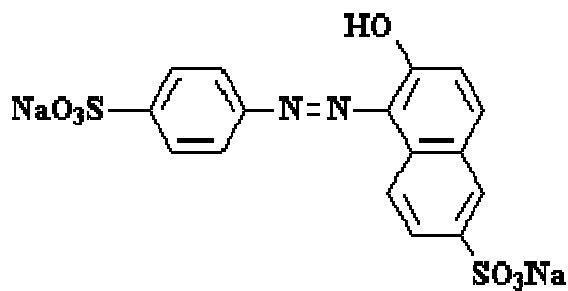
Sel disodique de l'acide hydroxy-1 (sulfo-4 naphtylazo)-2 naphthalènesulfonique-4



E 110 : Jaune orangé sunset

$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2 \cdot 2Na$

sel disodique de l'acide hydroxy-2 (sulfo-4 phénylazo)-1 naphthalènesulfonique-6

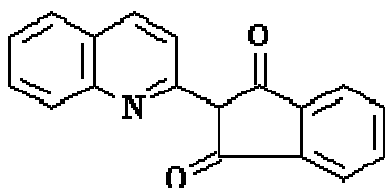


E 104 : Jaune de quinoléine

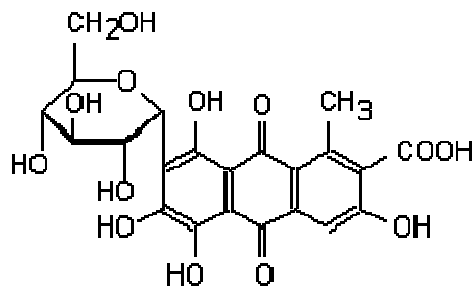
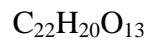
La quinoléine est un composé hétérocyclique comprenant un cycle benzénique accolé à un cycle de la pyridine, produit par synthèse et ayant des dérivés importants en pharmacie [21].

Sel disodique de l'acide (dihydro-2,3 dioxo-1,3 indénylidène-2)-2 quinoléine-disulfonique. Peut contenir également le jaune de quinoléine méthylé et le dérivé acide mono-sulfonique sous la forme de sel sodique.

Se présente sous forme de poudre ou granules jaunes.



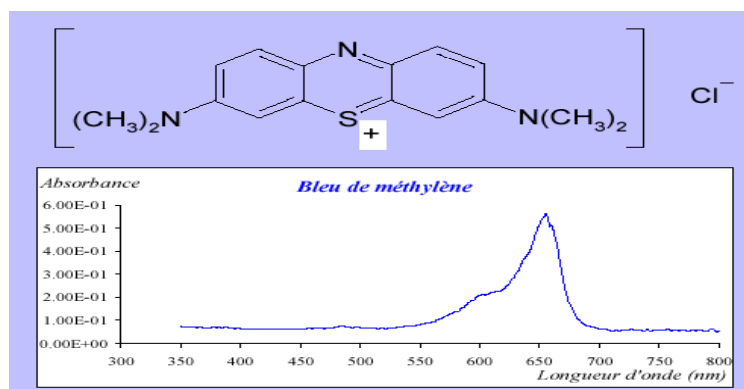
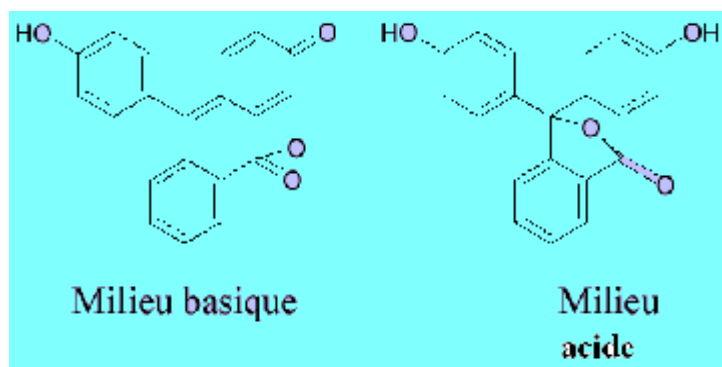
E 120 : Cochenille, Acide carminique



2.4.3/ Les indicateurs colorés.

Les chromophores n'ont pas que des applications esthétiques. En effet, on les utilise aussi pour mesurer l'acidité des solutions.

Prenons l'exemple de la phénolphtaléine. En milieu acide, la molécule indicatrice possède un hydrogène supplémentaire, qui bloque des électrons et raccourcit le chemin accessible. Dès lors, l'indicateur change de couleur selon l'acidité du milieu dans lequel il est plongé.



3/ Le solvatochromisme, partie théorique

L'énergie d'une transition électronique dans le vide (molécule isolée) est $E = E_1 - E_0$ où E_0 représente l'énergie de l'état fondamental et E_1 celle de l'état excité. En solution l'énergie de la transition est différente suivant le solvant car il y a une interaction entre la molécule et le solvant qui l'entoure. Cette interaction stabilise la molécule et donc abaisse l'énergie de états E_0 et E_1 . L'énergie du premier niveau excité est maintenant $E_1' = E_1 + \Delta E_1$ et celle du niveau fondamental $E_0' = E_0 + \Delta E_0$ où ΔE_0 et ΔE_1 sont les énergies de stabilisation des états fondamental et excité.

Un solvant donné peut stabiliser différemment la molécule dans son état excité et dans son état fondamental (ΔE_0 différent de ΔE_1). C'est ce qui explique le changement de spectre d'absorption avec le solvant. Plus un solvant est polaire, plus une molécule polaire en solution est stabilisée, c'est-à-dire que ΔE_0 et ΔE_1 augmentent avec la polarité du solvant.

La molécule est moins polaire dans l'état fondamental, où la forme mésomère avec les charges formelle est majoritaire, que dans l'état excité, pour lequel la forme mésomère non chargée est majoritaire : soit $\Delta E_0 < \Delta E_1$. Il en découle, en fonction des solvants utilisés, les diagrammes d'énergie suivant :

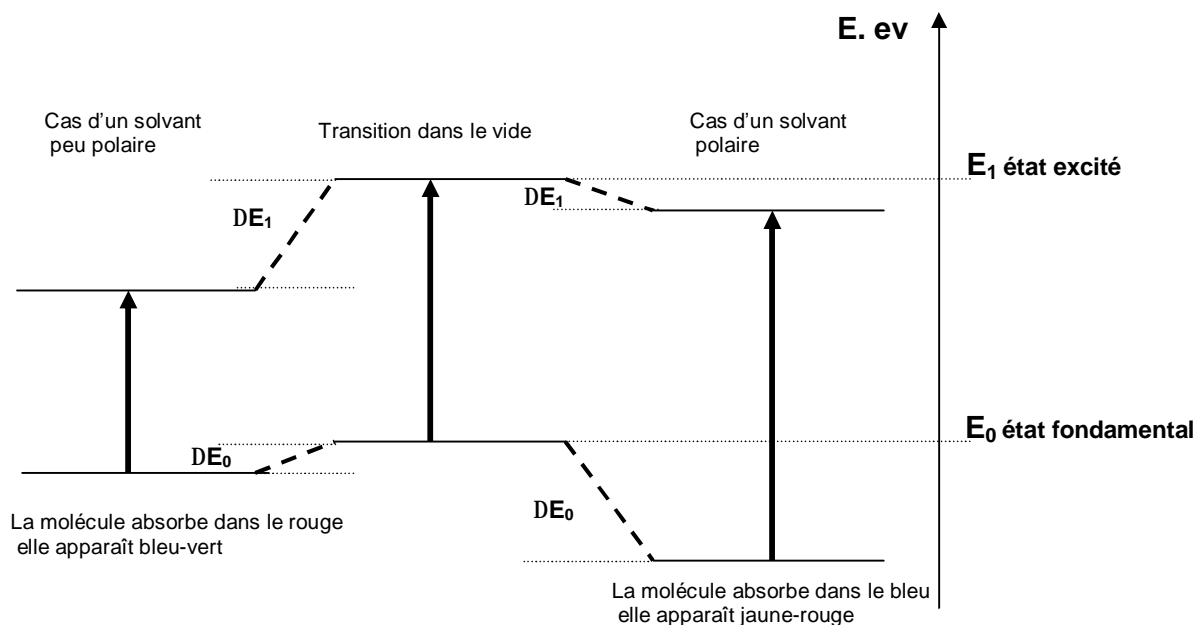


Figure-2-
Transition électronique pour une molécule organique en solution

3.1/ La solvatochromie à l'échelle électronique

La solvatochromie est due à la différence d'énergie de solvation des états électroniques associés à la transition. Cette différence a pour origine le changement de μ_M et/ou α_M avec la transition électronique. Le déplacement solvatochrome de la bande d'absorption, ΔE_{abs} (en unités d'énergie), subi par une molécule M passant du vide ($n = 1$, $\epsilon_S = 1$) à un liquide est donné par:

$$\Delta \mathcal{E}_{abs} = \mathcal{E}_{abs}(\text{vide}) - \mathcal{E}_{abs}(\text{liq.}) = \mathcal{E}_{solv,f} - \mathcal{E}_{solv,e} = A \cdot \varphi(n^2) + B_{abs} \cdot [\varphi(\epsilon_s) - \varphi(n^2)] \quad (\text{a})$$

$$\text{avec:} \quad A = 3 \frac{\alpha_e - \alpha_f}{a^3} \quad B_{abs} = \frac{\bar{\mu}_f (\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_f)}{4\pi\epsilon_0 a^3} \quad (\text{b})$$

Où les différents termes sont les contributions de l'interaction de dispersion et de l'interaction dipôle-dipôle. Les autres contributions sont plus faibles et sont négligées.

L'expression pour le déplacement solvatochrome d'une bande de fluorescence, $\Delta \mathcal{E}_{flu}$, est identique à (a) avec l'exception du terme B_{flu} qui est donné par:

$$B_{flu} = \frac{\bar{\mu}_e (\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_f)}{4\pi\epsilon_0 a^3} \quad (\text{c})$$

Cette différence peut s'expliquer à l'aide de la figure (c). Directement après l'absorption, la couche de solvation autour de M est dans la configuration d'équilibre pour l'état fondamental. Par conséquent, le champ de réaction responsable pour le spectre d'absorption est celui généré par $\bar{\mu}_f$. Si $\bar{\mu}_f \neq 0$, il n'y a pas de déplacement de la bande d'absorption dû à l'interaction dipôle-dipôle. La couche de solvation adopte ensuite la géométrie d'équilibre pour le nouveau moment dipolaire $\bar{\mu}_e$. Le temps associé à ce processus est en général très court, et par conséquent, la fluorescence a lieu essentiellement à partir de l'état excité relaxé, pour aboutir à l'état fondamental non relaxé. Dans ce cas, le champ de réaction est celui généré par μ_e . La solvation résulte en une différence d'énergie substantielle entre l'absorption et la fluorescence. Cet écart est appelé *déplacement de Stokes du solvant*.

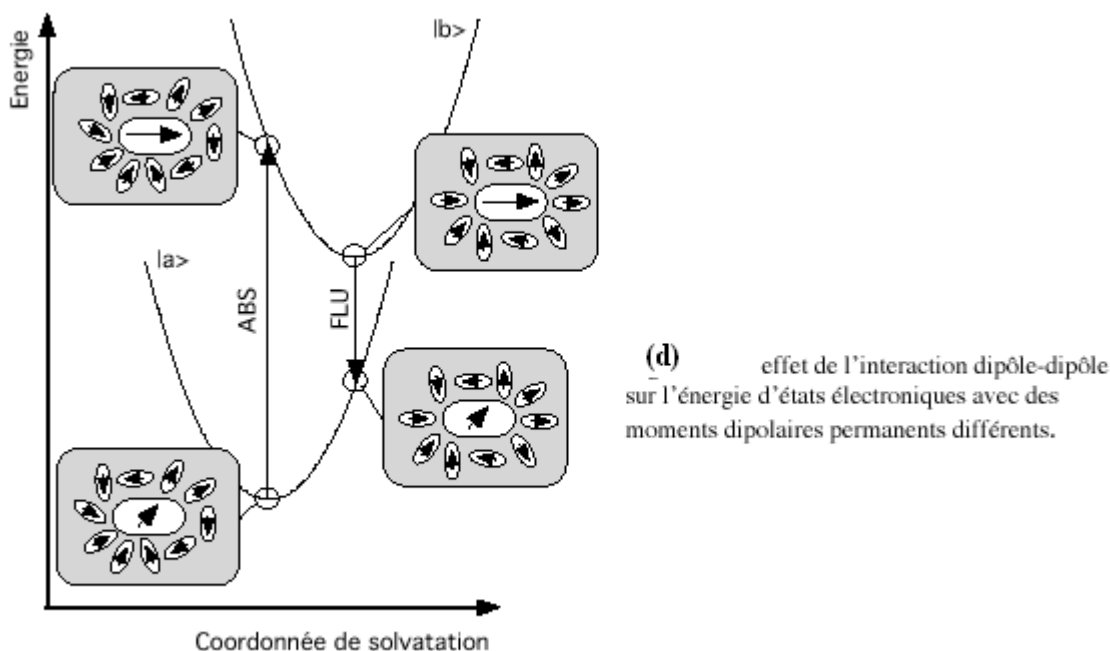


Figure -3-

Comme l'indice de réfraction change relativement peu d'un solvant à l'autre, la contribution la plus importante à la solvatochromie est l'interaction dipôle. Si $\mu_e > \mu_f$, la bande d'absorption ou de fluorescence se déplace vers des énergies plus basse. On parle de déplacement ***bathochrome***. Au contraire, si $\mu_e < \mu_f$, les bandes se déplacent vers des énergies plus élevées (déplacement ***hypsochrome***). La figure (d) montre la variation du spectre de fluorescence du *prodan* avec la polarité du solvant. Cette molécule est utilisée en biologie comme sonde locale de polarité. La propriété essentielle d'une telle sonde de polarité est une grande différence du moment dipolaire permanent entre l'état excité et l'état fondamental.

3.2/ La solvatochromie , partie pratique.

La solvatochromie correspond à un changement de couleur d'un composé mis en solution dans différents solvants.

En général, on entend influence de la couleur d'un **colorant** par la polarité croissante d'un solvant par le **Solvatochromie**. On différencie entre le Solvatochromie négatif qui provoque un décalage **hypsochrome**, et le Solvatochromie positif qui entraîne un effet **bathochrome** [22].

3.2.1 / Négative Solvatochromie

Avec le Solvatochromie négatif, dans l'état de base de la molécule de couleurs, **mesomerer** polaires un état (formules frontalières avec des Partialladungen) prédomine. Par conséquent, le niveau énergétique de la matière est abaissé d'autant plus fortement, que le solvant est plus polaire. Le niveau de l'état animé de la molécule reste constant approximativement. Les longueurs d'onde du maximum d'absorption deviennent ainsi d'autant plus petites (et donc plus de haute énergie), que le solvant est plus polaire. Il devient ainsi plus d'énergie nécessairement pour l'**absorption**, un décalage hypsochrome a lieu (la couleur du colorant devient lumineux).

3.2.2/ Solvatochromie positifs

Avec le Solvatochromie positif, dans l'état de base de la molécule de couleurs, une structure frontalière non polaire prédomine toutefois. L'état de base est déstabilisé par des solvants de plus en plus polaires, le niveau énergétique est augmenté et **la longueur d'onde du** maximum d'absorption de plus en plus longtemps. Moins d'énergie pour l'absorption est nécessaire, a lieu un décalage bathochrome (la couleur du colorant devient plus foncée).

Chapitre II

EXPERIMENTATION

Première partie : Synthèse organique des colorants.

Méthode d'analyse

1/ Objectif :

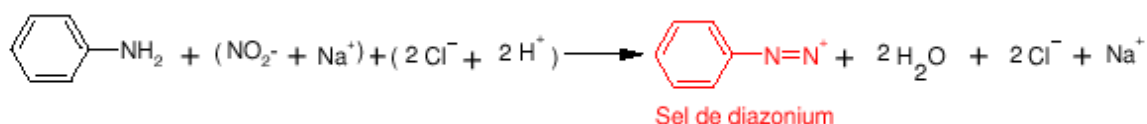
Le but de cette expérience est de synthétiser quelques colorants azoïques, à partir d'une diazotation suivie d'une copulation.

2/ Définition :

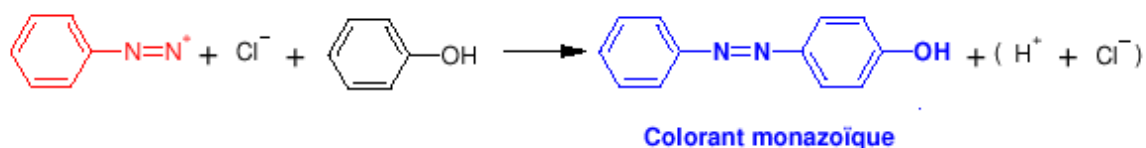
Colorants azoïques dérivent tous à la base de l'aniline. En effet, le groupement dit chromophore est obtenu en par diazotation de l'aniline (amine aromatique en générale).

3/ Principe :

La diazotation se produit par action de l'acide nitreux sur l'aniline. L'acide nitreux est un mélange de nitrite de sodium et d'acide chlorhydrique. ($\text{HCl} + \text{NaNO}_2$).



Pour obtenir le chromophore on réalise une réaction de copulation du sel de diazonium avec un phénol ou une amine aromatique substitués.



4/ Matériels et réactifs :

4.1. Matériels :

- 4.1.1. Pipette de 10 ml, 20 ml.
- 4.1.2. Ballon de 250 ml.
- 4.1.3. Becher de 150 ml.
- 4.1.4. Spatule.
- 4.1.5. Verre de montre.
- 4.1.6. Agitateur magnétique.
- 4.1.7. Système de filtration sous vide.
- 4.1.8. Cristalliseur.

4.2. Réactifs :

4.2.1. Eau distillée.

4.2.2. 2-naphtol : on dissout 0,02 mole de 2-naphtol dans 100 ml eau tiède puis on ajoute 16 ml de NaOH à 10 %.

4.2.3. Nitrite de sodium NaNO_2 : on dissout 0,02 mole de NaNO_2 dans 8 ml d'eau glacée.

4.2.4. NaOH à 10 %.

4.2.5. Amines aromatiques : aniline (distillée), fluoroaniline (distillée), 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique, paratoluidine, sulfanilamide, aniline phtalate.

4.2.6. Acide chlorhydrique concentré (12M).

5/ Mode opératoire :

5.1. Dans un ballon on dissout 0,02mole de l'amine aromatique avec 6 ml de l'acide chlorhydrique et 6 ml d'eau distillée, laisser refroidir le mélange en dessous de 5 °C (on met le ballon dans un bain de glace).

5.2. Diazotation :

On verse la solution 4.2.3. lentement dans le mélange précédant et on laisse agiter pendant une demi heure pour former le sel de diazonium.

5.3. Copulation :

On ajoute la solution 4.2.2. goutte à goutte au sel de diazonium et on laisse réagir pendant une heure sous agitation continue, maintenant la température entre 0 – 5 °C, puis on filtre le précipité sous vide et on lave avec de l'eau glacé laisser sécher à l'air libre jusqu' obtention d'une poudre.

Les produits obtenus sont recristallisés dans l'éthanol / eau distillée (V / 1/2V).

6/ Résultats obtenus :

tableau 1:

Colorant obtenu	Couleur du précipité	Cristaux
C 1	Rouge brique	Aiguille rougeâtre
C 2	Après filtration la couleur est verte et après séchage la couleur est mauve	Aiguille mauve
C 3	Rouge brique	Aiguille grenat
C 4	Orangé	Plaquettes orangées
C 5	Marron chocolat	Plaquettes marron
C 6	Rouge	Aiguille rouge

Tableau 2 :

Notation	Nom chimique	Formule	R%	T _f °C
C1	Phenylazo-2naphtol		48,13	92
C2	1-(2-naphtolazo-4sulphonique-2 naphtol)		43,59	120
C3	1-(2-fluorophénylazo-2naphtol)		56,46	115
C4	1-(phenylamine sulfoniqueazo-2 naphtol)		92,97	108
C5	Phenylazo-2naphtol phtalate		39,82	96
C6	1-(4-méthylphenylazo-2 naphtol)		51,33	90-100

Remarque: C1 → Aniline + 2- Naphtol

C2 → 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique + 2- Naphtol

C3 → Fluoroaniline + 2- Naphtol

C4 → Sulfanilamide + 2- Naphtol

C5 → Anilinephthalate + 2- Naphtol

C6 → Paratoluidine + 2- Naphtol

Deuxième partie : Analyse spectroscopique infrarouge.

Les spectres d'IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide sous forme de pastilles dans le KBr avec un spectro-photomètre de type **Shimatzu FTIR 8000 SERIES** à transformé de fourrier. Les vibrations « ν » sont exprimées en cm^{-1} .

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier le groupement fonctionnel, ainsi que certaines bandes caractéristiques [23].

Dans notre étude on a basé sur les trois derniers colorants azoïques situés dans le tableau précédant.

Après avoir consulté les spectres on a remarquer que la forme quinone hydrazone est majoritaire par la répétition des bandes de vibration de valence de la liaison (C=O) situés vers 1600 cm^{-1} dans les trois spectres des colorants synthétisés, donc on a des bandes de vibration de :

Une large bande ν (N-H) vers 3200 cm^{-1} , ν (C=O) se situe vers 1630 cm^{-1} , ν (C=C) aromatique en a les deux pics qui caractérise cette fonction autour de 1600 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} , il y a ν (C=N) entre $1500\text{-}1660 \text{ cm}^{-1}$.

Pour le composé qui contient la fonction sulfonique (S=O) présente les deux pics vers 1407 cm^{-1} et 1159 cm^{-1} .

Tableau 3 :

	N-H	C=O	C=C	C=N	S=O	position para	position méta
C4	3480,5	1633,6	1602,7 et 1469,7	1666,6	1407,9 et 1159,1	848,6	742,5
C5	3272,7	1631,7	1604,7 et 1469,7	1577,7	-	815,8	742,5
C6	3236,3	1633,6	1602,7 et 1469,7	1560	-	815,8	742,5

Étude solvatochromique

TROISIEME PARTIE : Étude solvatochromique de l'équilibre azo- quinone hydrazone.

On a réalisé une étude solvatochromique sur les azo-composés préparés selon le protocole prévenant pour déterminer les contributions de différentes formes tautomères coexistantes d'une solution diluée dans différents solvants et leurs propriétés d'absorption électronique par spectroscopie UV-Visible, En effet, leur introduction à l'état de trace dans le mélange réactionnel, permet par le changement de leur teinte, d'indiquer la fin de la réaction. [24]. Forme tautomères théoriquement possibles des azo-composés synthétisés [25].

1/ préparation de solution pour analyse spectroscopique UV-Visible

Une série de solutions 10^{-5}M des composés C4, C5 et C6 sont minutieusement préparées et conservées à l'obscurité dans des solvants rigoureusement anhydres et purs avant l'enregistrement de leurs spectres UV-Visibles [26, 27].

Pour préparer une solution de 10^{-5}M , on va préparer d'abord une solution de 10^{-3}M :

$$C = \frac{n}{V} \quad (\text{mole/l}) \quad n = m / M_m = C \times V$$

Pour $V = 10\text{ml}$, on a $n = 10 \times 10^{-3} = 10^{-2}$ mole pour chaque colorants.

On passe ensuite à la préparation de la deuxième dilution à 10^{-5}M dans 10ml :

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \Leftrightarrow 10^{-3} V_1 = 10^{-5} \times 10 \Rightarrow V_1 = 0,1 \text{ ml.}$$

Donc, on prend 0,1ml de la solution concentré et complète à 10ml pour obtenir la solution diluée. On prépare pour chaque colorant une solution dans les différents solvants utilisé pour cette étude [28].

Les caractéristiques physiques des solvants utilisés sont présentées dans le tableau 4:

Tableau 4 : caractéristiques physiques des solvants utilisés [29]

	Solvant	Nature	Polarité	Force	ϵ	$n(D)$	Limite de transparence
1	Acétone	Polaire aprotique	5.1	0.56	20.7	2.7	330nm
2	Acétonitrile	Polaire Aprotique	5.8	3.44	37.5		250nm
3	Ethanol	Polaire protique	4.3	0.88	24.3	1.70	210nm
4	Diméthylformamide	Polaire protique	6.4		84		
5	Méthanol	Polaire protique	5.1	0.95	32.6	1.65	205nm
6	Toluène	Apolaire aprotique	2.4	0.29	2.40	0.40	285nm
7	Xylène	Aprotique apolaire	2.5	0.26	2.58	0.45	290nm

Les deux forme azo et hydrazo sont identifiées à partir des intervalles d'absorption UV-Visible respectifs correspondants [30-31] :

$I_{\max}(\text{azo})$ entre 350nm-450nm ; $I_{\max}(\text{hydrazo})$ entre 470nm-500nm.

Les valeurs de l'absorption et de la densité optique sont pris des spectres UV/VIS enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre *PERKIN ELMER UV/VIS spectrometer Lambda 20* .

Les λ_{\max} en nanomètre et les densités optiques des bandes d'absorption Uv-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 5**.

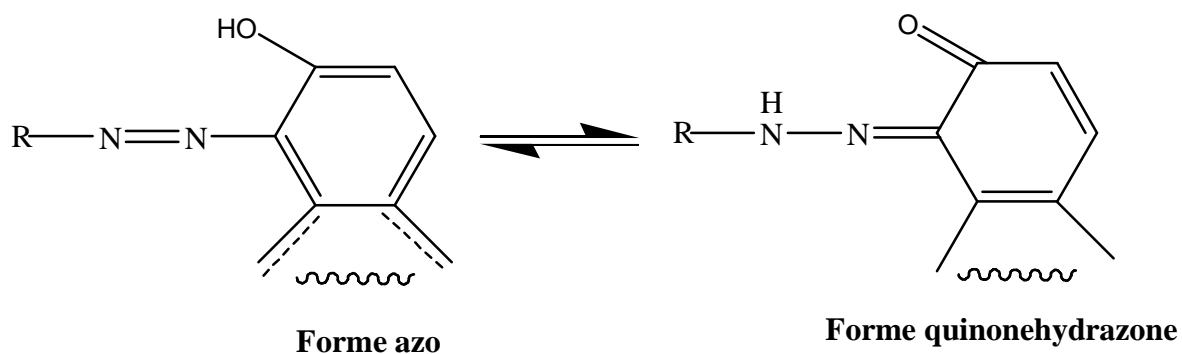
En effet l'action ou l'influence du solvant sur le spectre d'absorption électronique d'une substance est connu depuis fort longtemps. Hantzsch a baptisé le phénomène de la variation de la position, de l'intensité et de la forme des bandes d'absorption d'un composé en fonction du solvant impliqué sous la dénomination de « solvatochromie »[32].

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 solvatochromique 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 [33-34].

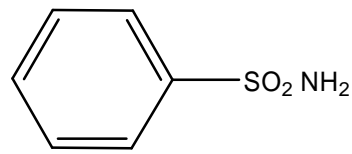
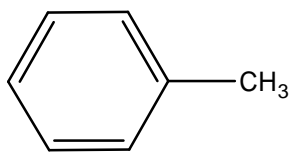
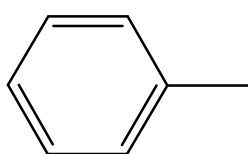
Tableau 5 : Maximum d'absorption λ_{\max} en nm des formes azo et quinonehydrazone des différents composés.

Composés		C4	C5	C6
Solvant	Forme	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}
Toluène	Azo	-	286.8	286.0
	hydrazo	-	330.0	464.0
Xylène	Azo	-	324.0	326.0
	hydrazo	-	410.0	464.0
Ethanol	Azo	332.0	334.0	320.0
	hydrazo	476.0	458.0	474.0
Méthanol	Azo	300.0	336.0	324.0
	hydrazo	478.0	450.0	480.0
Acétone	Azo	328.0	326.0	326.0
	hydrazo	476.0	442.0	472.0
Acetonitrile	Azo	322.0	324.0	320.0
	hydrazo	478.0	500.0	464.0
DMF	Azo	320.0	322.0	318.0
	hydrazo	380.0	412.0	472.0

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



Où R est :



Conduit aux résultats représentés dans le tableau 6.

Tableau 6 : variation des formes azo et quinonehydrazone en fonction du solvant à 25 °C

Solvant	Composés					
	C6		C5		C4	
	A%	H%	A%	H%	A%	H%
Toluène	38.13	61.87	46.50	53.50	-	-
Xylène	41.26	58.73	44.14	55.85	-	-
Ethanol	40.30	59.70	42.17	57.83	41.09	58.91
Méthanol	40.30	59.70	42.75	57.25	38.56	61.44
Acétone	40.85	59.15	42.45	57.55	40.80	59.20
Acetonitrile	40.82	59.18	39.32	60.68	40.25	59.75
DMF	39.49	60.51	43.87	56.13	45.72	54.28

%A=% Azo; % H=% hydrazo

Les pourcentages des deux formes tautomères azo et quinonehydrazone des différents composés sont calculés à partir des densités optiques (ϵ_{\max}) respectives des spectres électroniques UV-Visibles correspondants en considérant la validité de la loi d'additivité de ces dernières (solutions très diluées) [35-38].

La méthode de calcul des pourcentages relatifs des deux formes tautomères est :

$$D.O = A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \epsilon = D.O / c \cdot l$$

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

$$[azo] + [hydrazo] = c = 10^{-5}$$

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

$$\% \text{ Azo} = 100 - \% \text{ Hydrazo}$$

où : D.O désigne la densité optique, ϵ : le coefficient d'extinction molaire, c : la concentration en mol/l ;

l : l'épaisseur de la cellule = 1 cm, [azo] : la concentration de forme azo et [hydrazo] : la concentration de la forme quinonehydrazone.

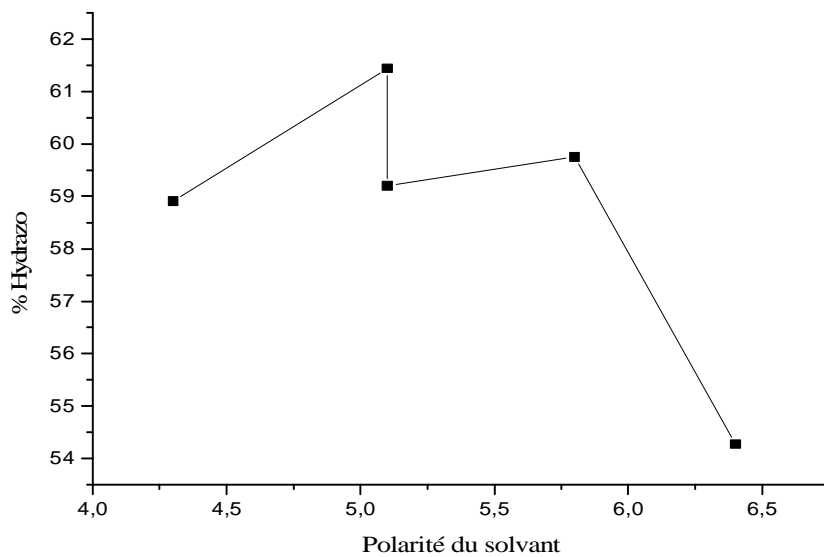


Figure 1: Représentation quantitative des formes quinonehydrazone du composé-azo C4 en fonction de la polarité du solvant

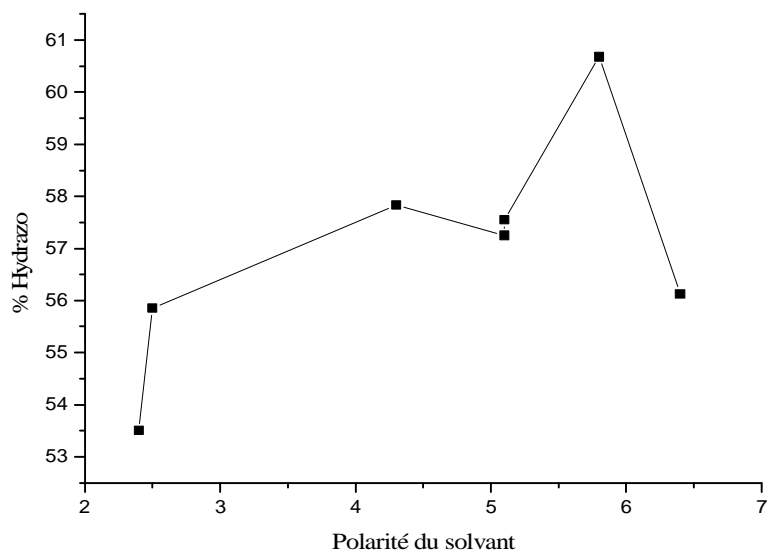


Figure 2: Représentation quantitative des formes quinonehydrazone du composé-azo C5 en fonction de la polarité du solvant

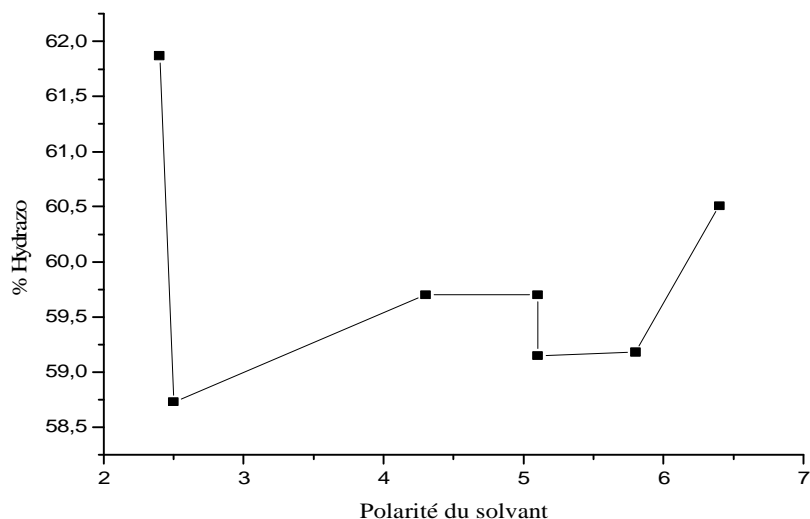
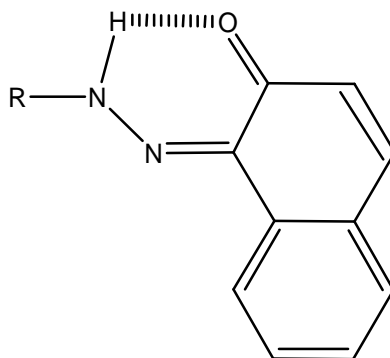


Figure 3: Représentation quantitative des formes quinonehydrazone du composé-azo C6 en fonction de la polarité du solvant

On constate que pour l'ensemble des trois composés azoïques considérés, la forme quinonehydrazone est toujours majoritaires par rapport à la forme azo correspondante dans l'ensemble des solvants utilisés. En effet, cette constatation est justifiées 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 :

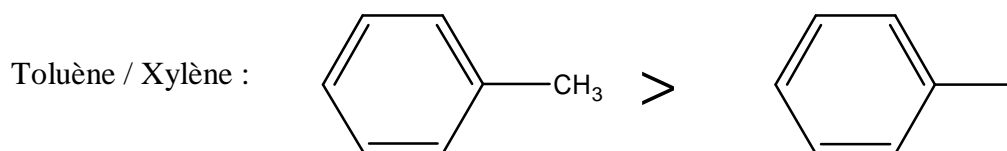


Les constantes d'équilibre respectives K_e pour chacun des azo-composés en solution, calculées à partir des proportions relatives des deux formes tautomères coexistantes, dans chacun des solvants sont consignées dans le **tableau 7**.

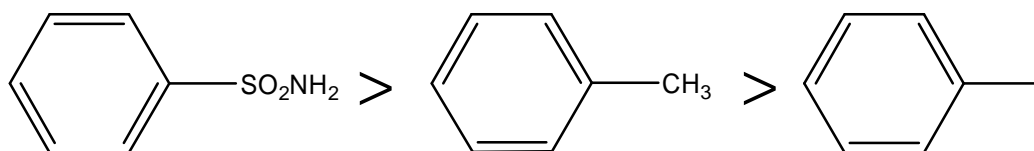
Tableau 7 : Calcul de la constante d'équilibre K_e des deux formes tautomères à 25 °C dans les différents solvants.

Solvant	K_e		
	C4	C5	C6
Toluène	-	1.150	1.623
Xylène	-	1.265	1.423
Ethanol	1.434	1.339	1.481
Méthanol	1.593	1.356	1.481
Acétone	1.451	1.356	1.45
Acétonitrile	1.484	1.543	1.45
DMF	1.187	1.279	1.532

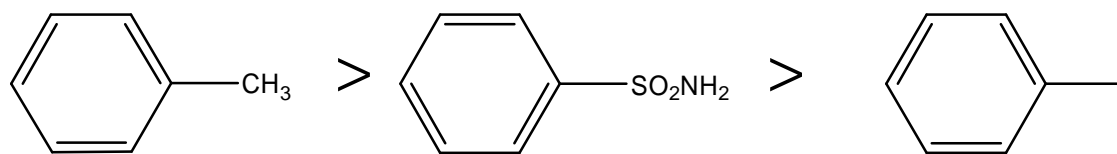
D'après les valeurs ci-dessus, on constate, que dans le même solvant, la variation de la constante d'équilibre est influencée par la nature structurale du groupement R et que les séquences respectives de classement décroissant de K_e en fonction de R pour chacun des solvants sont :



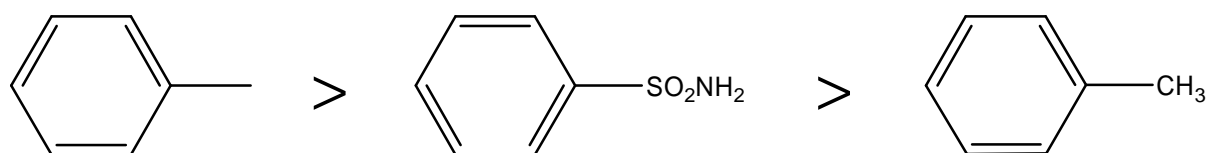
Méthanol / Acétone :



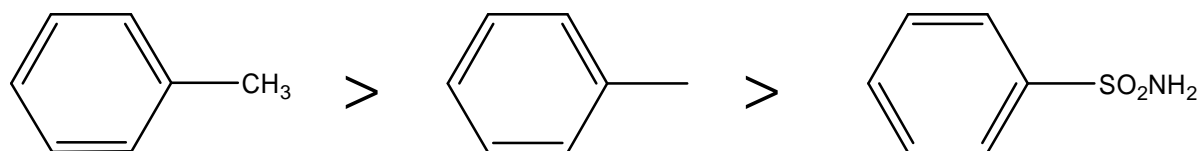
Ethanol :



Acétonitrile :



DMF :



La représentation graphique de K_e en fonction de la polarité du solvant , pour chacun des trois azo-composés considérés, conduit à l'obtention de courbes, à variation non régulière, dont les allures sont illustrées par les courbes respectives de les figures : 4, 7 et 11.

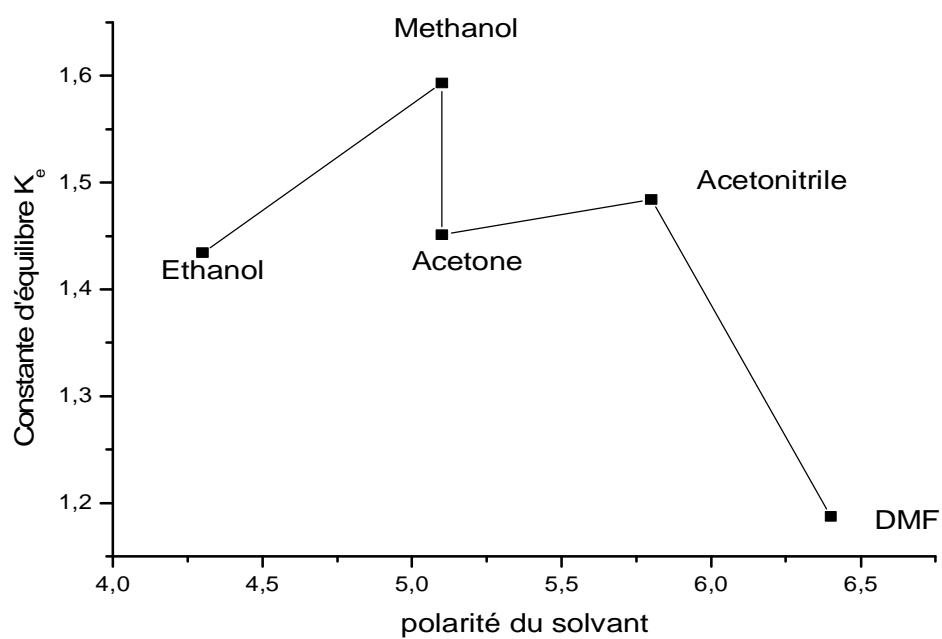


Figure 4: Représentation de K_e de l'azo-composés C4 en fonction de la polarité du solvant

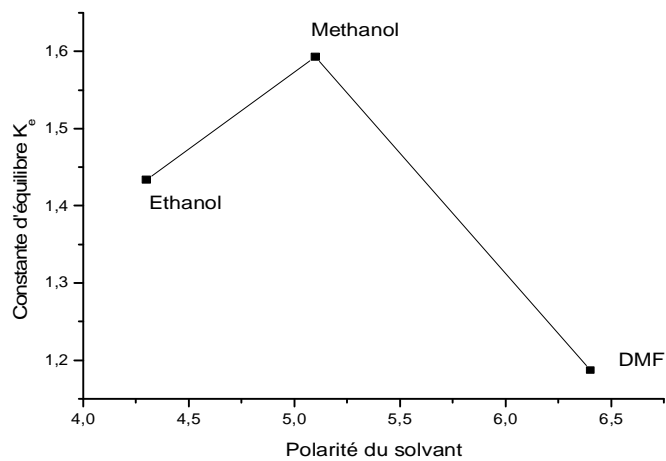


Figure 5: Représentation de K_e de l'azo-composés C4 en fonction de la polarité du solvant polaire protique

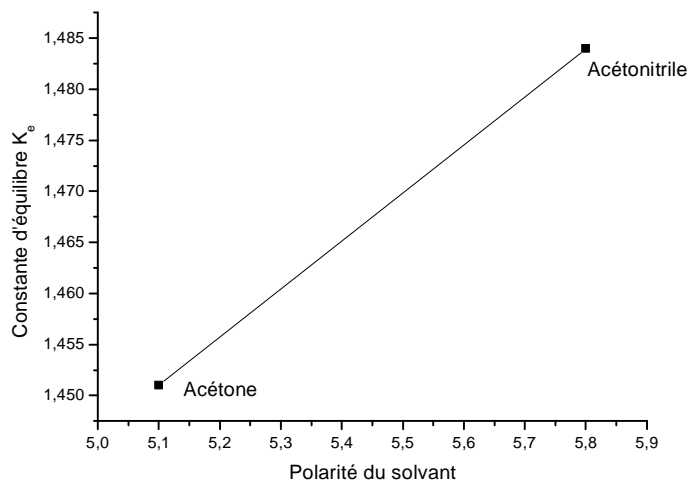


Figure 6: Représentation de K_e de l'azo-composés C4 en fonction de la polarité du solvant polaire aprotique

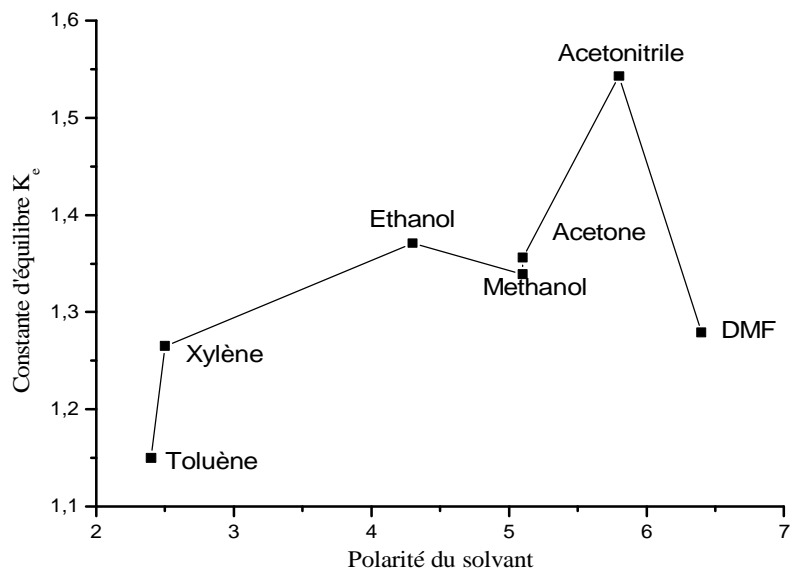


Figure 7: Représentation de K_e de l'azo-composés C5 en fonction de la polarité du solvant

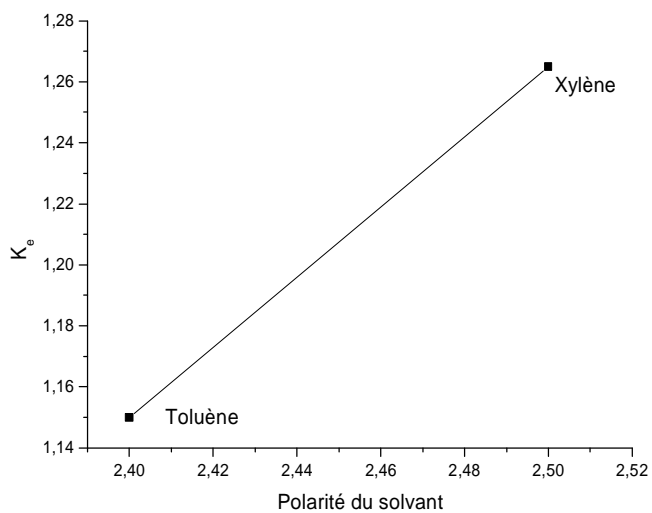


Figure 8: Représentation de K_e de l'azo-composés C5 en fonction de la polarité du solvant apolaire aprotique

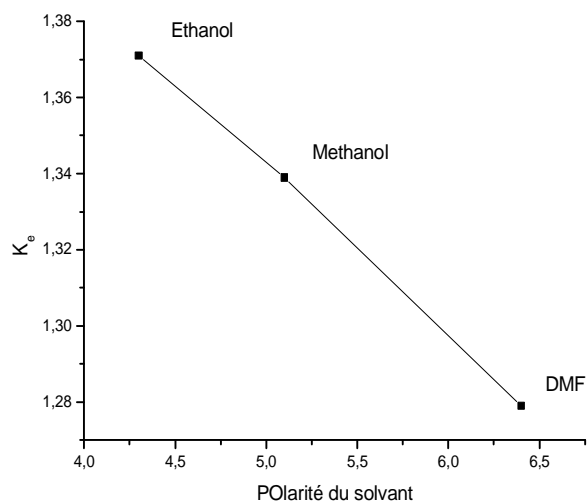


Figure 9: Représentation de K_e de l'azo-composés C5 en fonction de la polarité du solvant polaire protique

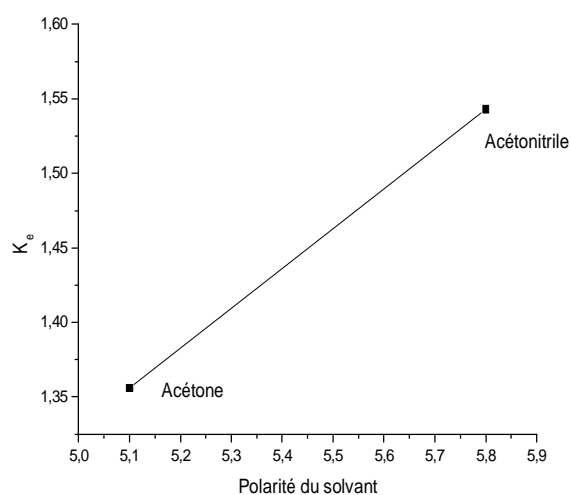


Figure 10: Représentation de K_e de l'azo-composés C5 en fonction de la polarité du solvant polaire aprotique

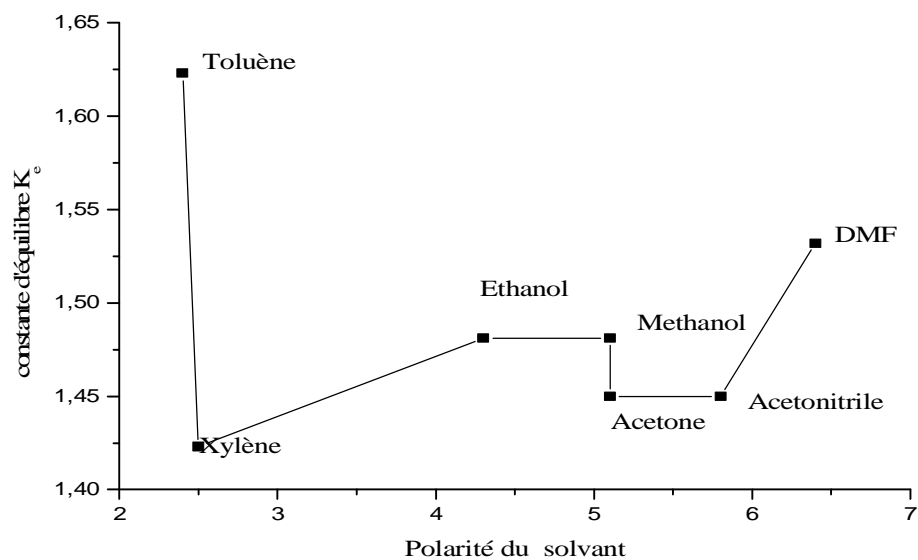


Figure 11: Représentation de K_e de l'azo-composés C6 en fonction de la polarité du solvant

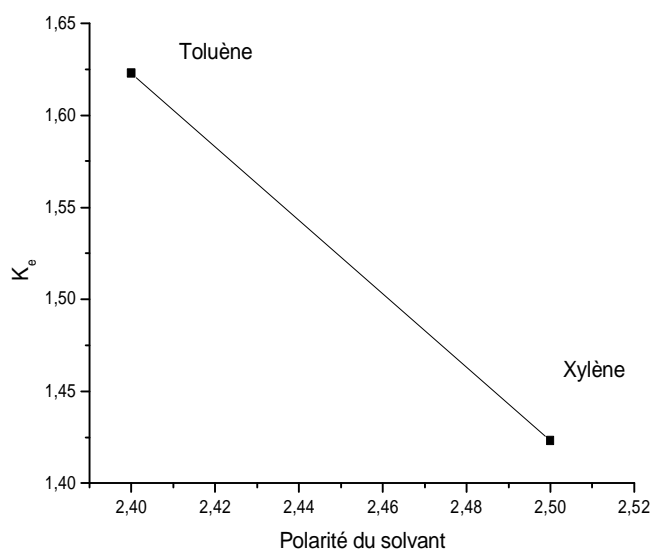


Figure 12: Représentation de K_e de l'azo-composés C6 en fonction de la polarité du solvant apolaire aprotique

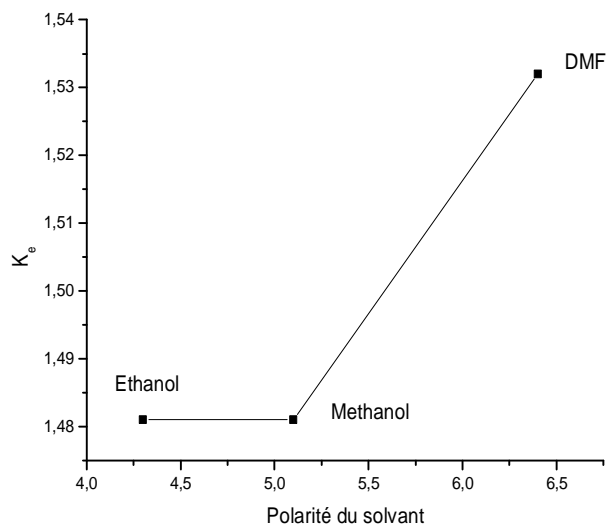


Figure 13: Représentation de K_e de l'azo-composés C6 en fonction de la polarité du solvant polaire protique

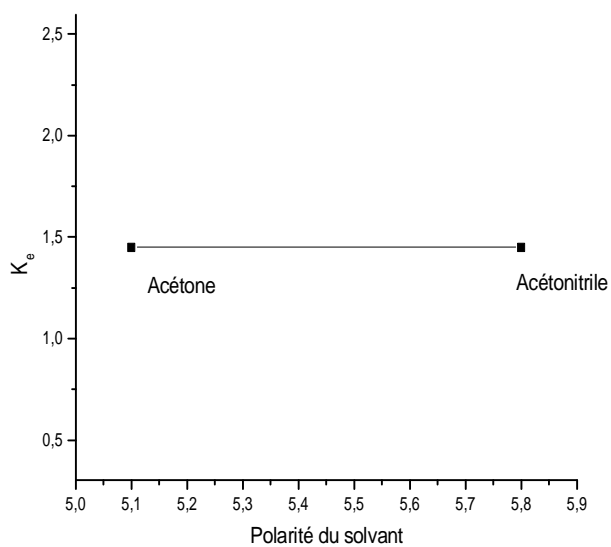


Figure 14: Représentation de K_e de l'azo-composés C6 en fonction de la polarité du solvant polaire aprotique

Dans le composé C4 et à l'exception du DMF, la courbe correspondante montre que la forme quinonehydrazone est d'autant plus favorisée que le solvant est protique polaire :

Méthanol > Ethanol > DMF

avec les solvants aprotique polaire elle est un peu moins favorisée et elle est progressivement croissante.

Acétone > Acétonitrile

Remarque : Ce composé n'est pas soluble dans les solvants apolaires aprotiques (le toluène et le xylène).

Pour le composé C5, on observe une variation progressive croissante de la forme quinonehydrazone quand la polarité du solvant augmente dans les solvants apolaires ou de faible polarité et aprotiques, comme le toluène, l'xylène et l'acétonitrile, soit :

Acétonitrile > Xylène > Toluène

dans les solvants polaire protique on observe une diminution considérable du moins polaire au plus polaire :

Ethanol > Méthanol > DMF

Par contre dans les solvant polaire aprotique il y a une augmentation progressive de la forme quinonehydrazone selon la polarité du solvant soit :

Acétone > Acétonitrile

Dans le dernier composé, on constate une diminution de la forme quinonehydrazone accentuée dans les solvants aprotique, comme suit :

Toluène > Acétone > Acétonitrile > Xylène

Par contre dans les solvants polaire protique la forme quinonehydrazone est progressivement croissante, soit :

DMF > Méthanol > Ethanol

Conclusion :

L'examen des résultats de cette étude solvatochromique a permis de montrer, q'en solution, les azo-composés synthétisés sont bien le siège d'un équilibre chimique entre les deux principales formes azo et quinonehydrazone et que cette dernière structure est quantitativement prédominante dans l'ensembles des solvants considérés par rapport à la forme azo.

L'évaluation de constante d'équilibre K_e , met en évidence que l'abondance de la forme quinone dépend de la nature structurale de l'azo-composé considéré et de la polarité et la nature du solvant utilisé.

QUATRIEME PARTIE :

I / Autre synthèse organique des colorants.

Méthode d'analyse

I.1/ Objectif :

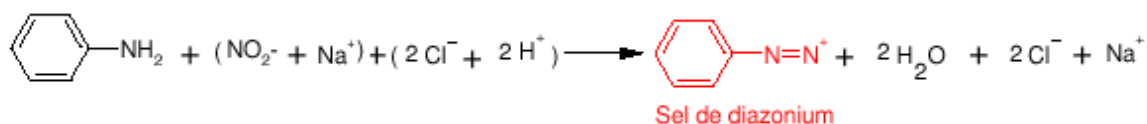
Le but de cette expérience est de synthétiser quelques colorants azoïques, à partir d'une diazotation suivie d'une copulation.

I.2/ Définition :

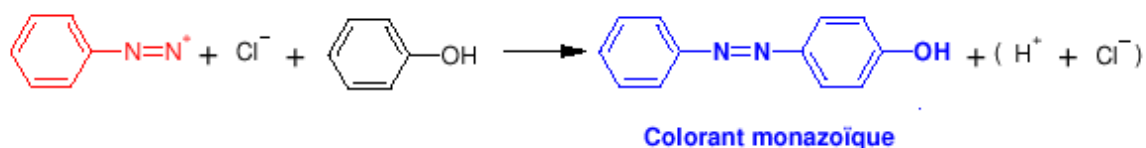
Colorants azoïques dérivent tous à la base de l'aniline. En effet, le groupement dit chromophore est obtenu en par diazotation de l'aniline (amine aromatique en générale).

I.3/ Principe :

La diazotation se produit par action de l'acide nitreux sur l'aniline. L'acide nitreux est un mélange de nitrite de sodium et d'acide chlorhydrique. ($\text{HCl} + \text{NaNO}_2$).



Pour obtenir le chromophore on réalise une réaction de copulation du sel de diazonium avec un phénol ou une amine aromatique substitués.



I.4/ Matériels et réactifs :

I.4.1. Matériels :

I.4.1.1. Pipette de 10 ml, 20 ml.

I.4.1.2. Ballon de 250 ml.

I.4.1.3. Becher de 150 ml.

I.4.1.4. Spatule.

I.4.1.5. Verre de montre.

I.4.1.6. Agitateur magnétique.

I.4.1.7. Système de filtration sous vide.

I.4.1.8. Cristalliseur.

I.4.2. Réactifs :

I.4.2.1. Eau distillée.

I.4.2.2. l'acide salicylique: on dissout 0,02 mole de l'acide salicylique dans 100 ml eau tiède puis on ajoute 16 ml de NaOH à 10 %.

I.4.2.3. Nitrite de sodium NaNO_2 : on dissout 0,02 mole de NaNO_2 dans 8 ml d'eau glacée.

I.4.2.4. NaOH à 10 %.

I.4.2.5. Amines aromatiques : 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique, para toluidine et l'aniline.

I.4.2.6. Acide chlorhydrique concentré (12M).

I.5/ Mode opératoire :

I.5.1. Dans un ballon on dissout 0,02 de l'amine aromatique avec 6 ml de l'acide chlorhydrique et 6 ml d'eau distillée, laisser refroidir le mélange en dessous de 5 °C (on met le ballon dans un bain de glace).

I.5.2. Diazotation :

On verse la solution **4.2.3.** lentement dans le mélange précédant et on laisse agiter pendant une demi heure pour former le sel de diazonium.

I.5.3. Copulation :

On ajoute la solution **4.2.2.** goutte à goutte au sel de diazonium et on laisse réagir pendant une heure sous agitation continue, maintenant la température entre 0 – 5 °C, puis on filtre le précipité sous vide et on lave avec de l'eau glacé laisser sécher à l'air libre jusqu' obtention d'une poudre.

Les produits obtenus sont recristallisés dans l'éthanol / eau distillée (V / 1/2V).

I.6/ Résultats obtenus :

Tableau 1 :

Colorant obtenu	Couleur du précipité	Cristaux	T_f °C
C 7	Jaune	Aiguille jaunâtre	123 – 131
C 8	Crème	Aiguille Transparente	154
C9	Moutarde	Aiguille jaunâtre	>300

Remarque : C7 → Paratoluidine + acide salicylique

C8 → aniline + acide salicylique

C7 → 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique + acide salicylique

II/ Analyse spectroscopique infrarouge.

Les spectres d'IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide sous forme de pastilles dans le KBr avec un spectro-photomètre de type **Shimatzu FTIR 8000 SERIES** à transformé de fourrier. Les vibrations « ν » sont exprimées en cm^{-1} .

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier le groupement fonctionnel, ainsi que certaines bandes caractéristiques [23].

Après avoir consulté les spectres on a remarquer que ce sont des spectres identique et par comparaison du spectre théorique de l'acide salicylique on a confirmé que la réaction n'est pas aboutit à des résultats fiables.

Une bande ν (O-H) alcoolique vers 3200 cm^{-1} , ν (C=O) carboxylique se situe vers 1630 cm^{-1} , ν (C=C) aromatique en a les deux pics qui caractérise cette fonction autour de 1600 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} , ν (C-O) carboxylique vers 1300 cm^{-1} , ν (O-H) carboxylique vers 3000 cm^{-1} .

Tableau 2 :

	O-H Carboxylique	C-O	C=O	C=C	O-H Alcoolique
C7	3024.2	1247.9	1652.9	1610.5 et 1485.1	3230.5
C8	2856.4	1253.6	1656.7	1612.4 et 1485.1	3238.3
C9	3024.2	1247.9	1652.9	1610.5 et 1485.1	3230.5
Acide salicylique	3100	1300	1680	1610 et 1420	3240

III/ ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

CHAPITRE III
DETERMINATION STRUCTURALE
PAR DIFFRACTION RX

III.1/ INTRODUCTION

III.1.1/ Découverte et histoire des rayons X

À la fin du XIX^e siècle, Wilhelm Röntgen, comme de nombreux physiciens de l'époque, se passionne pour les rayons cathodiques qui ont été découverts par Hittorf en 1869 ; ces nouveaux rayons avaient été étudiés par Crookes. À cette époque, tous les physiciens savent reproduire l'expérience de Crookes mais personne n'a eu d'idée d'application de ces rayonnements.

En 1895, Wilhelm Röntgen reproduit l'expérience à de nombreuses reprises en modifiant ses paramètres expérimentaux (types de cibles, tensions différentes, etc.). Le 8 novembre 1895, il parvient à rendre luminescent un écran de platinocyanure de baryum. C'est une intuition que l'on peut qualifier de « géniale » qui va mener Röntgen dans la direction de sa découverte : il décide de faire l'expérience dans l'obscurité en plongeant son tube de Crookes dans un caisson opaque. Le résultat est identique à la situation normale. Röntgen place ensuite différents objets de différentes densités entre l'anode et l'écran fluorescent, et en déduit que le rayonnement traverse la matière d'autant plus facilement que celle-ci est peu dense et peu épaisse. Plus troublant encore, lorsqu'il place des objets métalliques entre le tube et une plaque photographique, il parvient à visualiser l'ombre de l'objet sur le négatif.

III.1.2/ Rayons X en cristallographie

L'analyse des cristaux par diffraction de rayons X est aussi appelée **radiocristallographie**. Ceci permet soit de caractériser des cristaux et de connaître leur structure (on travaille alors en général avec des monocristaux), soit de reconnaître des cristaux déjà caractérisés (on travaille en général avec des poudres poly cristallines).



Pour travailler avec un monocristal, on utilise l'appareil ci-contre :

- Les rayons X sortent par le tube vertical en haut ;
- le cristal au centre de la photo est trop petit pour être vu ; il est fixé à l'extrémité d'une fine aiguille de verre manipulée par la tête goniométrique sur la droite (qui ressemble au mandrin d'une perceuse) et permet selon trois axes successifs (un vertical, un à 45° et un horizontal) de tourner le cristal dans toutes les orientations tout en le maintenant dans le faisceau de rayons X ;
- une caméra vidéo (en noir en haut à gauche) permet de contrôler que le cristal est bien centré ;
- un puits en bas au milieu est tenu par une lame : le puits sert à arrêter les rayons X directs qui n'ont pas interagi avec le cristal ;
- un système de refroidissement (à gauche, tube avec des lettres en rouge) permet de refroidir le cristal ;

- n'est pas visible sur la photo le détecteur de rayons X qui est depuis quelques années une caméra CCD permettant de remplacer à la fois les plaques photos et les compteurs ;
- n'est pas visible aussi la source de rayons X et son monochromateur focaliseur qui est composé d'une multicouche miroir à rayons X ;
- n'est pas visible l'informatique d'acquisition des données expérimentales.

Utilisé en géologie et en métallurgie, c'est aussi un outil de biophysique, très utilisé en biologie pour déterminer la structure des molécules du vivant, notamment en cristallogénèse (c'est l'art de fabriquer des monocristaux avec une molécule pure) ; dans ce cadre, un monocristal de la molécule est mis dans un faisceau de rayons X monochromatiques et la diffraction observée pour différentes position du cristal dans le faisceau de rayons X (manipulé par un goniomètre) permet de déterminer non seulement la structure du cristal, mais aussi et surtout la structure de la molécule. C'est notamment par radiocristallographie que James Watson, Francis Crick et leurs collaborateurs ont pu déterminer la structure hélicoïdale de l'ADN en 1953.

III.1.3/ Etude cristallographique :

Après avoir obtenu les solides chromogènes, on a fait une recristallisation avec un volume de l'éthanol et ½ volumes d'eau distillée, on a obtenu des monocristaux sous formes d'aiguilles.

La collection des données réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel (CCD) au laboratoire LCSIM, UMR-CNRS de l'université de RENNES.

III.1.3.1/ Maille et données cristallographiques

Données cristallographique

Données	valeurs
paramètres de la maille	$a = 4.92690(20) \text{ \AA}$ $b = 11.22700 (40) \text{ \AA}$ $c = 11.56000 (50) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.0000$ $\beta = 90.7898(14)$ $\sigma = 90.0000$
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Volume (\AA^3)	639.373
Z (nombre de motif par maille)	4
Densité calculée (g/cm^3)	1.435
Température ($^{\circ}\text{K}$)	293(2)
Anticathode	Molybdène
Radiation $K\alpha$ du Mo	0.71073
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω -2 θ
Limite en θ ($^{\circ}$)	0.998 à 27.485
Limite de l'enregistrement	$h = -6 \rightarrow 6.$ $k = -14 \rightarrow 14.$ $l = -14 \rightarrow 14.$
Réflexions collectées	1459

III.1.3.2/ Détermination et affinement de la structure :

- La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes du programme SHELXS-97.

- L'affinement des positions atomiques est faite à l'aide d'un programme de moindres carrés SHELXL-97.

-Les données de l'affinement de la structure sont :

Affinement en F^2

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0497$$

$$RW(F^2) = 0.1587$$

$$GOOF(S) = 1.073$$

Paramètres = 91

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1049P)^2 + 0.0766P] \text{ où } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

$$\Delta/\rho_{\max} = 0.455 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

$$\Delta/\rho_{\min} = -0.33 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

III.1.3.3/ Conditions d'enregistrement :

Condition d'enregistrement

Diffractomètre Enraf-Nonius Mach3 Kappa CCD.

Mode de balayage : ϕ .

Correction d'absorption : Aucune.

2836 réflexions mesurées.

1459 réflexions indépendantes.

1039 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

Paramètres de maille à partir de 2836 réflexions.

$$\theta = 2.53 - 27.45^\circ.$$

$$\mu = 0.35 \text{ mm}^{-1}$$

$$T = 293(2) \text{ K}.$$

Parallélépipédiques, incolores.

$$0.1 \times 0.15 \times 0.3 \text{ mm}.$$

$$R_{\text{int}} = 0.0318.$$

III.1.3.4 Tableaux caractéristique du composé

Tableau 2 : Positions atomiques

ATOME	X	Y	Z	U(eq)
O72	0.8369(3)	0.13790(12)	0.44944(11)	0.0534(4)
H72	0.9606	0.0908	0.4376	/
O71	0.7700(3)	0.01671(11)	0.59898(11)	0.0500(4)
O2	0.3989(3)	0.07060(14)	0.75009(12)	0.0630(5)
C1	0.5049(3)	0.19272(15)	0.58369(15)	0.0406(4)
C7	0.7138(3)	0.10880(15)	0.54530(15)	0.0407(4)
C6	0.4514(4)	0.29655(18)	0.52135(18)	0.0508(5)
H6	0.5476	0.3123	0.4544	/
C2	0.3602(3)	0.16912(17)	0.68453(16)	0.0461(5)
C3	0.1624(4)	0.2508(2)	0.72008(18)	0.0570(6)
H3	0.0637	0.2359	0.7865	/
C5	0.2575(4)	0.37632(18)	0.5578(2)	0.0600(6)
H5	0.2233	0.4456	0.516	/
C4	0.1139(4)	0.35213(19)	0.6576(2)	0.0598(6)
H4	0.0172	0.4057	0.6823	/
H2	0.5491	0.4754	0.7166	/

Tableau 3: Facteurs d'agitation thermique anisotropes

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O72	0.0527(8)	0.0527(8)	0.0553(9)	0.0097(6)	0.0206(6)	0.0119(6)
O71	0.0506(7)	0.0474(8)	0.0525(8)	0.0045(6)	0.0151(6)	0.0093(5)
O2	0.0715(10)	0.0640(10)	0.0541(9)	0.0091(7)	0.0219(7)	0.0126(7)
C1	0.0365(8)	0.0425(10)	0.0429(9)	-0.0061(7)	0.0034(6)	0.0013(6)
C7	0.0381(8)	0.0420(10)	0.0420(9)	-0.0012(7)	0.0057(6)	-0.0008(6)
C6	0.0470(10)	0.0490(11)	0.0566(12)	0.0022(8)	0.0033(8)	0.0037(7)
C2	0.0454(10)	0.0481(10)	0.0449(10)	-0.0078(8)	0.0046(7)	0.0030(7)
C3	0.0508(10)	0.0677(14)	0.0527(11)	-0.0159(10)	0.0105(8)	0.0092(9)
C5	0.0568(12)	0.0470(11)	0.0760(15)	-0.0005(10)	-0.0025(10)	0.0107(9)
C4	0.0486(10)	0.0563(12)	0.0744(15)	-0.0212(10)	-0.0014(9)	0.0138(9)

Tableau 4 : Les liaisons interatomiques

Atome1	Atome2	liaison
O72	C7	1.312(2)
O71	C7	1.2355(2)
O2	C2	1.353(2)
C1	C6	1.394(3)
C1	C2	1.400(3)
C1	C7	1.468(2)
C6	C5	1.380(3)
C2	C3	1.404(3)
C3	C4	1.367(3)
C5	C4	1.388(8)
O72	H72	1.010 (4)
C6	H6	0.93
C3	H3	0.93
C5	H5	0.93
C4	H4	0.93
O2	H2	0.99

Tableau 5 : Les angles de liaisons

Atome1	Atome2	Atome3	Angle
C6	C1	C2	119.60(16)
C6	C1	C7	120.57(16)
C2	C1	C7	119.82(16)
O71	C7	O72	121.97(15)
O71	C7	C1	122.58(15)
O72	C7	C1	115.44(15)
C5	C6	C1	120.76(19)
O2	C2	C1	123.48(16)
O2	C2	C3	117.59(18)
C1	C2	C3	118.93(18)
C4	C3	C2	120.40(19)
C6	C5	C4	119.3(2)
C3	C4	C5	120.96(18)
H3	C3	C2	119.83
C3	C4	H4	119.53
H4	C4	C5	119.50
H5	C5	C6	120.37
C5	C6	H6	119.58
C7	O72	H72	109.50
C2	O2	H2	107.61

Tableau 6 : Les liaisons hydrogènes

D ^{3/4} H...A			D ^{3/4} H	H...A	D...A	D ^{3/4} H...A
O(72)	H(72)	O(71)	0.82	1.84	2.666(2)	176
C(6)	H(6)	O(2)	0.93	2.716	2.741(2)	100
C(4)	H(4)	O(2)	0.93	2.702	3.686	175
C(3)	H(3)	O(72)	0.93	2.559	3.358	128
O(2)	H(2)	O(71)	0.99	1.755	2.263	143

III.1.3.5/ Description de la structure :

a- Les trois composés synthétisés (C7,C8et C9) sont identiques et de formule brute C₇H₆O₃ qui est la même que celle du produit de départ (*l'acide salicylique*) .

Ce composé fera l'objet de cette étude.

L'unité asymétrique montre la planéité de la molécule (**Figure I**).

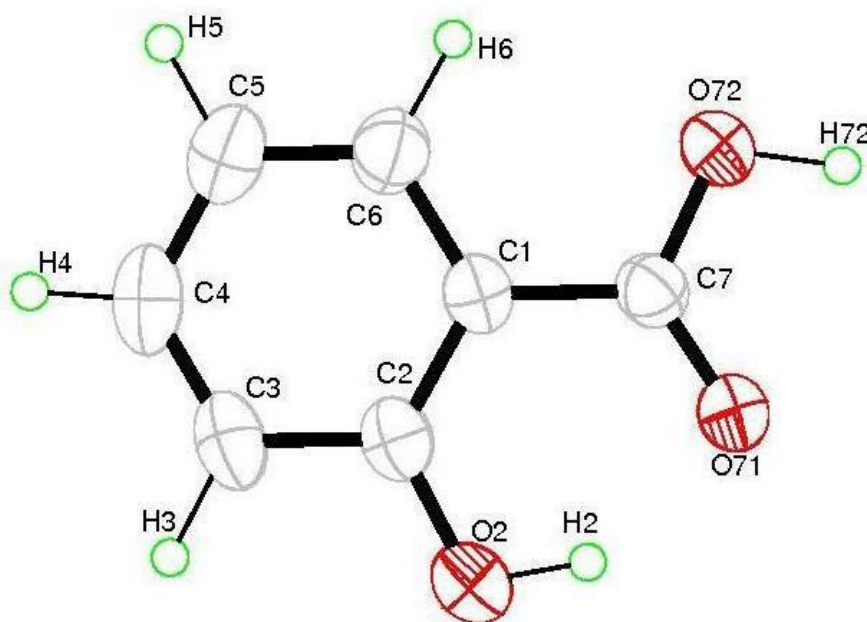


Figure I : Unité Asymétrique

b- Des liaisons hydrogènes inter et intra moléculaires observé dans notre structure

Les liaisons intermoléculaires sont observées autour de l'atome H72 de type O-H...O et de type C-H...O autour de H6 et H3.

La seule liaison intramoléculaire est présente avec l'atome H2, l'atome d'oxygène O71 est l'atome accepteur de cette liaison.

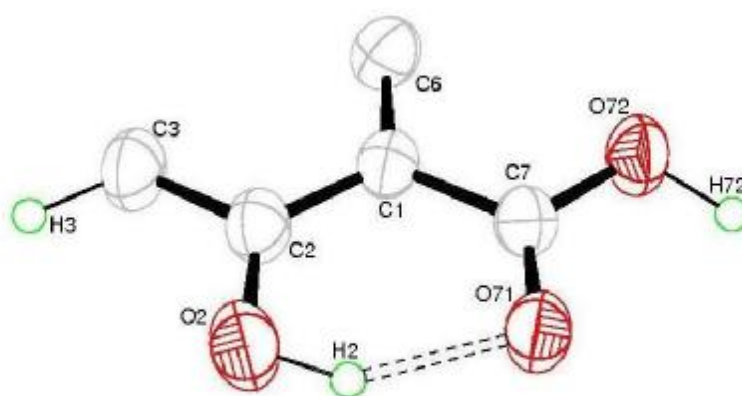


Figure II-a : liaison hydrogène intramoléculaire

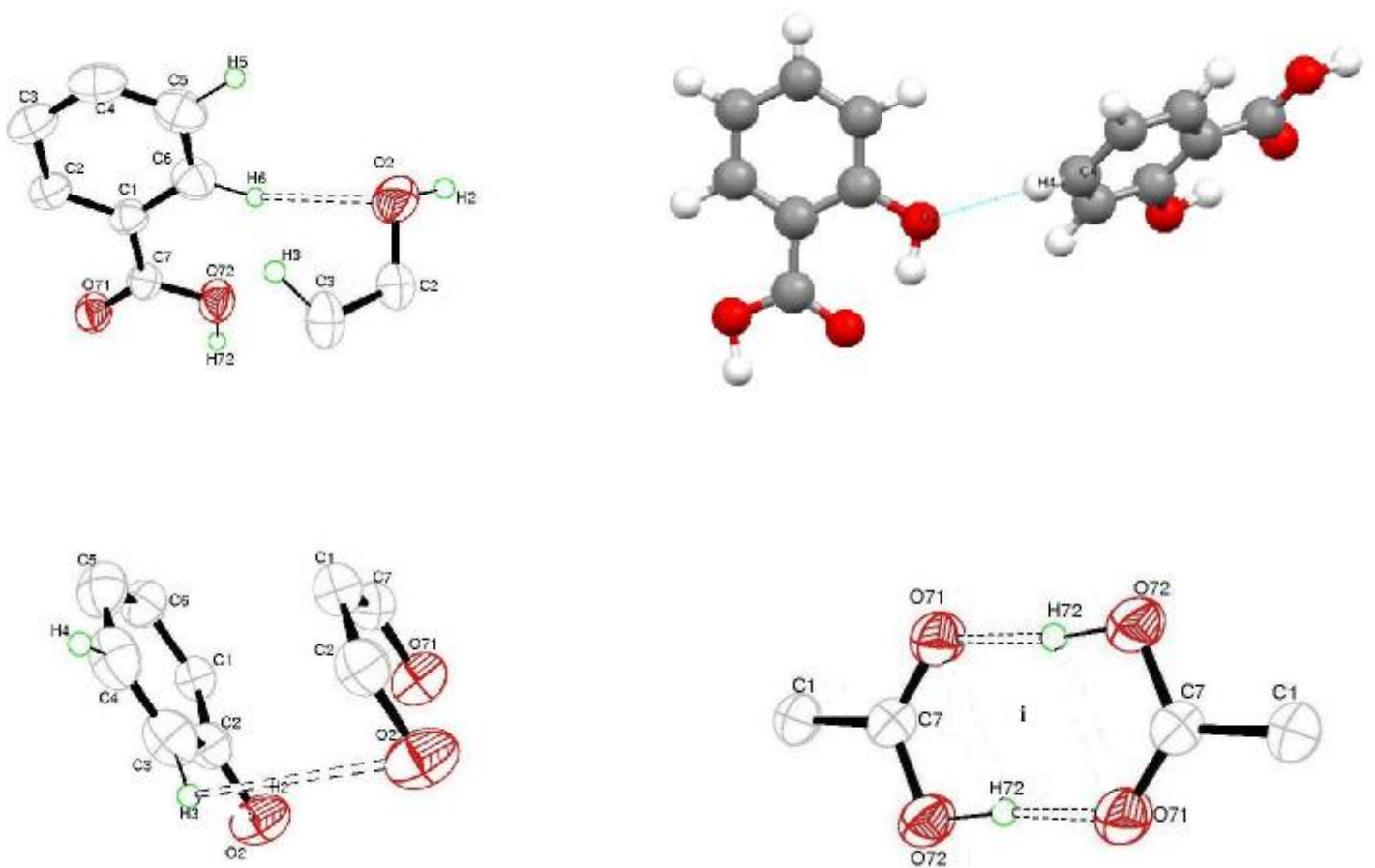


Figure II-b : liaison hydrogène intermoléculaire

Un centre de symétrie est observé entre deux molécules inversés, les molécules forment un grillage d'entités, chaque quatre entités croisées forment entre elles un angle de 57.93° .

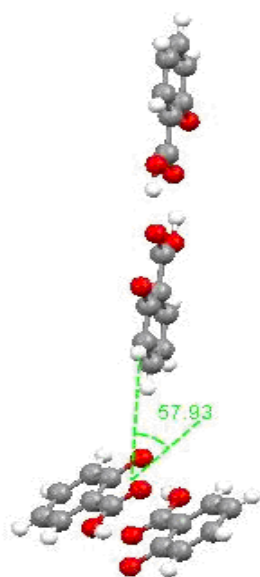


Figure III : Angle entre les entités croisées

Les molécules sont parallèles deux à deux et s'alternent suivant les trois directions de l'espace. Les liaisons C-H...O assure la cohésion entre les molécules.

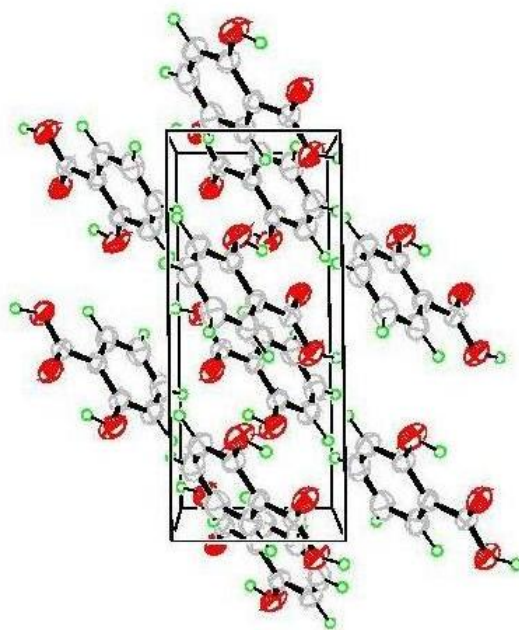


Figure IV: Maille vu perpendiculaire (010)

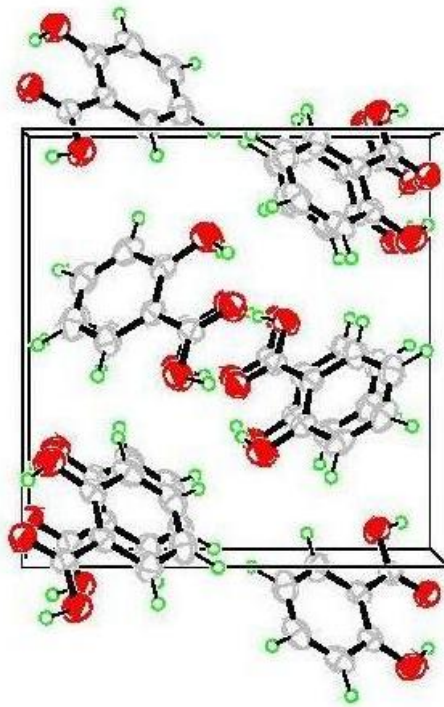


Figure V: Maille vu perpendiculaire (001)

Conclusion :

D'après les analyses de synthèses effectuées sur les composés synthétisés on peut confirmer malheureusement que les trois composés sont identiques et c'est le produit de départ de copulation « L'acide salicylique ».

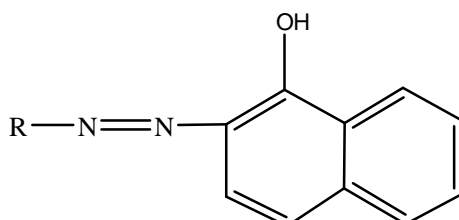
BIBLIOGRAPHIE

- [1] Society of Dyers and Colourists, Perkin House, 82 Grattan Road, Bradford BD1 2JB, England.
- [2] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Colorant>.
- [3] BELGAUD J –Les colorants industriels. Encyclopédie medico-chirurgicale Pathologie du travail Intoxication Maladies par agents physiques 16082 A 10 Paris: Edition techniques; 1987: p. 5
- [4] DEVOS SA , VAN DER VALK PG-The risk of active sensitization to PPD *Contact Dermatis.*, 2001 :44 (5) ;; 273-75.
- [5] SEIDENARI S, MANTOVANI L, MANZINI BM, PINNATI- Cross sensitizations between azo dyes and para amino compound A Study of 236 azo-dyes-sensitive subjects. *Contact dermatis* 1997.36(2): 91, 96.
- [6] Pons-Guraud A- Aspect cliniques de l'allergie aux colorants des textiles In: groupe d'études et recherches en dermato-allergologie (GERDA)- Progrès en dermeto-allergologie Lyon, 1999, Tome 5, Montrouge: Jhon libbey Eurotext: 1999: 151-61, p 308.
- [7] FAUSSEREAU J- Guide de dermeto-allrgologie professionnelle paris : Masson ; 1991, p 464.
- [8] GEER J-leather and shoes. In Kanerva L (ed), Elsener P (ed).Wahlberg JE (ed), Mmaibach HI (ed). Hdbook of OccupationalDermatology heidelberg: Springer-Verlag; 2000: 637-43, p 1300.
- [9] LEJEUNE X- Définition classification, mode d'utilisation des matières colorants. Bâle : Ciba Geigy 1989 ; p 31.
- [10] Le POITTEVIN JP, LE COZ C-Chimie des colorants vestimentaires In : Groupe d'études et de recherche en dermeto-allergologie (GERDA)-Progrès en dermato-allergologie Lyon 1999. Tome 5. Montrouge : JhonLibey Eurotext 1999 ; 133-1425-, p 308.
- [11] HATCH KL-Textile dyes as contact allergens *Curr ProblDermato* 2003; 31: 139-55
- [12] Colour index international Pigments and solvent dyes. West Yorkshire: The Society of Dyes and Colourists; 1997; p 429.
- [13] CAVELIER C, FAUSSEREAU J, TOMB R-Allergie de contact et colorants. Note documentaire ND 1686. Coh Notes Doc-Hyg Séc Trav, 132 ; 3^e trimestre 1988 ; 421-45 ; 133 ; 4^e trimetre 1988 ; 615-47.
- [14] FERMAT P, YEBOU-KOUAME Y-Textiles et colorants classification aspect médico-légaux, In : Groupe d'études et de recherches en dermato-allergologie (GERDA) –Progrès en dermato-allergologie.Lyon, 1999.Tome 5. Montrouge : Jhon Libbey Eurotext ; 1999 ; 163-83, p 308.
- [15] SEDENARI S, GUSTI F, MASSONE F, MONTOVANI L- sensitization to disperse dyes in a patch test population over a five –year period *Am J Contact Dermat* 2002; 13(3): 101-07.
- [16] G.Champetier et H.Rabaté, « Chimie Des Peintures Vernis Et Pigments » Paris, ed Dunaud, tome II, 1955, pp 456-476.
- [17] DUPUIS.G, Cours de chimie Organique - Lycée Faidherbe de Lille, Février 2005.
- [18] Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry (Longman).

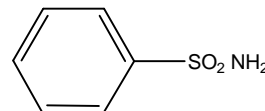
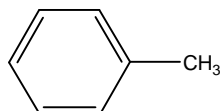
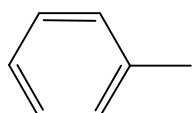
- [19] EDWIN H. LAND, "Color Vision and the Natural Image: Part I", Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 45, No. 1, p. 115-129, Janvier 1959.
- [20] EDWIN H. LAND, "Color Vision and the Natural Image: Part II", Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 45, No. 4, p. 636-644, Avril 1959
- [21] [AR021097] P88-89
- [22] <http://de.wikipedia.org/wiki/Solvatochromie>
- [23] SOCRATES. G "Infrared characteristic group frequency". 1980.ed, Wiley Interscience.
- [24] J.Albert, A.Gonzales, Granell, R. Moragaz, X. Solans and M.F. Bardia, *J. Chem.Soc, Dalton Trans, 1998, p.178.*
- [25] COX R.A and BUNCEL E, "The chemistry of the hydrazo, Azo and Azoxy Group", In: Patai S. Ed, John Wiley and Sons, New York, 1975, p.838.
- [26] BRENON. F-AUDAT, RAFFLEGEAU.F at PREVOTEAU.D, "Chimie Inorganique et Générale: TP Commentés", 2ndEd, Dunod, Paris, 1999, pp.139-134.
- [27] BURFIELD.D.R, K.H.LEE, and R.H. Sm, hrers, *J.Org.Chem*, 1977, 42, 3060.
- [28] D.D. Perrin and W.L.F.Armarego, "purification of laboratory chemicals", 3rd ed, Pergamo, Oxford, 1988.
- [29] TREMILLON.B, "La chimie en solvants non aqueux", PUF, 1971, p.102.
- [30] SHAWALI A.S, HARB N.M.S and BDAHDAH K.O, *J.HETEROCYCL.Chem*, 22, 1985, 1397.
- [31] Traven V.F, TSYKANGOVA A.M. and STEPANOV B.L, *Zh.Org. Khim*, 21, 1985, 1539.[Chem.Abstr.1985, 103, 143344w].
- [32] A. HANTZSCH, *Chem. Ber*, 1922, 55, 953.
- [33] O.Ddimorth, *Ann.Chem.*, 1913,399,91.
- [34] K.H. Meyer, *Chem.Ber.*, 1914,47,826.
- [35] Cox R.A.and Buncel E., "The chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups".
- [36] A. Lycka, *Dyes and Pigments*, 1999, 43, (1), 27.
- [37] G.D Christian, "Analytical Chemistry", 1980, 3rd.Ed., Wiley, New York, 411.
- [38] L.C. Abbott, P.M. Faul, L.Jansen, J.R.Smith and J.N. Moore, *Dyes and Pigments*, 2001, 48, (1), 49.

RESUME

Le contenu de ce mémoire, intitulé « *analyse, synthèse et étude solvatochromique de composés tinctoriaux* », traite de la synthèse d'azo-composés et de leurs dérivés générés au moyen de la réaction de diazotation d'arylamines primaires suivie d'une copulation sur le β -naphthol conduisant à l'obtention de composés chromogènes de type :



Où R est :



Leur introduction à faible concentration dans un mélange réactionnel, induit un changement de leur coloration qui permet d'indiquer la fin de la réaction.

Ces composés sont le siège d'un équilibre chimique entre deux formes tautomères **azo** et **quinonehydrazone** dont les proportions sont relativement quantifiées et évaluées par une étude solvatochromique.

La constante d'équilibre K_e , à 25°C, dans le cas de l'acétone, acétonitrile, diméthyl formamide, éthanol, méthanol, toluène et le xylène a été calculée et discutée.

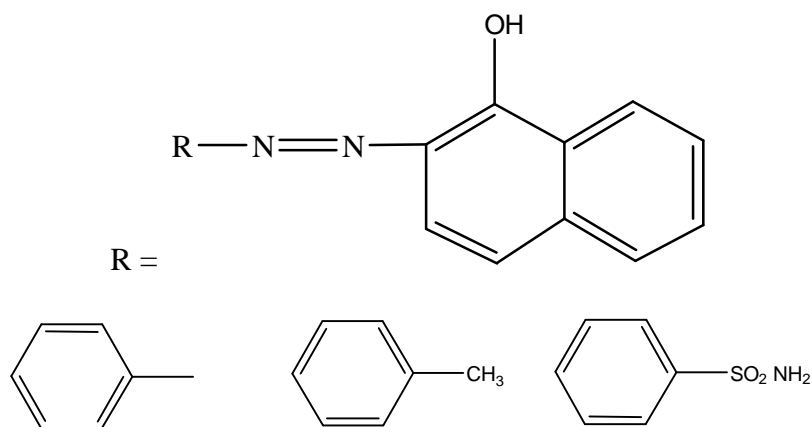
Les variations des valeurs de cette dernière en fonction de la polarité du solvant utilisé, sont illustrées par des courbes correspondantes qui ont montrés que la forme **quinonehydrazone** est souvent prépondérante par rapport à la forme **azo**.

Une détermination structurale par DRX d'un composé cristallisé a été réalisée et interprétée.

Mots clés: *diazotization, copulation, chromogene, solvatochromie, polarité.*

Abstract

Synthesis of azo-compounds according to diazotization reaction of primary arylamines followed by a copulation with β -naphthol, leads to the obtaining chromogen compounds of the following model:



Their introduction with weak concentration in a reactionary mixture, indices a change in their colour; this indicates the end of reaction.

These compounds are the seat of chemical equilibriums between two tautomers forms azo and quinonehydrazone with proportions are relatively quantified and evaluated by a solvatochromic study.

The equilibrium constant K_e , to $25^\circ C$, in the case of acetone, acetonitrile, dimethylformamide, ethanol, toluene and xylene has been calculated.

Variations of values of this latter, in function of the solvent polarity used, are illustrated by the corresponding curves which have shown that the form quinonehydrazone is greater in comparison with the azo form.

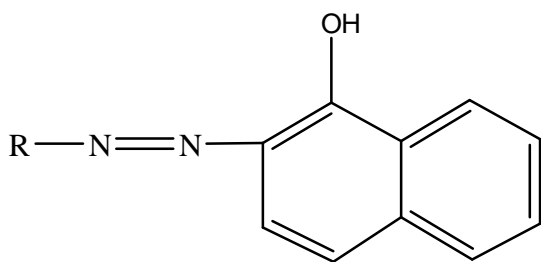
A confirmation of the precedent experiment has been illustrated by the infra red spectrum.

An analytical X-Ray study of one compound was exposed.

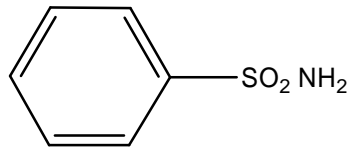
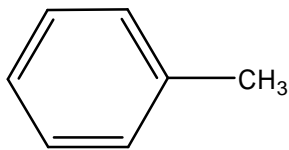
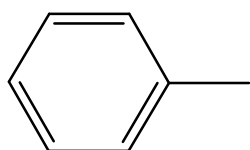
Key word: *diazotization, copulation, chromogen, solvatochromism, polarity.*

ملخص

يتناول هذا البحث طريقة تركيب المركبات أزوعن طريق تفاعل "الديأزة" متبوع بالتزواج على 2-نافطول، حيث نتحصل على مركبات ذات صفة صبغية على الشكل:



حيث الجذر R :

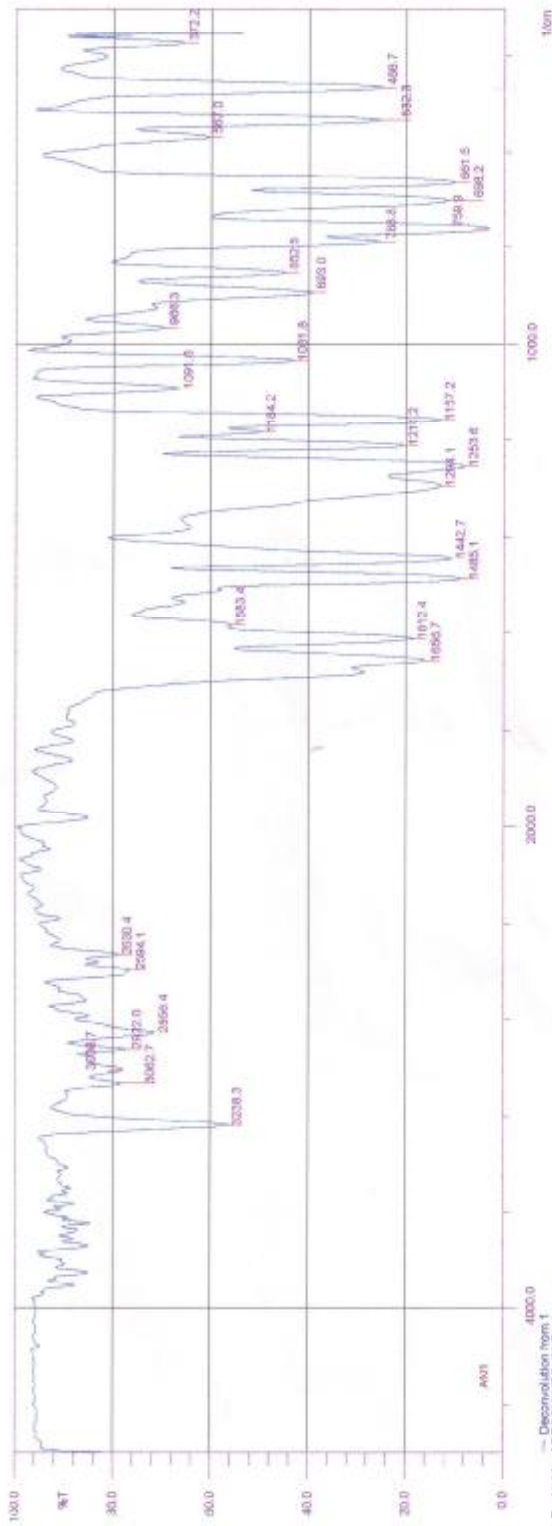


--تواجدهم بتراكيز جد منخفضة في مزيج تفاعلي، يؤدي إلى تغير في اللون وهذا يستلزم نهاية التفاعل.

-هذه المركبات تخضع الى توازن كيميائي بين شكلي "أزو" و "كينونهدرازون" بواسطة امتصاص الأشعة في المجال البنفسجي - المرئي بدلالة قطبية المذيب المستعمل حيث قمنا بتقييم ثابتة التوازن لكل مركب مع التمثيل البياني المناسب، واستنتجنا أن الشكل "كينونهدرازون" هو الغالب، مع التأكد بالتحليل عن طريق الأشعة تحت الحمراء.

الكلمات المفتاحية: القطبية - الأزوملونات- الأزوناقتول فوق البنفسجي-المرئي- الأشعة السينية

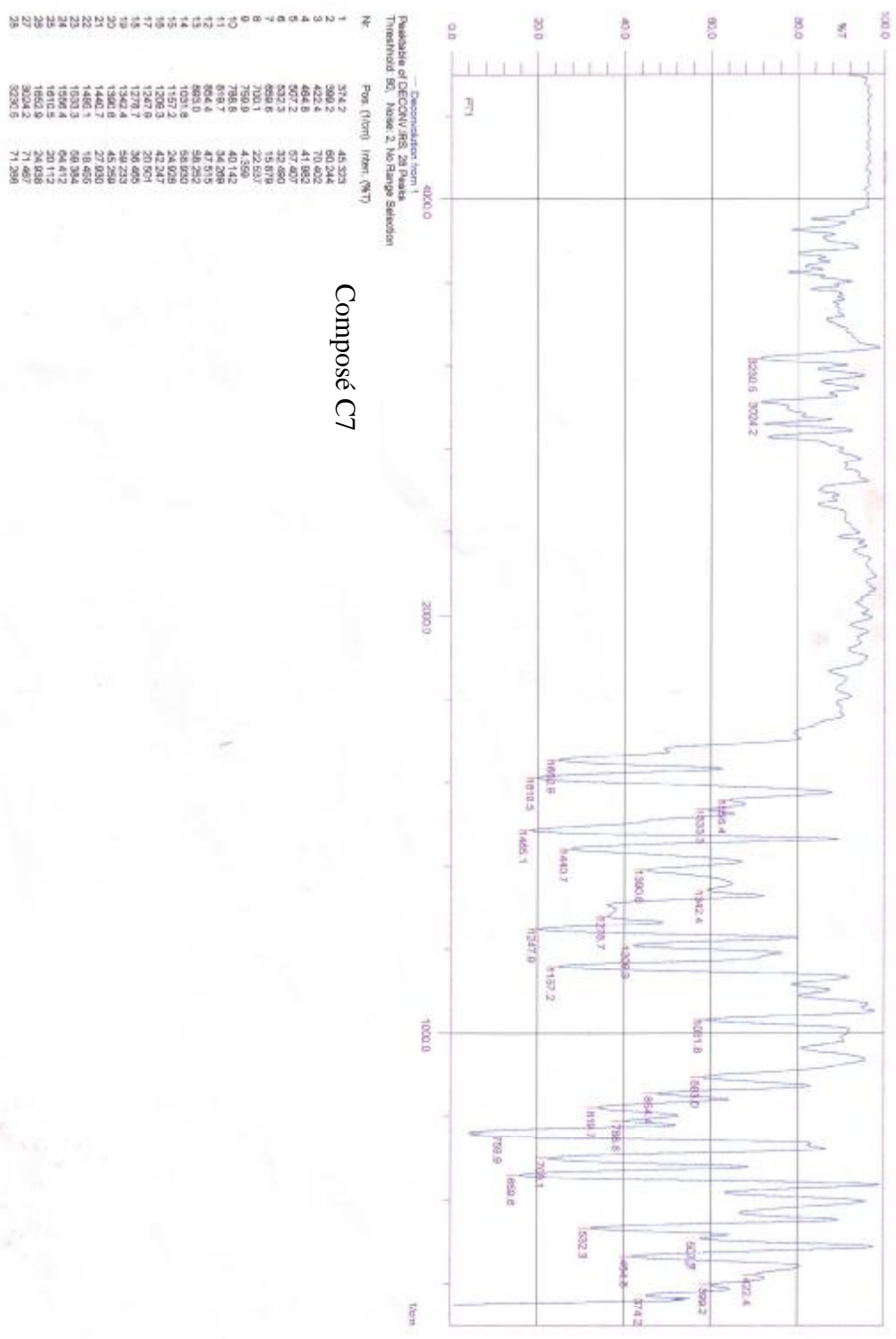
ANNEXE



Decomposition from 1
 Peaklist of DECRY (32, 30) Peaks
 Threshold: 60, Noise: 5, No Range Selection

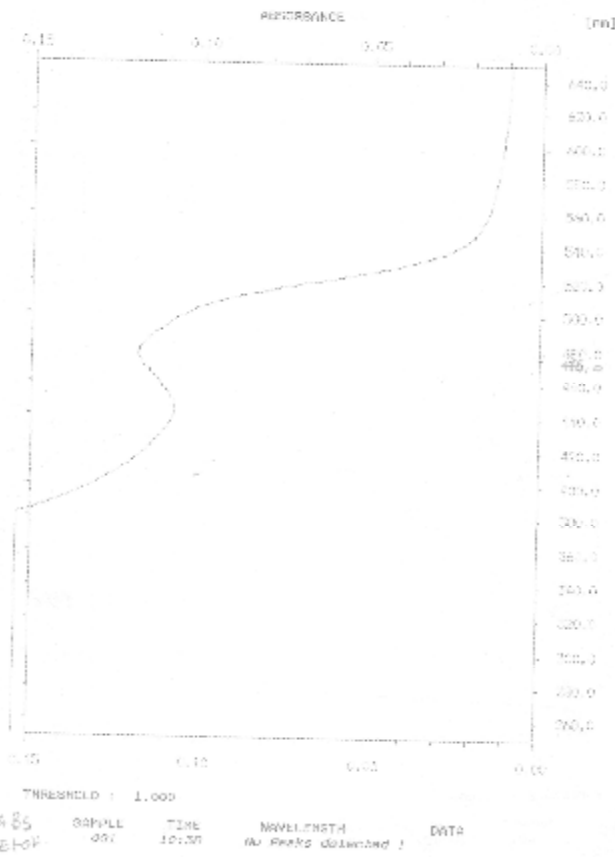
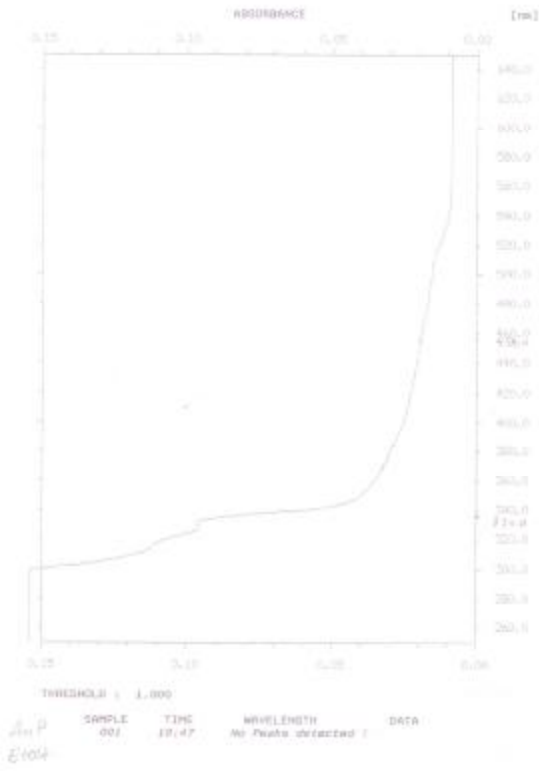
No	Pos. (1/cm)	Inten. (A.U)
1	372.2	65.643
2	485.7	24.859
3	532.3	25.259
4	597.5	0.000
5	691.5	0.000
6	698.2	11.578
7	759.9	3.050
8	788.8	25.045
9	852.5	44.970
10	895.0	38.382
11	959.1	15.911
12	1057.8	45.207
13	1091.6	66.578
14	1157.2	12.960
15	1184.2	46.703
16	1211.2	20.473
17	1263.6	8.112
18	1274.1	2.041
19	1442.7	40.791
20	1485.1	8.544
21	1583.4	56.650
22	1612.4	18.625
23	1656.7	16.302
24	2930.4	79.028
25	2970.5	11.925
26	2989.4	71.428
27	3022.0	77.050
28	3066.7	79.042
29	3092.7	79.355
30	3238.3	66.465

Composé C8

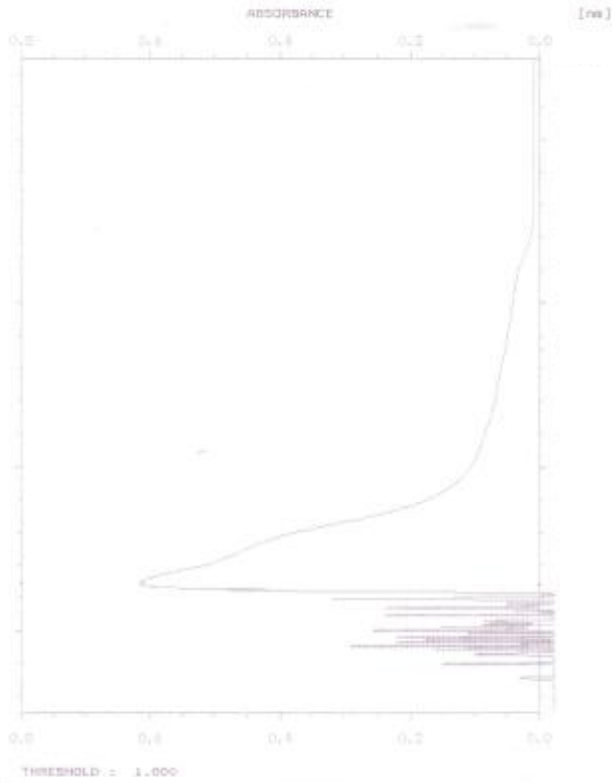


Composé C7

**Les composés C4, C5 et C6 dans
l'éthanol à 10⁻⁵ ml**

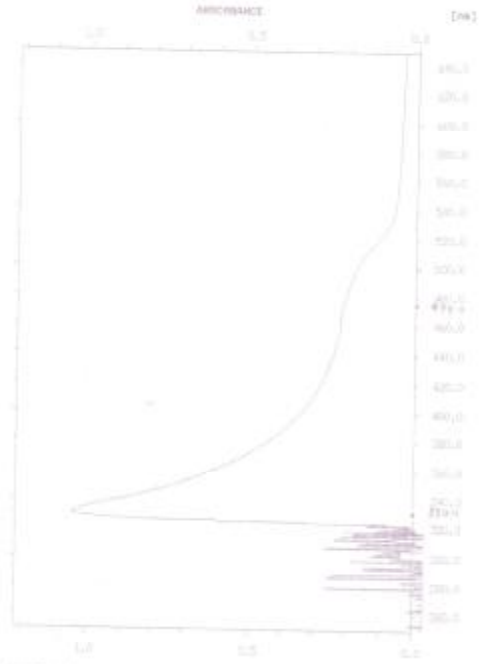


Les composés C4, C5 et C6 dans l'acétone à 10^{-5} ml



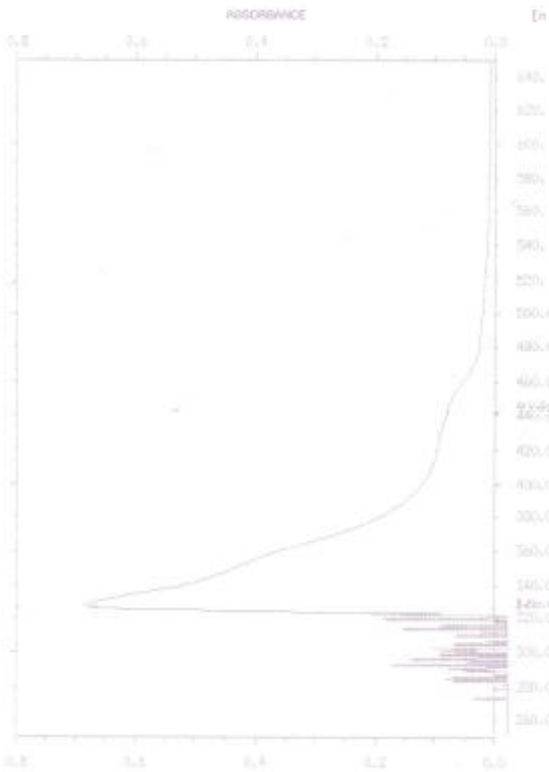
Pr
Acétone

SAMPLE	TIME	WAVELENGTH	DATA
001	10:14	No Peaks detected !	



As
Acétone

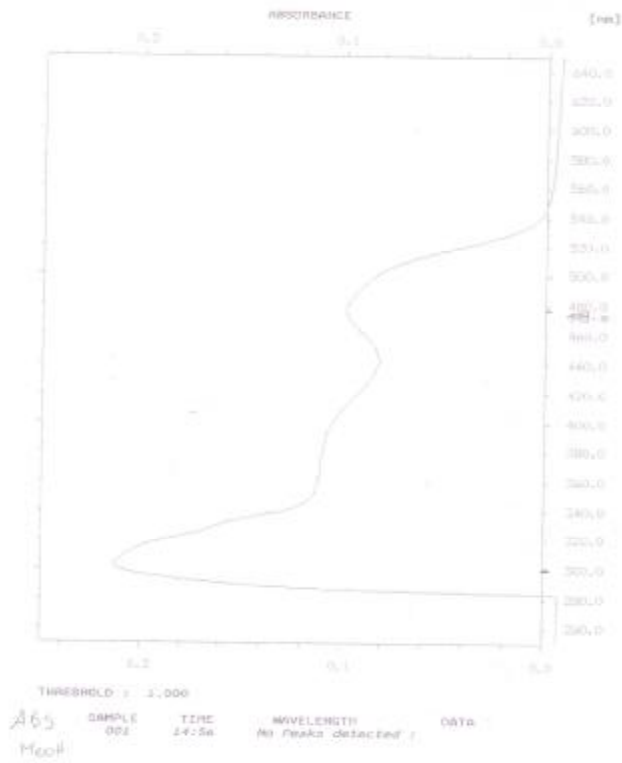
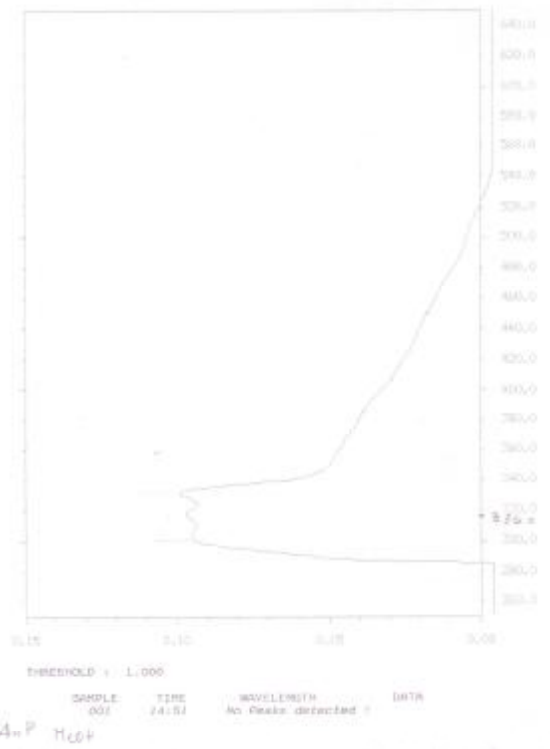
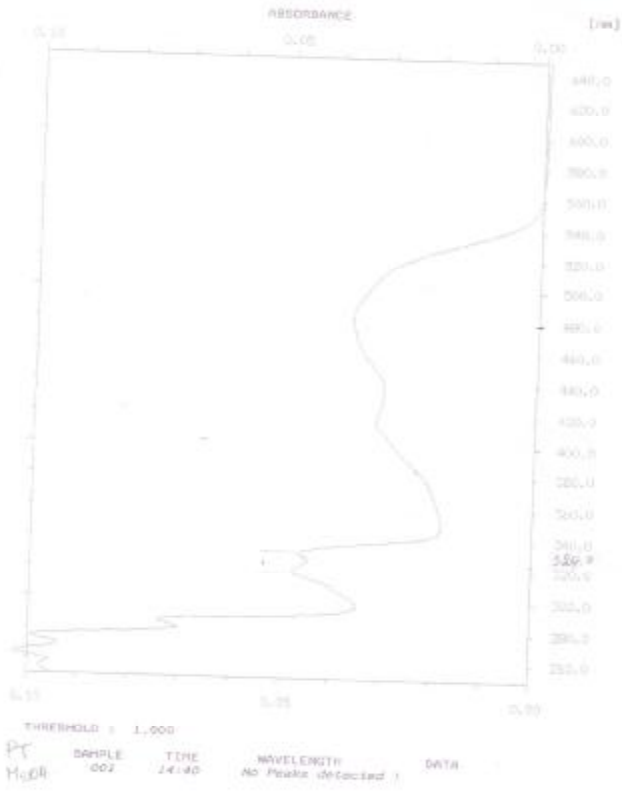
SAMPLE	TIME	WAVELENGTH	DATA
001	10:22	329.2 nm (MAX)	1.045 A



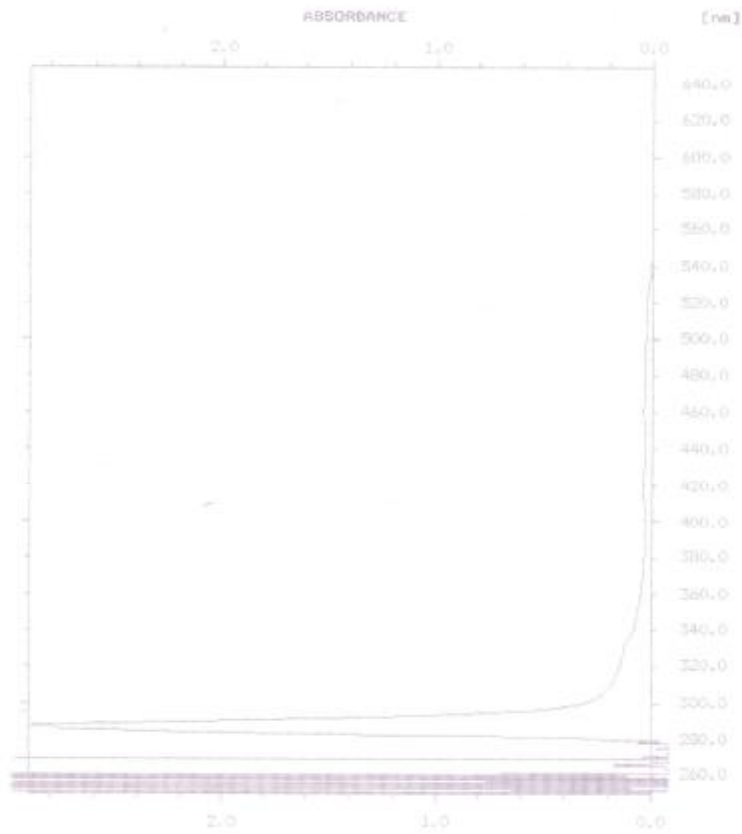
AsP
Acétone

SAMPLE	TIME	WAVELENGTH	DATA
002	10:17	No Peaks detected !	

Les composés C4, C5 et C6 dans le méthanol à 10^{-5} ml



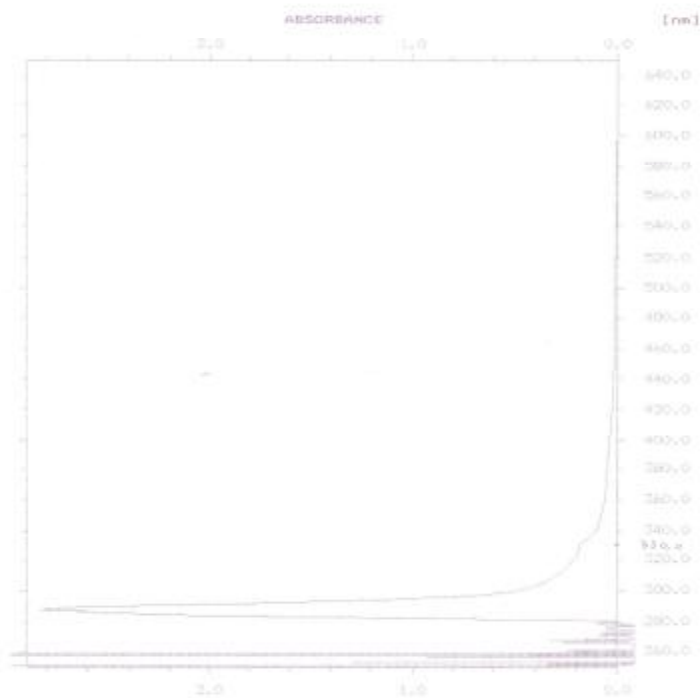
Les composés C5et C6 dans le toluène à 10^{-5} ml



THRESHOLD : 1.000

PT
Toluene

SAMPLE	TIME	WAVELENGTH	DATA
001	13:02	286.8 nm (MAX)	2.886 A
		269.4 nm (MIN)	-1.442 A
		268.0 nm (MAX)	6.000 A
		266.8 nm (MIN)	-0.826 A
		259.4 nm (MAX)	6.000 A
		259.2 nm (MIN)	0.116 A

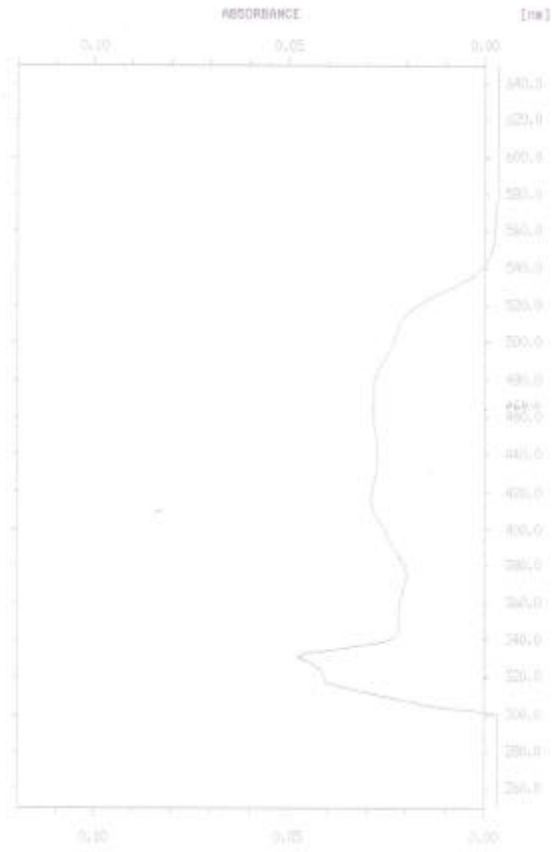


THRESHOLD : 1.000

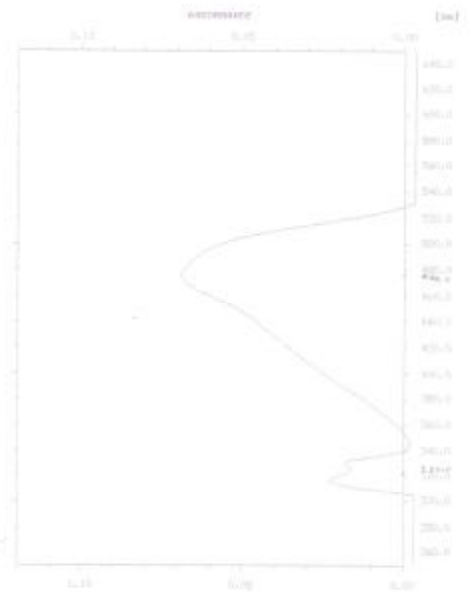
ANP
Toluene

SAMPLE	TIME	WAVELENGTH	DATA
002	13:05	284.8 nm (MAX)	2.824 A

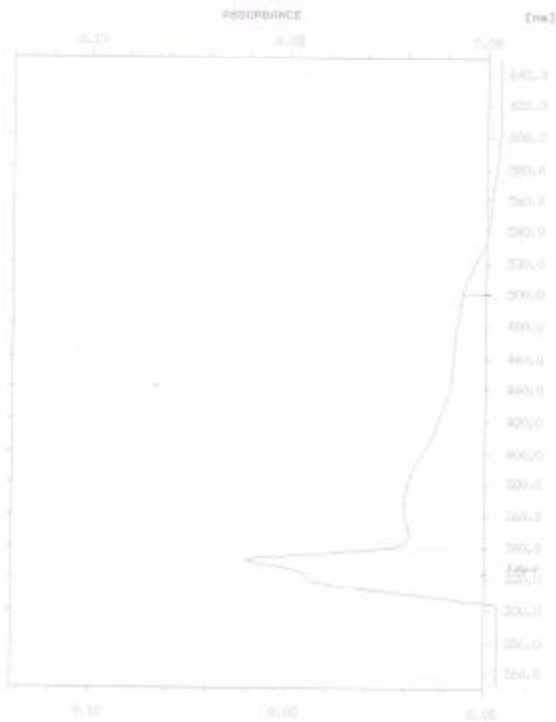
Les composés C4, C5 et C6 dans l'acétonitrile à 10⁻⁵ ml



THRESHOLD = 1.000
 001 13:16 No Peaks detected !

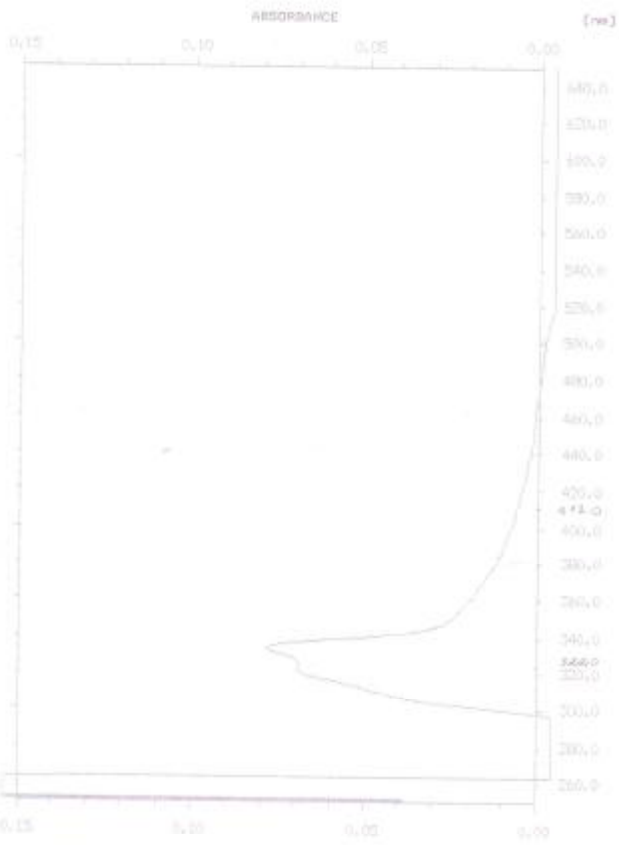


THRESHOLD = 1.000
 002 13:20 No Peaks detected !



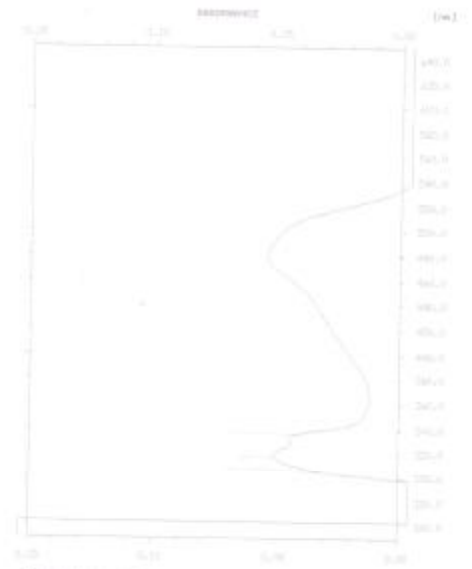
THRESHOLD = 1.000
 002 13:18 No Peaks detected !

Les composés C4, C5 et C6 dans le DMF à 10^{-5} ml



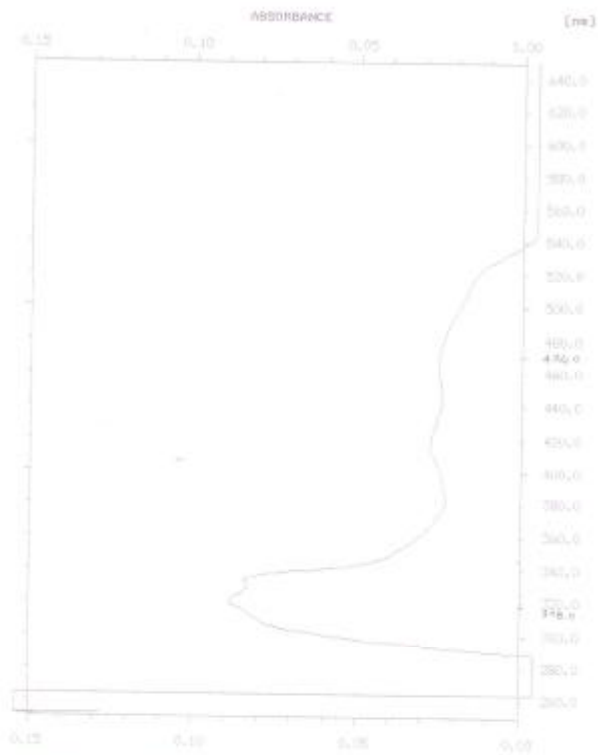
THRESHOLD : 1.000
 AnP
 DMF

SAMPLE	TIME	WAVELENGTH	DATA
002	15:27	267.6 nm (MIN)	-1.739 A



THRESHOLD : 1.000
 ABS
 DMF

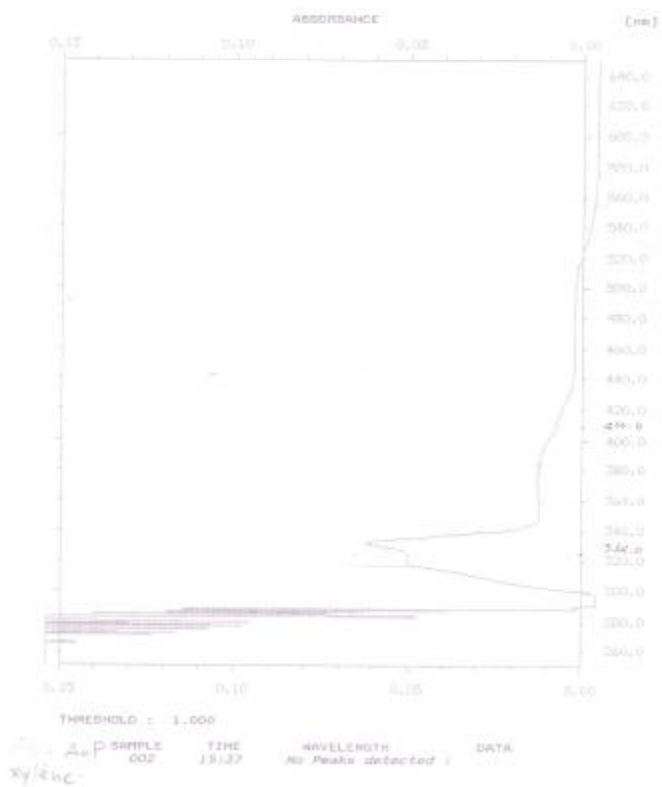
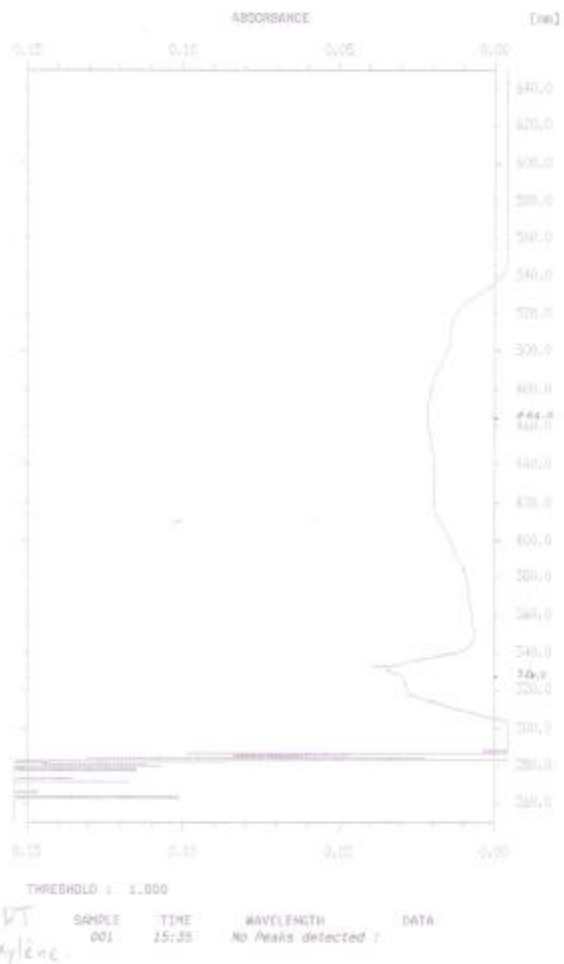
SAMPLE	TIME	WAVELENGTH	DATA
003	15:29	267.4 nm (MIN)	-1.074 A

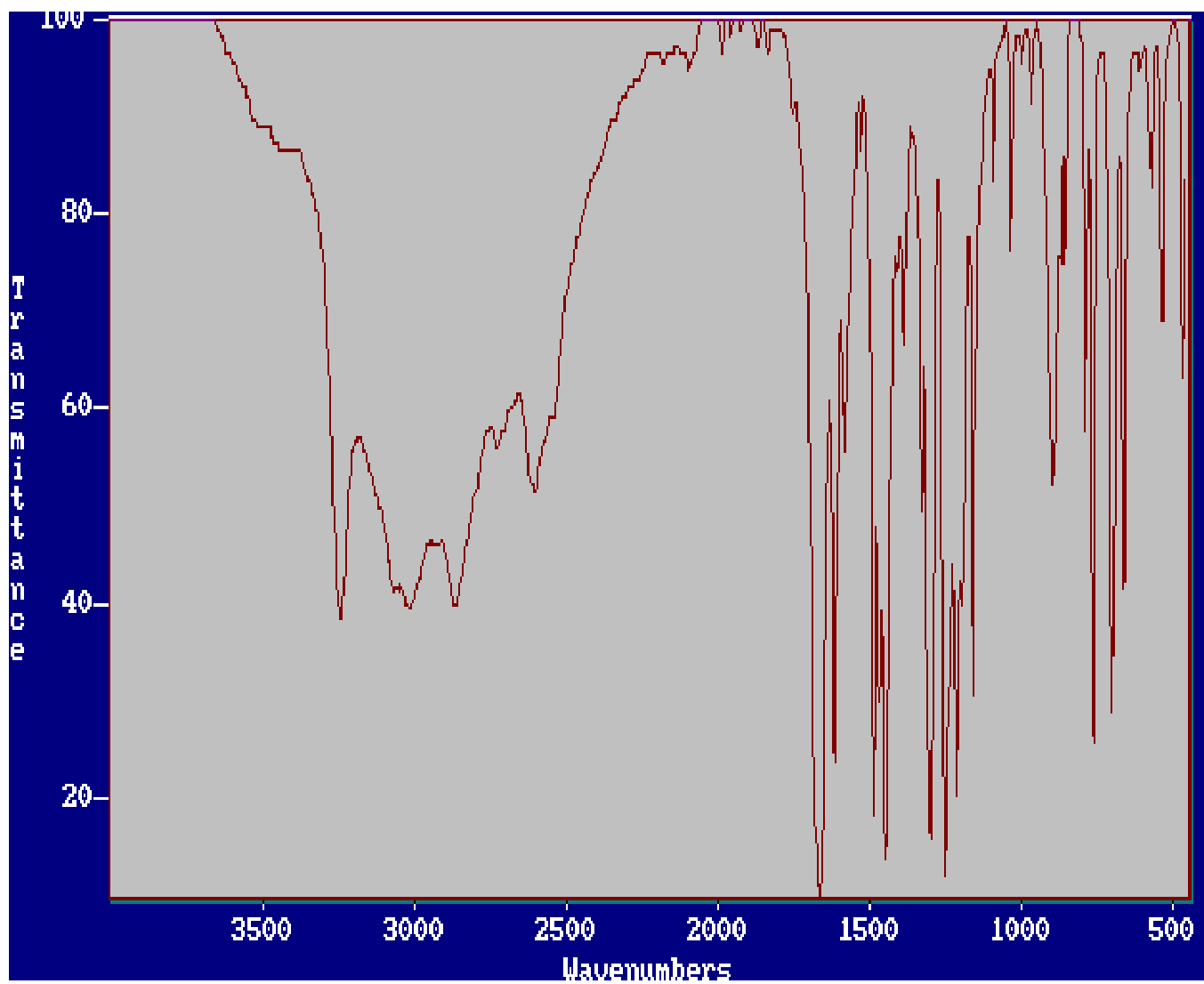


THRESHOLD : 1.000
 PT
 DMF

SAMPLE	TIME	WAVELENGTH	DATA
001	15:25	267.6 nm (MIN)	-1.429 A

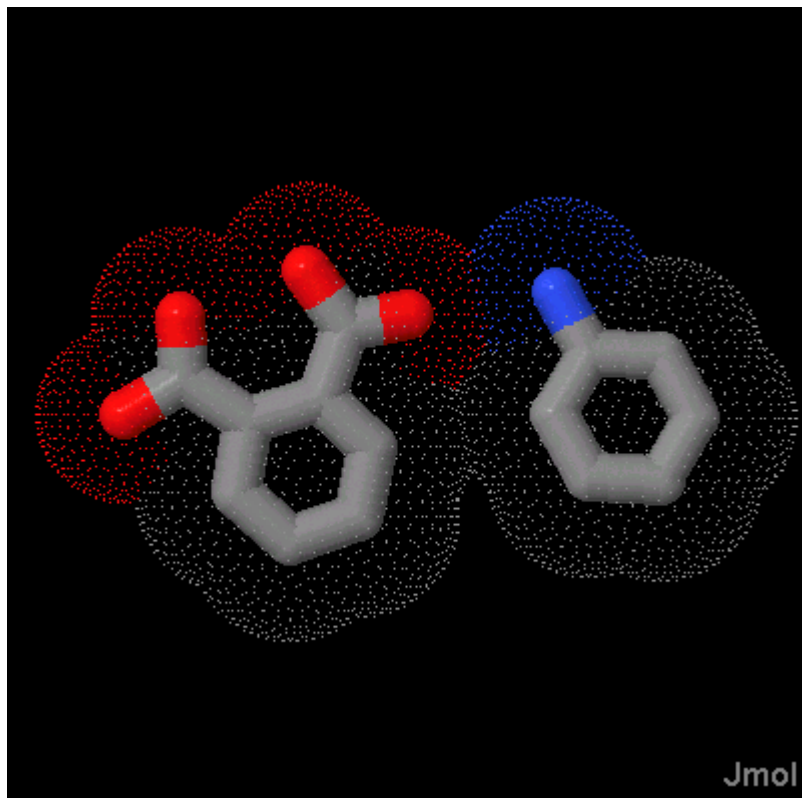
Les composés C5 et C6 dans le xylène à 10^{-5} ml



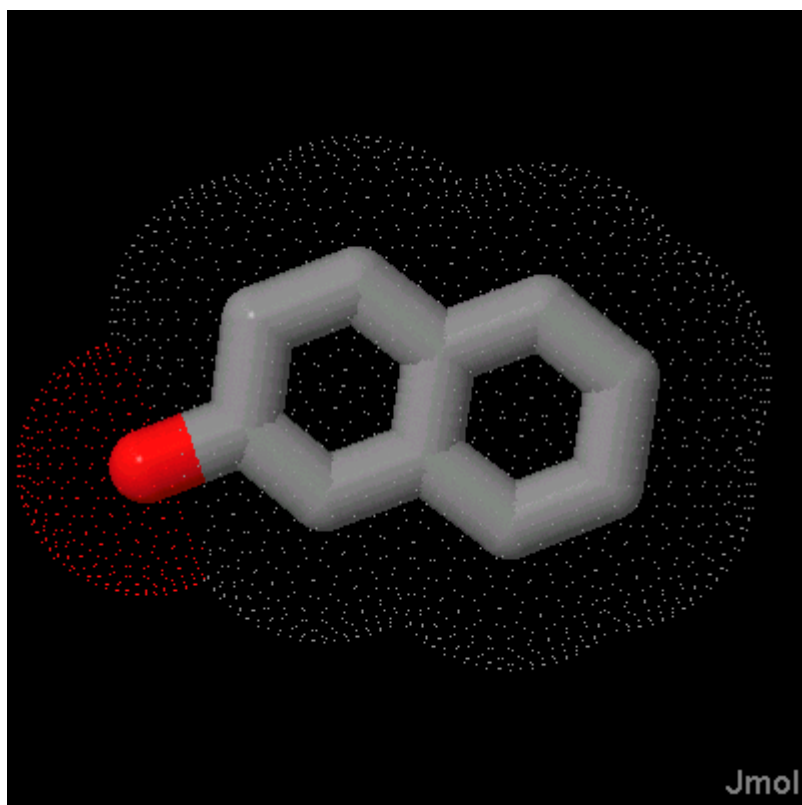


Spectre IR de l'acide salicylique

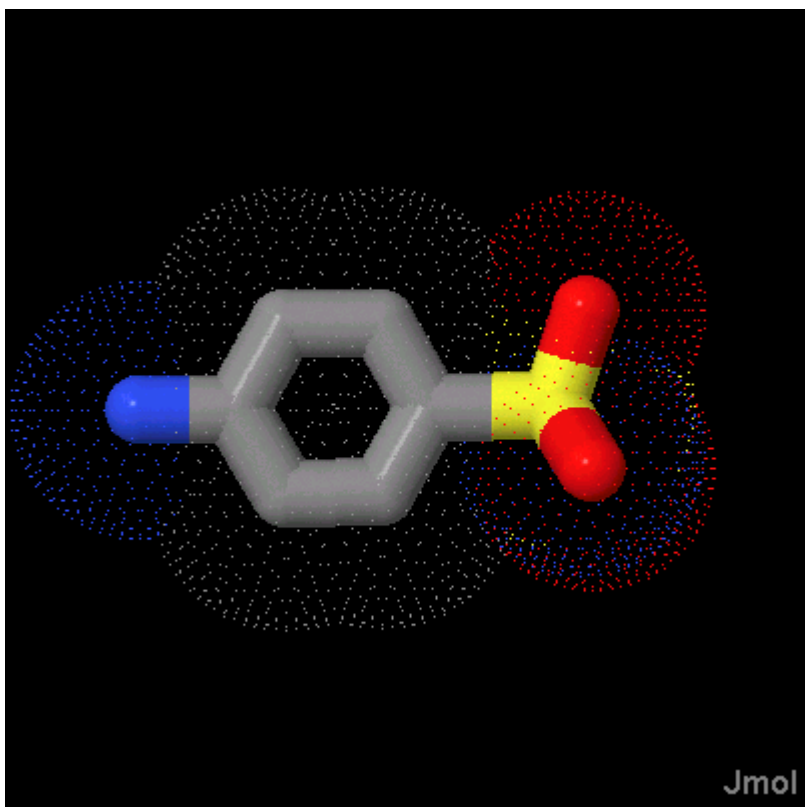
Les réactifs utilisé dans les synthèses organiques on trois dimensions



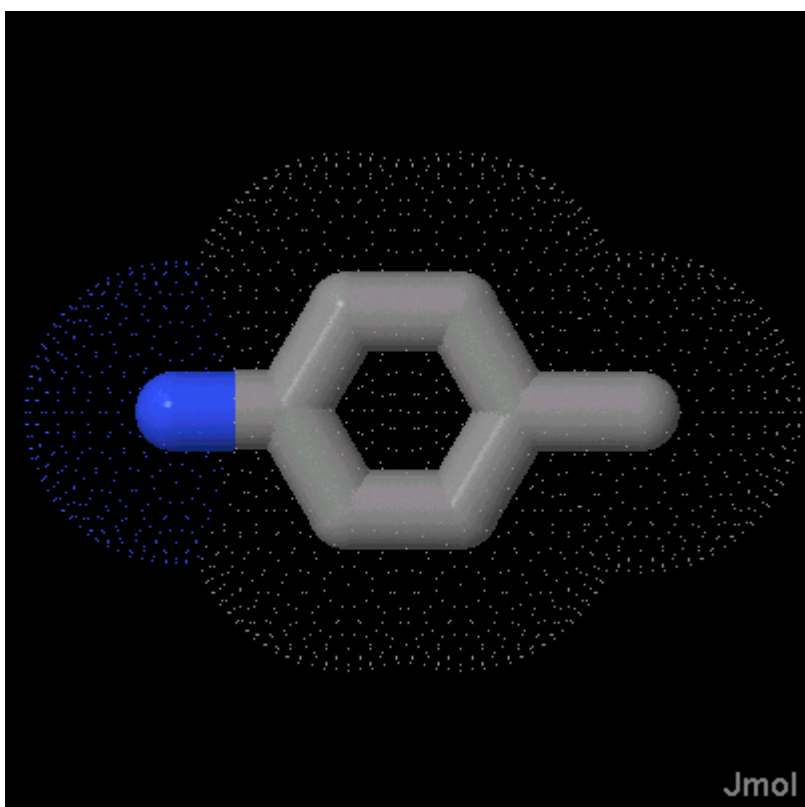
ANILINE PHTALATE



2-NAPHTOL

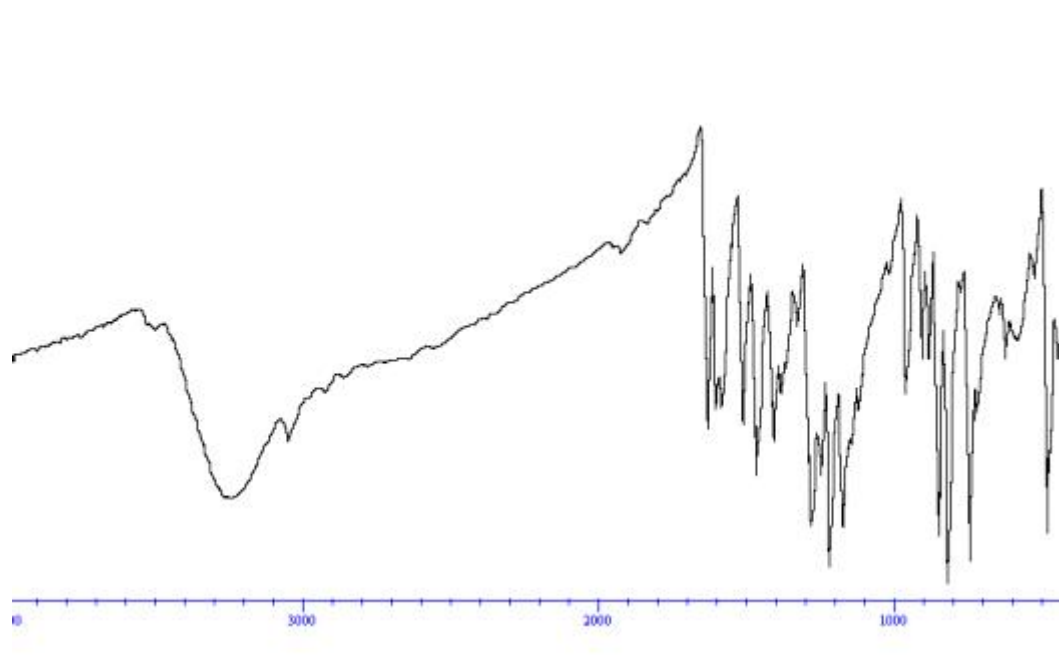


SULPHANILAMIDE

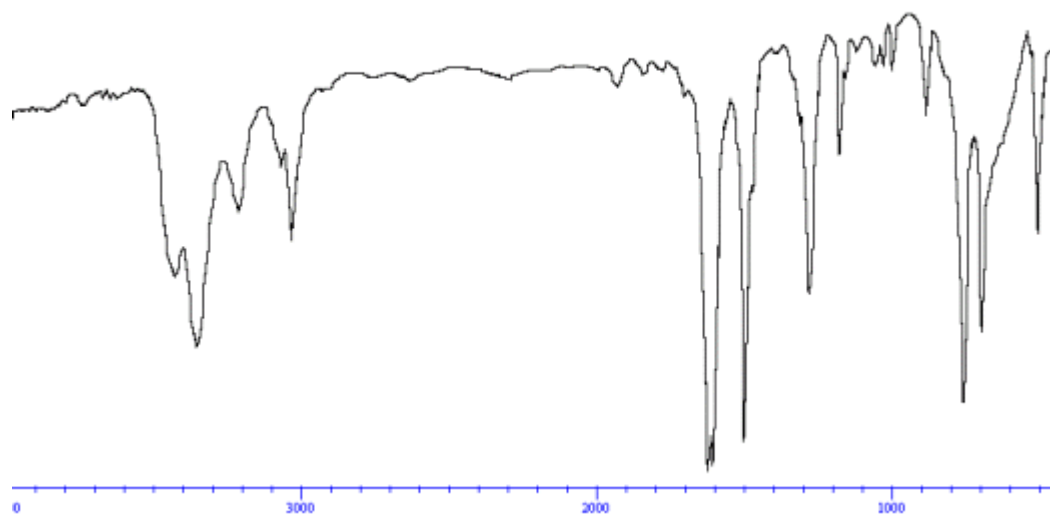


PARATOLUIDINE

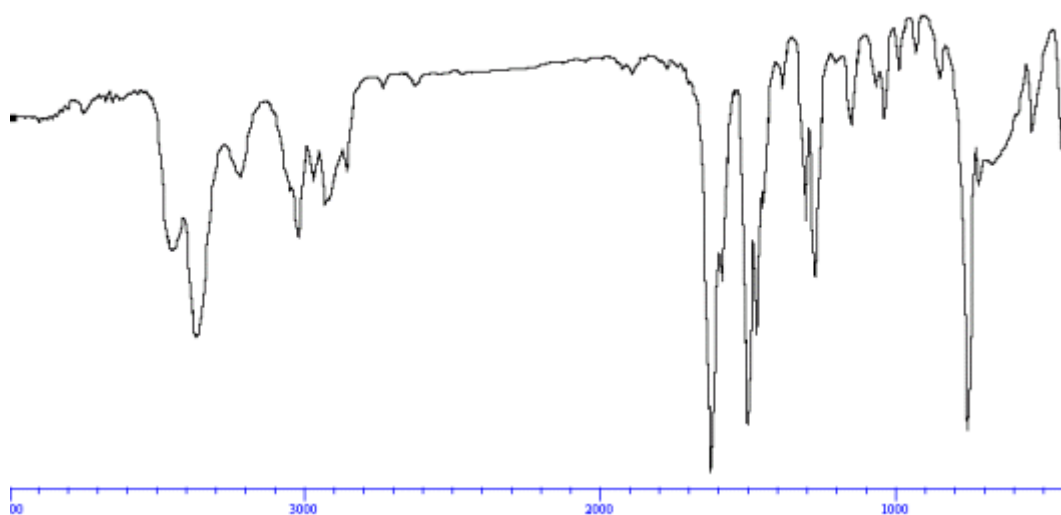
Les spectres théoriques des réactifs utilisé



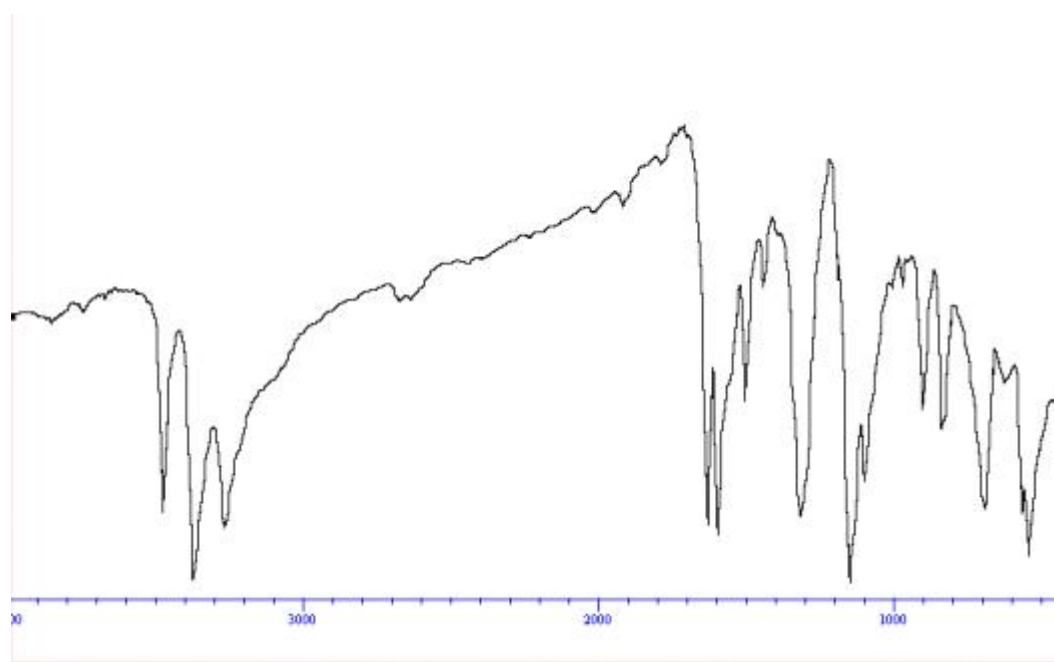
2- NAPHTOL



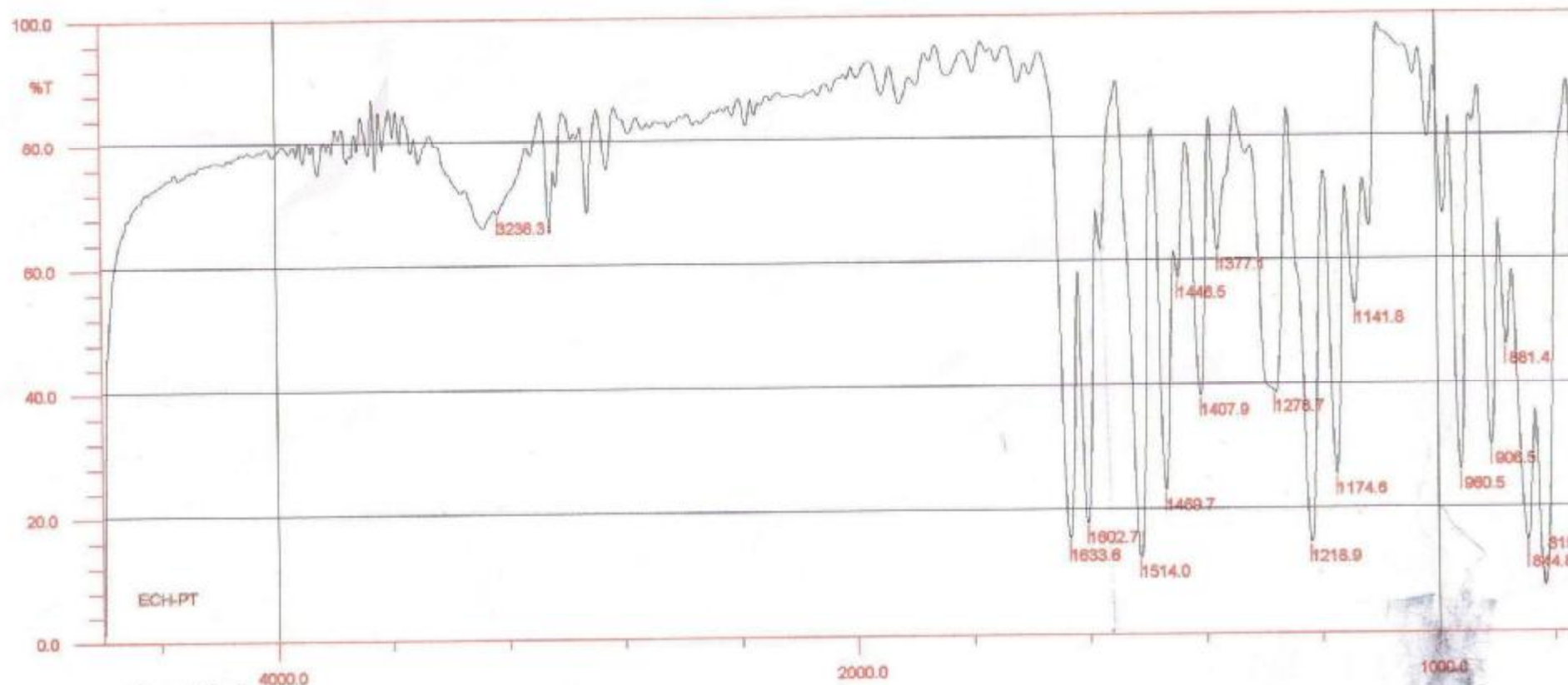
ANILINE



PARATOLUIDINE

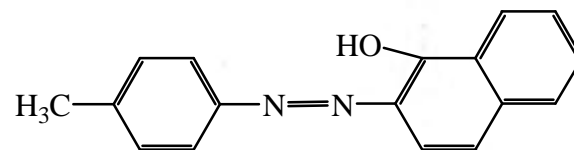


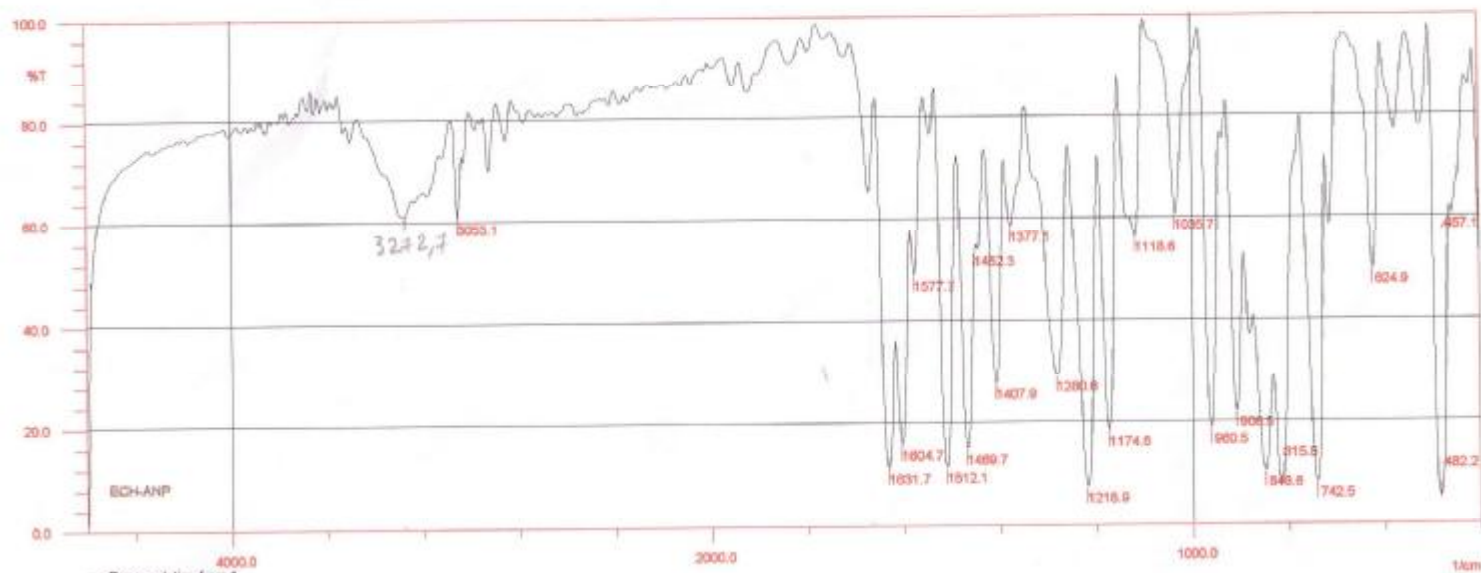
SULFANILAMIDE



— Deconvolution from 1
 Peaktable of DECONV_IRS, 21 Peaks
 Threshold: 80, Noise: 10, No Range Selection

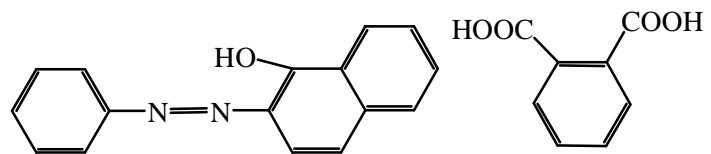
Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	482.2	6.626
2	623.0	53.403
3	715.5	60.486
4	742.5	8.508
5	815.8	7.335
6	844.8	14.501
7	881.4	45.955
8	906.5	29.783
9	960.5	25.778
10	1141.8	52.793
11	1174.6	25.244
12	1218.9	14.329
13	1278.7	38.516
14	1377.1	61.488
15	1407.9	37.961
16	1446.5	56.968

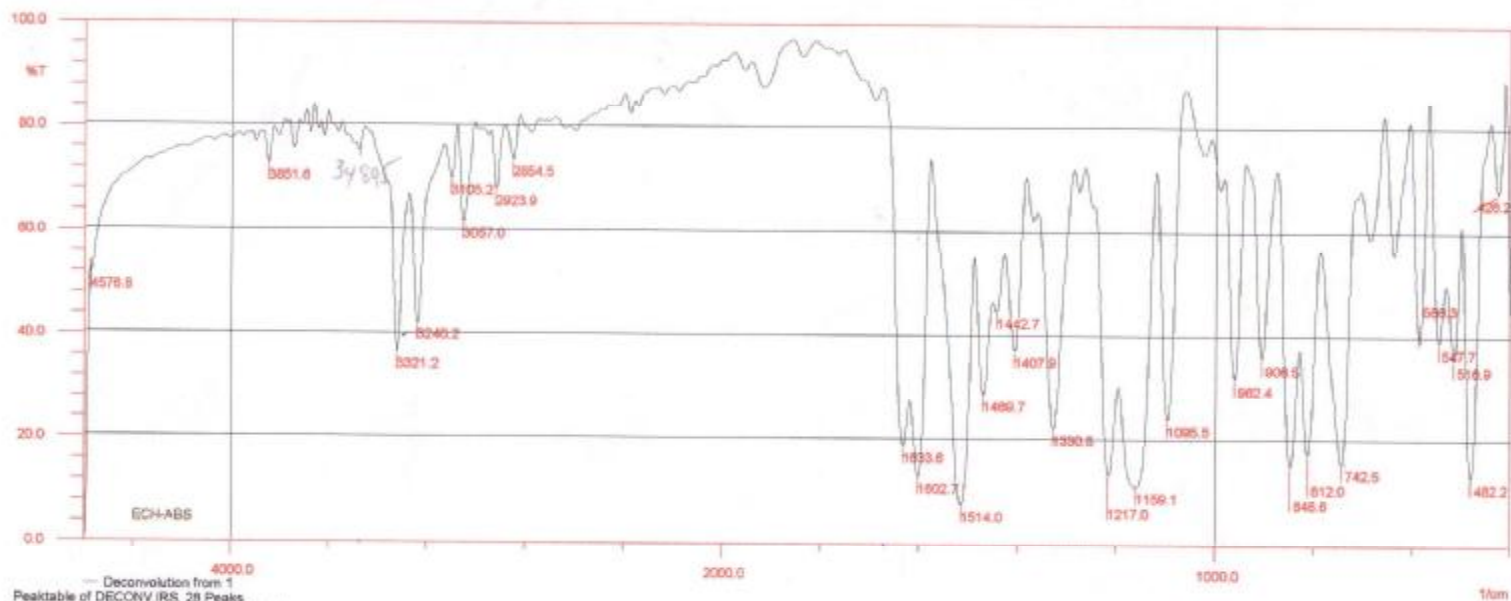




— Deconvolution from 1
 Peaktable of DECONV_IRS_22.Peaks
 Threshold: 80, Noise: 10, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%)
1	457.1	60.611
2	482.2	5.126
3	624.9	49.882
4	742.5	5.997
5	815.8	7.388
6	848.8	10.259
7	900.5	21.954
8	900.5	15.891
9	1035.7	60.802
10	1118.8	56.340
11	1174.8	15.297
12	1218.9	7.289
13	1280.8	20.095
14	1377.1	58.536
15	1407.9	27.687
16	1482.3	53.840
17	1469.7	14.656
18	1512.1	11.350
19	1577.7	46.000
20	1604.7	15.740
21	1631.7	11.218
22	3053.1	60.789





— Deconvolution from 1
 Peaktable of DECONV_IRS_28 Peaks
 Threshold: 80, Noise: 5, No Range Selection

Nr.	Pos. (1/cm)	Inten. (%T)
1	428.2	67.862
2	482.2	12.953
3	616.9	35.570
4	547.7	38.786
5	580.3	38.680
6	742.5	15.590
7	812.0	17.223
8	848.6	14.905
9	906.5	35.029
10	962.4	31.689
11	1065.5	23.802
12	1159.1	10.828
13	1217.0	13.347
14	1330.8	22.043
15	1407.9	37.128
16	1442.7	44.550
17	1489.7	28.479
18	1514.0	7.425
19	1602.7	12.703
20	1633.6	18.676
21	2854.5	73.316
22	2923.9	67.668
23	3057.0	61.501
24	3105.2	69.801
25	3240.2	41.885
26	3321.2	38.319
27	3851.6	72.423
28	4578.8	51.249

