

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :



FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE ORGANIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

CHENAFI Chima

OUADAHE Chamsse

Intitulé

**Synthèse et caractérisation des complexes de Cu (II)
avec des ligands azoïques**

Soutenu le 28/06/2022 devant le jury

Dr. Nabila Benabila

Université Mohamed Boudiaf M'sila

Président

Dr. Souheyla Chetioui

Université Mohamed Boudiaf M'sila

Rapporteur

Dr. Kenza Bouchelouche

Université Mohamed Boudiaf M'sila

Examineur

Année universitaire : 2021 /2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciement

Avant tout, nous remercions ALLAH, le tout puissant qui nous a guidé tout au long de notre vie, qui nous a donné le courage et la patience pour passer les moments difficiles, qui nous a permis d'achever ce travail et pouvoir le mettre entre vos mains aujourd'hui.

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique du département de chimie de la faculté des sciences, université Mohammed Boudiaf de M'sila,

Nous tenons tout d'abord à remercier très sincèrement notre directrice de mémoire **Dr. Souheyla CHETIOUI** pour nous avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail. Nous la remercions pour ses conseils scientifiques, son aide et son encouragement.

Nous remercions également les membres du jury : **Dr. BOUCHELOUCHE Kenza** et **Dr. BENABILA Nabila** d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Un grand merci pour **Monsieur N. Arioua** l'ingénieur des laboratoires De sciences de la matière (SM).

Nous remercions aussi **Pr. KHENICH Abd Elhakim** le chef de département de Chimie à l'Université de M'sila.

Toutes nos reconnaissances envers les personnages qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Dédicace :

C'est vec grand plaisir que je dédie ce modeste travail

A ma chère mère « **RAZIKA** »

A mon cher père « **MABROUK** »

Pour leurs patiences, leurs amours, leurs soutiens et leurs encouragements

A la source de tendresse et d'amour « mes frères et sœurs »

Sounia, Sara, Mohamed, Lodjaine, Yassin

A ma collègue dans ce travail « **Chamsse OUADAH** »

A mes merveilleuses copines « **Fatima HACHROUF, Ayat Allah BRAHIMI** » tu
resteras dans ma mémoire pour toujours

A tous mes meilleurs amis et à toute la promotion 2022.

Merci d'être toujours là pour nous.

Chenafi Chima

Tout d'abord je remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Je dédie ce travail à :

L'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir

Mon Père Messaoud

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, à

Ma mère Souraya

En témoignage de mon affection fraternelle, de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous, je vous remercie pour votre affection si sincère.

Mes chères et adorable frères et sœurs Manar, Amina, Batoul, Islam et ma petite princesse Tasnim

Puisse l'amour et la fraternité nous unissent à jamais, je vous souhaite la réussite dans votre vie, avec tout le bonheur qu'il faut pour vous combler.

A mes chères amies : Chaima, Fatima, Aya

J'ai l'honneur et la joie d'être tout le temps avec vous et j'ai passée des meilleurs moments que je n'oublierai jamais.

A tous qui sont chers, proches de mon cœur et à tous qui m'aiment et qui aurait partagé ma joie...

Ouadahe Chamsse

Sommaire

CHAPITRE I : Généralités sur les colorants azoïques

Introduction générale.....	1
I. Généralités.....	1
I.1. Historique sur les colorants.....	1
I.2. Définition.....	2
I.3. Classification des colorants.....	3
I.3.1. Colorant naturels.....	3
I.3.2. Colorant synthétiques.....	3
I.4. Historique des colorants à complexes métalliques.....	5
I.5. Définition.....	5
I.6. Propriétés et caractéristiques chimiques des colorants à complexes métalliques.....	5
I.6.1. Les composés de coordination.....	5
I.6.2. Les métaux:.....	6
I.6.3 Les ligands:.....	6
I.6.4. Règle de 18 électrons.....	6
I.6.5. Nombre de coordination.....	7
I.6.6. La liaison de coordination.....	7
I.7. Application des colorants azoïques.....	7
I.8. Méthodes de synthèse des colorants azoïques.....	8
I.8.1. Diazotation.....	8
I.8.2. Couplage azoïque.....	10
II. Méthodes de caractérisations et techniques utilisées.....	12
II.1. Analyse du colorant par spectrophotométrie d'absorption UV- Visible.....	12
II.2. Analyse structurale par spectroscopie IR.....	12
II.3. Analyse par RMN.....	12
II.4. La Diffraction des Rayons X (DRX).....	12

CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation des colorants azoïques

Introduction.....	14
I. Protocole expérimental utilisé.....	14
II. Les mécanismes de réaction.....	16
III. Résultats expérimentaux.....	18

IV. Analyse et interprétation des spectres des composés préparés.....	19
IV.1. Analyse Infrarouge IR.....	19
IV.2. Analyse RMN.....	20
IV.3. Spectroscopie UV-Visible.....	21
V. Etude cristallographique des ligands.....	22
V. a. Etude structurale du composé (E)-1-phénylazo-2-naphtol.....	22
V. b. Etude cristallographique du composé (E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl) naphthalen-2-ol.....	23

CHAPITRE III: Synthèse et caractérisation des complexes métalliques

Introduction.....	25
I. Protocole expérimental.....	25
II. Synthèse des complexes.....	27
II.1 Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2olate}Copper(II).....	27
II.2. Bis{(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate}Copper(II).....	27
III. Caractérisation des complexes	28
III.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)	28
III.2. Spectroscopie UV-Visible.....	29
III.3. Etude cristallographique des complexes.....	30
a. Etude structurale du complexe Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper(II)'	30
b. Etude structurale du complexe Bis {(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate}Copper (II)..	31
Conclusion générale	32
Bibliographie.....	33

Liste des figures

Figure I. 1 : Domaines d'absorption de quelques couleurs.....	2
Figure II. 1 : Formation du sel de diazonium.....	15
Figure II. 2 : Formation du colorant azoïque.....	15
Figure II. 3 : La filtration du produit finale.....	16
Figure II. 4 : La recristallisation du produit finale	16
Figure II. 5 : Spectre UV-vis du composé (E)-1-phénylazo-2-naphtol.....	22
Figure II. 6 : Spectre UV-vis du composé (E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl) naphthalen-2ol.....	22
Figure II.7 : Unité asymétrique du composé 1-phénylazo-2-naphtol.....	23
Figure II.8 : La configuration E du composé 1-phénylazo-2-naphtol.....	23
Figure II. 9 : Unité asymétrique du composé (E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl) naphthalen-2-ol.....	24
Figure III. 1 : La complexation des ligands azotiques avec l'acétate de cuivre (II).....	26
Figure III. 2 : La recristallisation des nouveaux complexes.....	26
Figure III. 3 : Complexe ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)Naphthalen-2-olate} Copper (II)'	27
Figure III. 4 : Complexe 'Bis{(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate}Copper(II)'	28
Figure III. 5 : Spectre UV-Visible du complexe 'Copper (II) bis{(E)-1-((2,4,6- tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}'	29
Figure III. 6 : Spectre UV-Visible du complexe 'Bis {(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate} Copper (II)'	29
Figure III.7 : Unité asymétrique du complexe Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl) diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II).....	30
Figure III. 8 : Unité asymétrique du complexe 'Bis {(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate} Copper (II)'	30

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	2
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants.....	3
Tableau II. 1 : Les colorantes synthétisés.....	19
Tableau II. 2 : Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels....	20
Tableau II. 3 : Signaux RMN ¹H caractérisation des colorants synthétisés (ppm).....	20
Tableau II. 4: Pics RMN ¹³C caractéristiques des colorants synthétisés (ppm).....	21
Tableau III. 1: Bandes IR caractéristiques des complexes.....	28

Introduction générale

Introduction générale

Les matières colorantes sont des assemblages de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [1].

Les colorants sont définis comme étant des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, sous forme organiques. Ils agissent en colorant tout support sur lequel ils sont appliqués. On utilise ces composés pour colorer diverses matières telles que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. [2]

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($N=N$), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les mono azoïques [1]

Le degré de fixation du colorant sur un support détermine l'intensité de la coloration. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant, ils sont issus des groupes NH_2 , OH , $COOH$, SO_3H . Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants correspondants. L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut produire la couleur. Un bon colorant est généralement celui qui possède une abondance de groupes chromophores et auxochromes. Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc.

Ce mémoire de master intitulé : « Synthèse et caractérisation des complexes de Cu (II) avec des ligands azoïques », est consacré à l'étude des colorants azoïques et traite les méthodes de synthèse et la caractérisation des complexes de Cu(II) préparés à partir des ligands azoïques synthétisés, elle comporte trois chapitres essentiels subdivisés comme suit :

Le premier chapitre : représente des généralités sur les colorantes azoïques et leur complexes métalliques, définition des différents colorants, leurs propriétés et leurs classification et utilisations.

Le deuxième chapitre : s'articule autour de la synthèse de quelques colorants azoïques par la méthode classique qui comporte la diazotation d'une amine aromatique primaire suivie

Introduction générale

par la copulation avec β - naphthol, les composés obtenus ont été caractérisés par les diverses techniques spectrométriques usuelles : IR, UV-Visible, RMN ^1H , RMN ^{13}C et une étude structurale par la DRX.

Le troisième chapitre : est basé sur la synthèse de nouveaux complexes de cuivre (II) à partir des ligands azoïques synthétisés puis leur caractérisation en utilisant les méthodes spectroscopiques usuelles : IR, UV-Visible, RMN ^1H , RMN ^{13}C et une étude structurale par la diffraction des rayons X.

Mots clés : Synthèse, azo-composés, complexes métalliques, ligands azoïques, DRX, RMN, IR, UV-Visible.

Chapitre I

Généralités sur les colorants

azoïques

I. Généralités

I.1. Historique sur les colorants

Depuis la préhistoire, les colorants occupent une grande attention par l'homme, soit naturels d'origine animale ou végétale, ou bien extraits de minerais. Les égyptiens ont été les premiers qui s'intéressent par les colorants, ainsi ils utilisaient comme colorants du safran, du pastel et de la garance au milieu du XIX^{ème} siècle, la chimie naissante révolutionne l'utilisation des colorants. Avec la découverte des colorants synthétiques et leur production industrielle, en citant quelques colorants et leurs dates de création : mauvéine 1856, magenta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974...etc. [3].

I.2. Définition

Les colorants sont des substances chimiques colorées qui interagissent avec le milieu dans lequel elle est introduite [4]. Ces colorants ont la capacité d'absorber le rayonnement lumineux dans le spectre situé entre 380 nm et 750 nm [5]. Cette propriété est due à l'existence de deux groupes d'atomes appelés chromophores et auxchromes.

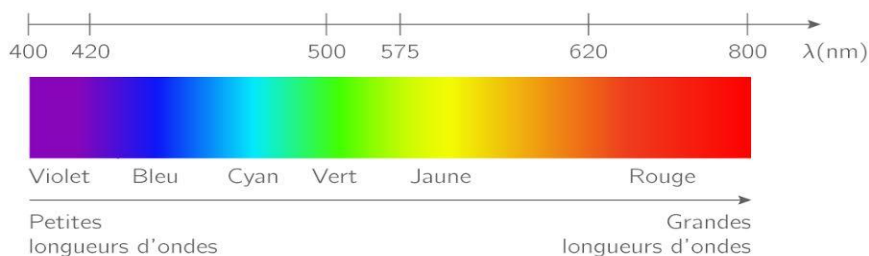


Figure I.1 : Domaines d'absorption de quelques couleurs

✓ Le groupement chromophore

Les chromophores sont des groupes aromatiques conjugués, permettent d'absorber les rayonnements lumineux dans le visible ce qui permettent aux espèces organiques d'être colorées [7].

✓ Le groupement auxochromes

Le terme "auxochrome" en grec auxanein signifie "renforcer" et de "chromos" signifie "couleur". Un groupement est dit auxochrome s'il vient accentuer les effets d'un groupement chromophore [8]. Les auxochromes ont la propriété d'élargir l'intervalle de l'adsorption vers des longueurs d'onde très élevées, par conséquent une influence sur la couleur de l'espèce chimique dans le domaine visible, en leur absence elle absorberait dans le domaine des ultraviolets et serait incolore [9].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino(-NH ₂)
Nitroso(-NO ou -N-OH)	Méthylamino(-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro(-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (> C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.3. Classification des colorants

I.3.1. Colorant naturels

Les colorants naturels, dont la plupart sont d'origine végétale, forment une gamme très étendue de nuances (du jaune au bleu, en passant par le vert et même le noir). La chlorophylle, le lycopenne et le bêta-carotène sont parmi les colorants les plus rencontrés et les plus utilisés dans les industries agroalimentaires. À des doses réglementées, les colorants naturels sont bénéfiques pour la santé. Certains de ces colorants sont connus pour leurs activités anti-oxydantes, antimutagènes, voire anti-carcinogènes [11]

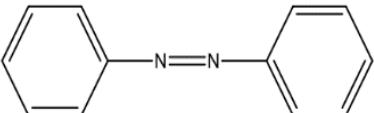
I.3.2. Colorant synthétiques

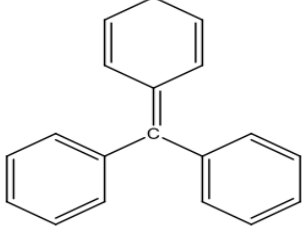
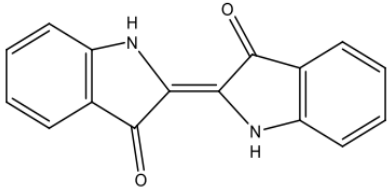
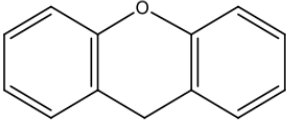
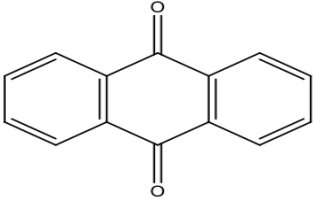
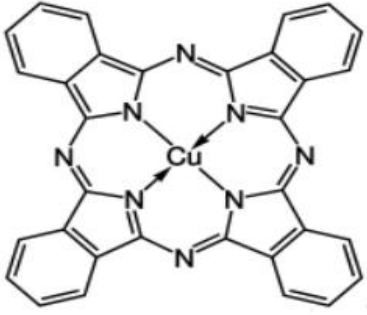
C'est Perkin, qui découvrait La Mauvéine en 1856, par l'action des oxydants sur l'aniline fonda l'industrie des matières colorantes artificielles [9]. Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application.

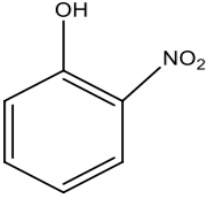
✓ Classification chimique

La classification chimique s'appuie sur la nature du groupe chromophore.

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [12, 13].

Classification	Caractéristiques et propriétés
<p>Colorants azoïques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Caractérisés par un ou plusieurs groupements chromophore -N=N-. • Constituent 50 % de la production mondiale des colorants • Très toxique et difficile pour éliminer.

<p>Les colorants triphénylméthanés</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Un carbone lié par trois cycles phényle • Rarement à utiliser mais on trouve surtout dans le domaine d'industrie.
<p>Les colorants indigoïdes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Sont utilisés dans la teinture des textiles. • Faible résistance à la lumière. • Forme générale dérivée de l'indigo.
<p>Les colorants xanthène</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Le composé le plus connu est la fluorescéine et l'éosine. • Utilisés dans le domaine médical
<p>Les colorants anthraquinoniques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Caractérisés par le groupement chromophore C=O. • Classer les deuxièmes en importance après les azoïques. • Représenter 20 à 25% du marché des colorants textiles.
<p>Les phthalocyanines</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Ayant une structure très complexe basée sur un atome central métallique. • Sont retrouvés dans les couleurs bleues turquoise et vert.

<p style="text-align: center;">Les colorants nitrés et nitrosés</p> <div style="text-align: center;"></div>	<ul style="list-style-type: none">• Caractérisés par la présence de groupe Nitro NO₂ et un groupe hydroxyle OH liés par un cycle benzénique.
---	---

I.4. Historique des colorants à complexes métalliques

En 1913 R. Bohn a trouvé un composé chromique de matière colorante azoïque qui est soluble dans l'eau. C'est l'origine des colorants complexes qui jouent aujourd'hui un rôle important dans la teinture de laine. Pendant la grande guerre, les 10 compagnies Ciba (suisse) et I.G. (Allemand) ont réussi à fabriquer ces composés et une autre série des nouvelles matières colorantes, donnés par la marque « néolane » pour la première et « palatinecht » pour la seconde. Beaucoup de brevets sont déjà exposés depuis 1913, mais peu de recherches scientifiques ont été publiées sur ces corps complexes. Quant aux produits insolubles, on a plusieurs comptes rendus exposés. A. Werner a déjà discuté sur la constitution chimique de ces composés [12]. M. Elkins et L. Hunter ont réussi à préparer quelques dérivés métalliques des corps ooxazoïques, et ils ont encore montré les constitutions de leurs substances obtenues [13].

I.5. Définition

Les colorants à complexes métalliques sont des composés de coordination dans lesquels Un ion métallique est lié à un ou plusieurs ligands contenant un ou plusieurs donneurs de paires d'électrons. Les ligands avec un ou plusieurs groupes donneurs sont appelés ligands mono-, di-, trifonctionnels, etc. La coordination de deux ou plusieurs groupes donneurs de ces ligands sur le même atome métallique conduit à la chélation di-, tri- ou tétradentée,..... etc.

D'autres noms pour ces ligands sont donc des agents chélatants ou des chélateurs. Les complexes métalliques de ces ligands sont appelés chélates. Les métaux dans les colorants à complexes métalliques sont principalement le chrome et le cuivre, et dans une moindre mesure le cobalt, le fer et le nickel.

I.6. Propriétés et caractéristiques chimiques des colorants à complexes métalliques

I.6.1. Les composés de coordination

Il est commode mais pas toujours très juste de considérer qu'un composé de coordination est constitué d'un donneur d'électrons (ligands ou base de Lewis) et d'un accepteur d'électrons (atome métallique, cation ou acide de Lewis). [14,15] Le donneur en général un atome ou une molécule qui possède des doublets libres relativement électronégatifs et l'accepteur est soit un métal, soit un métalloïde.

Un composé de coordination [16,17] (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, ou des molécules, sont soit neutres, soit chargés (négativement ou positivement).

I.6.2. Les métaux

La chimie particulière des métaux de transition tient au nombre élevé de leurs orbitales de valence. Celles-ci impliquent, outre les orbitales $n d$ et $(n+1) s$, totalement ou partiellement occupées les orbitales $(n+1) p$ qui peuvent contribuer de manière importante à l'énergie de liaison. [18,19]

I.6.3. Les ligands

Les molécules ou atomes qui entourent l'atome central sont appelées des ligands (aussi appelés coordinats). Ces derniers connectés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires (organiques: comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate PO_4^{3-} [20]

I.6.4. Règle de 18 électrons

Avec une meilleure compréhension de la mécanique quantique et de la théorie des orbitales atomiques et moléculaires, une autre méthode est employée pour prédire la structure des complexes de coordination. Voir aussi Théorie de l'orbitale moléculaire. Selon cette théorie, la géométrie des complexes de coordination est dominée par les interactions entre les orbitales moléculaires s et p des ligands et les orbitales atomiques (d ou f) de l'ion central. Un atome est à son état le plus stable lorsqu'il a complété sa dernière couche de valence, il

possède alors 18 électrons (les orbitales s (2 électrons), p (6 électrons) et d (10 électrons)). La géométrie du complexe dépend de la configuration électronique du métal (voir Tableau périodique des éléments) et du rayon atomique ou ionique [21]. Le nombre de coordination d'un complexe dépend aussi de la taille des ligands et du cation métallique. De petits ligands autour d'un gros cation vont entraîner un faible encombrement stérique ce qui conduit à de grands nombres de coordination Exemple : $[\text{MO}(\text{CN})_8]^{-4}$.

Des petits cations entourés de gros ligands vont avoir des nombres de coordination faibles. Exemple : $\text{Pt} [\text{P}(\text{CMe}_3)_3]_2$.

I.6.5. Nombre de coordination

La structure d'un complexe de coordination dépend de son nombre de coordination (voir théorie de la liaison localisée). Les nombres de coordination les plus fréquents pour les éléments de transitions sont 4 et 6 (voir Polyèdre de coordination). Le nombre de liaisons métal-ligand dépend de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique et des ligands. La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes. De nos jours, le nombre de coordination d'un atome est compris entre 2 et 12. Ce qui montre bien que cette notion est caduque pour prévoir la structure d'un complexe de coordination [22]. Voir aussi Nombre de coordination effet.

Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre, etc. le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6. De par leur grande taille, les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des séries 4d et 5d pourront avoir des nombres de coordination grands. Une autre théorie intermédiaire entre la coordination et la théorie des orbitales moléculaires est la théorie du champ cristallin. Cette théorie est excellente pour faire des prévisions empiriques mais manque de base physique.

I.6.6. La liaison de coordination

La liaison de coordination connue sous le nom liaison dative est une description de la liaison covalente entre deux atomes pour lesquels les deux électrons partagés dans la liaison proviennent du même atome. Les liaisons de coordination sont évoquées lorsqu'une base de Lewis (donneur d'électrons) fournit une paire d'électrons à un acide de Lewis (accepteur d'électrons). Le processus de formation d'une liaison dative est appelé coordination, le donneur d'électrons acquiert une charge positive et l'accepteur d'électrons acquiert en même temps une charge formelle négative.

I.7. Application des colorants azoïques

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants. Les colorants destinés à l'alimentation doivent répondre à des critères très sévères de pureté et d'absence de toxicité.

Ainsi, par exemple, les colorants azoïques alimentaires devront contenir de préférence des groupements sulfoniques à la fois sur le sel de diazonium et sur le copulant afin d'éviter qu'un des produits de réduction formés dans le corps humain ne soit une amine aromatique non sulfonée et de ce fait difficilement éliminable à cause de sa solubilité dans les graisses [23].

Ils sont utilisés aussi dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (colorations des préparations microscopiques), les indicateurs colorés de pH, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.).

Les chélates de chrome, de cobalt et de cuivre sont principalement utilisés dans la Teinture des textiles. L'utilisation des chélates de fer moins stables est limitée à la teinture du Cuir, et les chélates de nickel sont principalement employés comme pigments.

I.8. Méthodes de synthèse des colorants azoïques

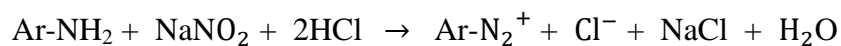
La méthode de préparation comporte deux étapes successives :

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

I.8.1. Diazotation

Correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines aromatiques primaire à froid sous une température comprise entre (0-5°C). La diazotation passe par plusieurs étapes ; l'amine qui est un groupe nucléophile attaque l'azote de l'ion nitronium. Celui-ci est formé après une élimination d'une molécule d'eau de l'acide nitreux (instable) dans une réaction catalysée par un acide. Le produit obtenu par l'attaque nucléophile est stabilisé par élimination d'un proton de l'amine, pour donner une nitrosamine [24].

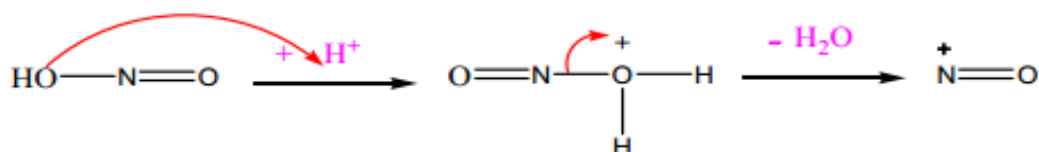
Selon la réaction bilan suivant :



Cette réaction se fait en quatre étapes successives :

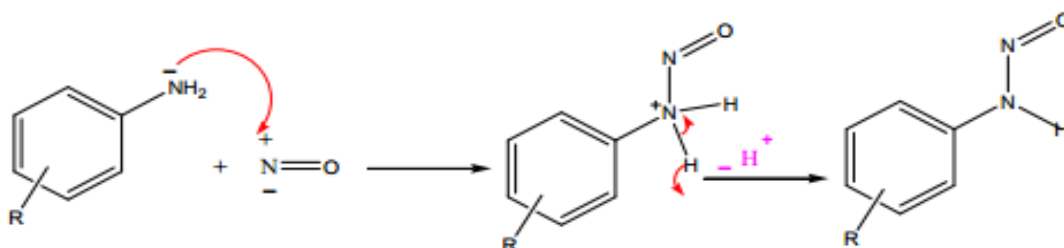
- **Première étape**

L'ion de nitrozonium NO^+ est formé par association de l'acide nitreux HNO_2 qui est libéré par action d'un acide fort sur nitrate alcalin :



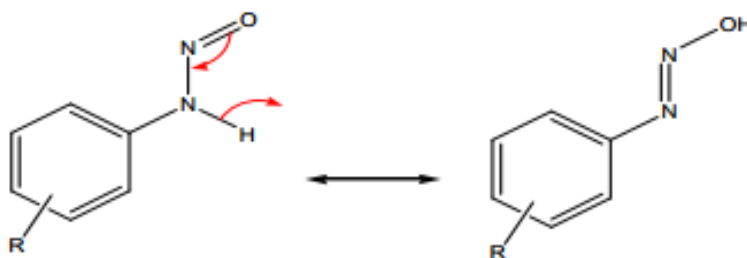
- **Deuxième étape**

Nitrosation de l'amine par l'attaque nucléophile de l'amine sur l'azote de NO^+ :



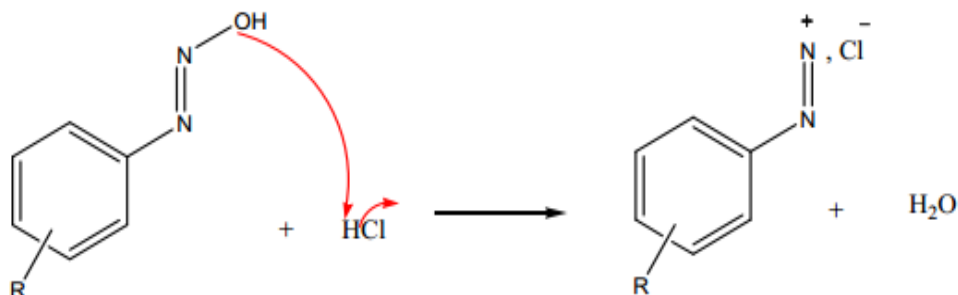
- **Troisième étape**

Permutation de la nitrosoamine en composé hydroxy azoïque par tautomérisation :



Quatrième étape

Réactivité de l'hydroxy azoïque avec un proton pour donner l'ion de diazonium :



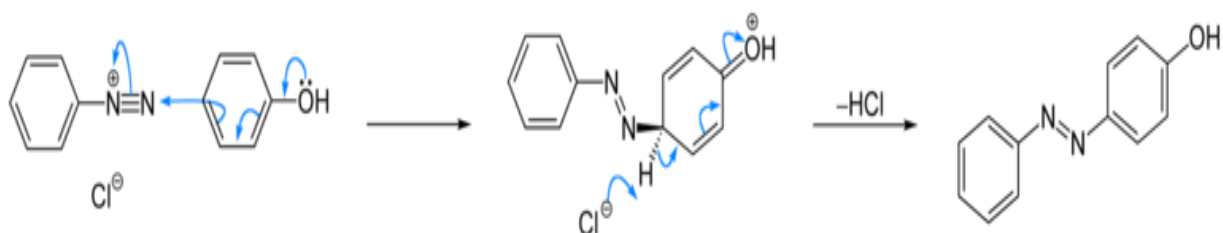
I.8.2. Couplage azoïque

Un couplage azo ou couplage azoïque est une réaction organique entre un cation diazonium aromatique et d'un autre composé qui produit un composé azoïque. Dans cette réaction de substitution aromatique électrophile.

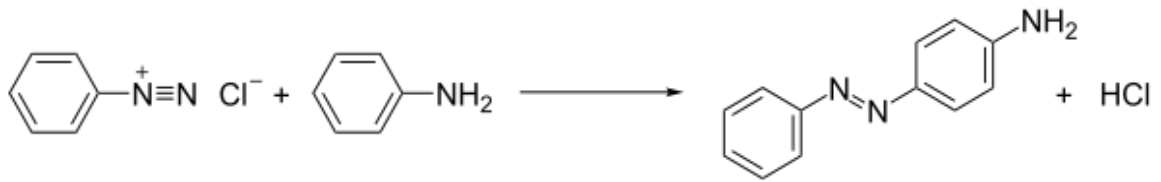
L'électrophile est le cation aryldiazonium et le nucléophile est un arène actif [25], Dans la plupart des cas, comme dans les exemples ci-dessous, le diazonium est également aromatique. Le colorant produit absorbera la lumière à des longueurs d'onde plus grandes (en particulier s'ils absorbent dans la région visible, vers le rouge) que les réactifs, en raison de l'augmentation du système conjugué. Par conséquent, les composés azoïques aromatiques issus du couplage azo ont tendance à être de fortement colorés en raison de leur système conjugués étendus. Beaucoup sont utilisés comme colorants (voir colorant azoïque) [26].

Les colorants azoïques importants comprennent le rouge de méthyle et le rouge naphтол (PR170).

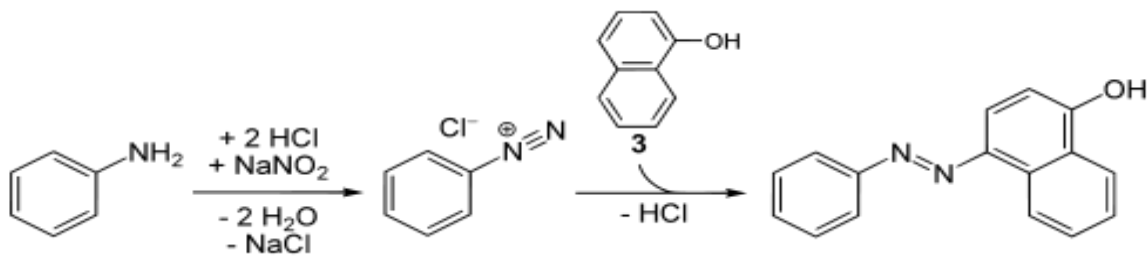
Le couplage azoïque est également utilisé pour produire le prontosil et d'autres sulfamides. De nombreuses procédures pour ce type de couplage ont été décrites [27-28]. Le phénol réagit avec du chlorure de benzènediazonium pour donner un composé azoïque jaune-orange. La réaction est catalysée par une base [26] :



Un colorant homologue, appelé "jaune aniline" est produit par la réaction de l'aniline et du même sel de diazonium :



Les naphhtols sont des accepteurs courants. Un exemple est la synthèse du colorant « brun organol » à partir d'aniline et de α -naphhtol:



II. Méthodes de caractérisations et techniques utilisées

II .1. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV- Visible

La technique la plus utilisée pour la détermination de la teneur des colorants en solution est la spectroscopie UV-visible. C'est une technique basée sur la capacité de certaines molécules à adsorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elle est généralement utilisée pour déterminer l'entité quantitative des métaux de transition et les composés organiques fortement conjugués en utilisant la loi de Beer Lambert.

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon \cdot C \cdot L$$

A : Absorbance

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté,

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : Concentration molaire du composé dosé (mol/L).

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée.

I : Intensité de la lumière transmise.

II .2. Analyse structurale par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR (Fourier Transformed Infra Red) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et la détermination des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

II .3. Analyse par RMN

La spectroscopie RMN est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire

II .4. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse basée sur des interactions entre les rayons X et la matière par une longueur d'onde connue. Elle donne plusieurs informations sur les matériaux, permet d'identifier la phase, la texture et mesure la taille du cristal, Détecter des phases minoritaires cristallines, déterminer la tension et les défauts des cristaux [20].

La cristallographie aux rayons X, radiocristallographie ou diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement

quand celle-ci est cristalline. La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non cristallins, on parle plutôt de diffusion.

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes (dans une certaine mesure), leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation

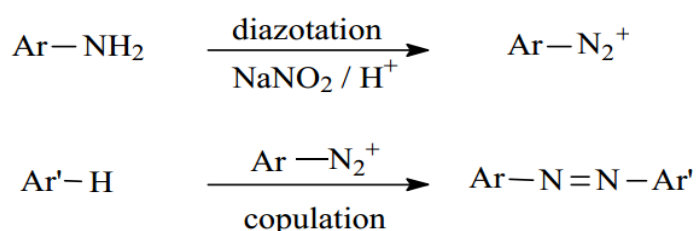
des colorants azoïques

Introduction

Les colorants azoïques sont une classe de colorants organiques synthétiques caractérisés par un chromophore (N=N) qui sont largement utilisés dans l'industrie comme additifs dans l'essence, la graisse, les huiles, les plastiques et d'autres applications scientifiques, mais sont interdits comme colorants alimentaires, car ils peuvent produire métabolites qui sont convertis en agents mutagènes et cancérigènes actifs chez l'homme.

La préparation des colorants azoïques est basée sur la formation du groupement azo N=N par deux étapes essentielle :

- La formation de sel de diazonium par la diazotation d'une amine primaire c'est la première étape.
- Et la deuxième étape c'est la copulation du sel de diazonium formé avec le substrat aromatique de β -naphtol.



I. Protocole expérimental utilisé

L'expérience a été réalisée sous hotte.

• Diazotation

On dissout 0.02 mole d'une amine aromatique primaire dans une solution de 6 ml d'acide chlorhydrique HCl et 6 ml d'eau distillée à une température comprise entre 0 et 5°C, le mélange réactionnel est placé dans un bécher contenant un agitateur magnétique qui permet d'agiter, puis on ajoute 0.0214 mole de nitrite de sodium NaNO₂ dissout dans 8 ml d'eau glacée et met dans le mélange précédent. Une agitation modérée pendant 30 minutes permet la formation du sel de diazonium.



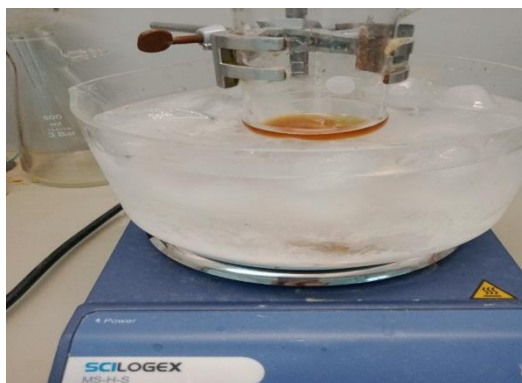


Figure II. 1 : La formation du sel de diazonium.

- **Copulation**

On ajoute la solution obtenue après la diazotation goutte à goutte à une solution de 0,02 mole du β -naphtol $M = 144.18 \text{ g/mol}$ dissout dans 16 ml d'hydroxyde de sodium (10 %) (NaOH) et 100 ml d'eau distillée, à la même température et l'agitation pendant une heure.

Le changement de la couleur indique que notre sel de diazonium s'est transformé par fixation sur le copulant en colorant azoïque.

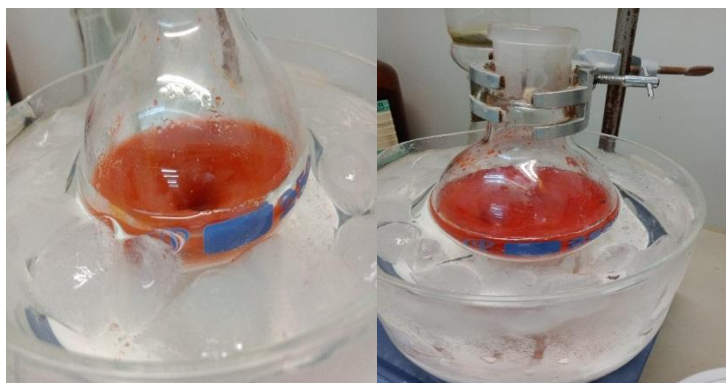


Figure II. 2 : La formation du colorant azoïque

Le produit obtenu est filtré sous vide et lavé avec l'eau glacée puis laissé sécher à l'air libre pendant une nuit ou plus.



Figure II. 3 : La filtration du produit finale

Il est ensuite recristallisé.

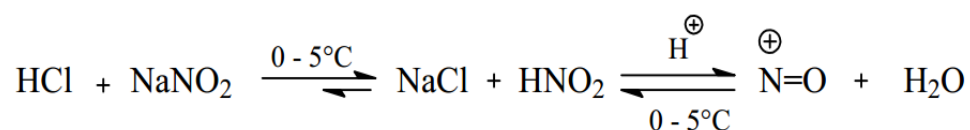


Figure II. 4 : La recristallisation du produit final

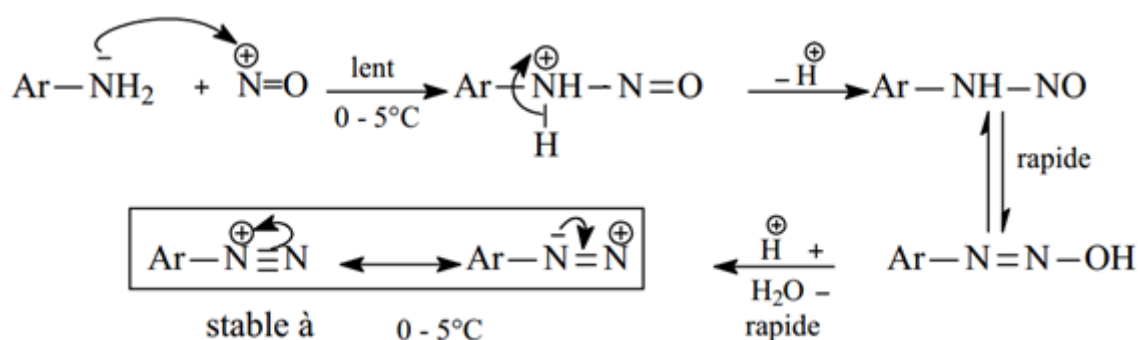
II. Les mécanismes de la réaction

✓ Diazotation

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



Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de NO^+ sur l'amine aromatique primaire qui conduit dans un premier temps à la N-nitrosoamine, puis par réarrangement interne acido-basique (milieu acide) conduit enfin au Cation diazonium aromatique correspondant [30] :



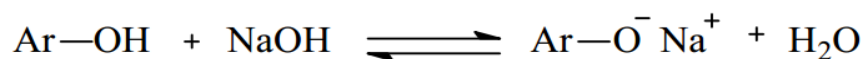
Ion diazonium

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

✓ Copulation

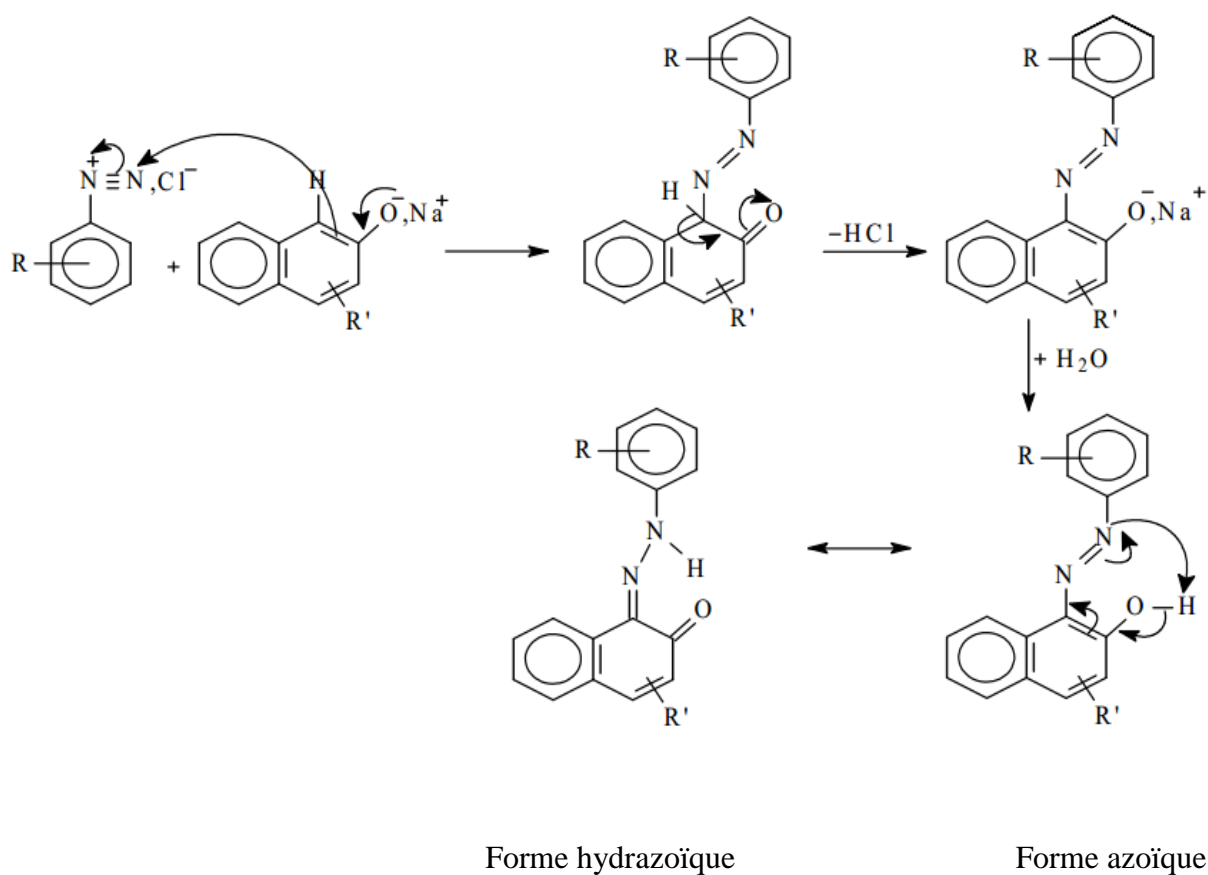
La copulation du sel de diazonium obtenu avec les dérivés du naphtol est réalisée en milieu basique.

L'hydroxyde de sodium NaOH permet la transformation du dérivé naphtol en naphtolate de sodium [31] :



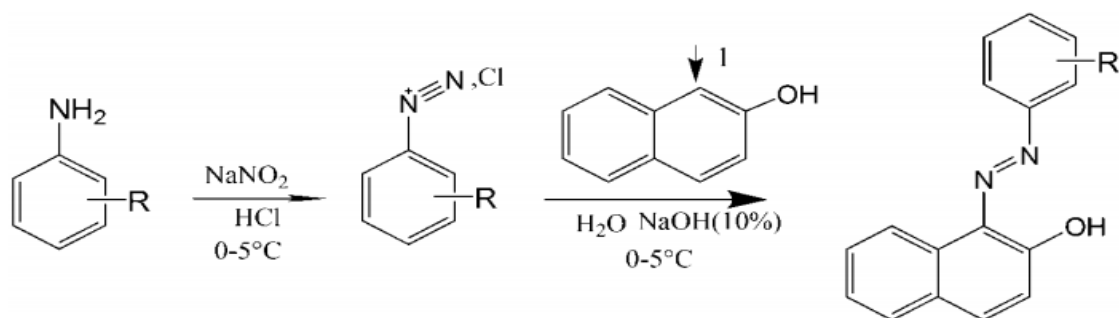
Copulation avec le 2-naphtol :

Le schéma réactionnel général de synthèse est [32] :



III. Résultats expérimentaux

Tous nos ligands azoïques ont été synthétisés par la réaction classique de diazotation d'un dérivé d'aniline suivie d'une copulation sur le β-Naphtol, selon le schéma réactionnel suivant :



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le (Tableau I).

Tableau II. 1 : Les colorantes synthésés

Col-1		<p>diazotation + copulation</p>	
	<p>Aniline C_6H_7N</p>		<p>1-phénylazo-2-naphtol $C_{16}H_{12}N_2$ Rendement: 83 %</p>
Col-2		<p>diazotation + copulation</p>	
	<p>2,4,6-Tribromoaniline $C_6H_4N Br_3$</p>		<p>1-(2,4,6-tribromophénylazo)-2-naphtol $C_{16}H_9N_2O Br_3$ Rendement: 89%</p>

IV. Analyse et interprétation des spectres des composés préparés

IV.1. Analyse Infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et la détermination des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le spectromètre IR des colorants azoïques synthétisés donne les bandes de vibration des groupes suivantes :

- Le groupement fonctionnel (C=O) présente une bande de vibration entre 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} , la fonction (O-H) montre un bande faible environ 3600 cm^{-1} .
- Une bande de vibration aromatique (C=C) se situe environ vers 1600 cm^{-1} et les bandes de groupement (C-C) se situent entre 1475 et 1500 cm^{-1} , les bandes vibrationnelles de H aromatique ont été observées environ 3050 cm^{-1} .
- La bande de vibration du groupement (N-H) est située entre 3250 cm^{-1} et 3450 cm^{-1} .
- La bande de vibration du groupement (C=N) apparaît environ 1550 cm^{-1} .
- Le composé Col-2 présente une bande de vibration environ de 744 cm^{-1} correspond au groupement C-Br.

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

	C=O	C=C	C-C	C-H	N-H	C=N	C-Br	N=N
Col-1	1617.82	1591.44	1483.23	3052.82	3307.27	1551.70	/	/
Col-2	1612.84	1538.45	1474.63	3072.92	3411.91	1559.28	739.44	1454.07

IV.2. Analyse RMN

RMN ^1H et RMN ^{13}C ont été utilisés pour identifier les protons et les carbones de quelques azo-composés.

RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H des colorants synthétisés donnent un singlet autour de 16 ppm caractérise le proton labile (N-H \cdots O).

Un doublet situé autour 8.1 ppm correspond au H₁ avec une constante de couplage J=9.5Mz, et un autre doublet correspond au H₂ apparaît environ 7.9 ppm avec la même constante de couplage

Tableau II. 3 : Signaux RMN ^1H caractéristiques des colorants synthétisés (ppm)

Composé	δ (ppm)-J(Hz)			
	N-H	Ar	H ₁	H ₂
Col-1	16.50	7.75-7.95	8.51	6.83
Col-2	16.1	7.45-8.60	7.65	7.00

RMN ^{13}C

Les spectres ^{13}C des composés synthétisés présente : un pic situé autour de 172 ppm correspondant au carbone du groupement carbonyle (C=O), un pic apparaît autour de 112 ppm correspond au carbone du groupement (C=N), le pic du carbone (C-N) apparaît autour de 142 ppm.

Les pics correspondant aux carbones aromatiques apparaissent autour de 125 ppm.

Pour le spectre du composé (3-Br), on observe un pic à 120.22 ppm correspondant au groupement (C-Br).

Tableau II. 4: Pics RMN ^{13}C caractéristiques des colorants synthétisés (ppm).

Composé	δ (ppm)				
	C=O	C=N	C-N	Ar	C-Br
Col-1	172.16	118.52	144.61	121.69-133.56	/
Col-2	168.021	108.79	140.71	120.22-133.77	120.22

IV.3. Spectroscopie UV-Visible

Une série de solutions des composés [Col-1, Col-2], (10^{-5}M) a été préparée dans une solution de CH_2Cl_2 à température ambiante (25°C). L'intervalle d'absorption caractéristique de deux tautomères. Les équilibres donnés dans la littérature se situent dans le domaine visible ultraviolet, respectivement suivant :

Forme	Zone de λ_{max}
Azo	300 – 350 nm
Quinonehydrazone	450 – 500 nm

Les spectres UV-Vis ont été réalisés dans une solution de CH_2Cl_2 et ils ont montré pour tous les ligands, il existe deux bandes d'absorption autour de 300 nm, qui appartiennent à la forme le trans-azobenzène et d'autres à environ 470 nm correspondent à la forme quinone hydrazone, c'est-à-dire La forme azoïque prédomine toujours.

Forme Composé	Azo	Quinonehydrazone
Col-1	299	472
Col-2	309	446

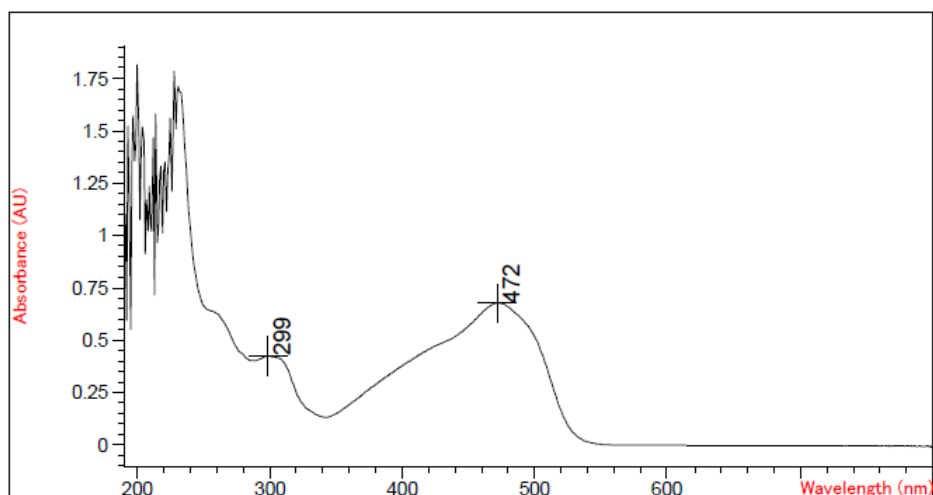


Figure II. 5 : Spectre UV-vis du composé (E)-1-phénylazo-2-naphtol.

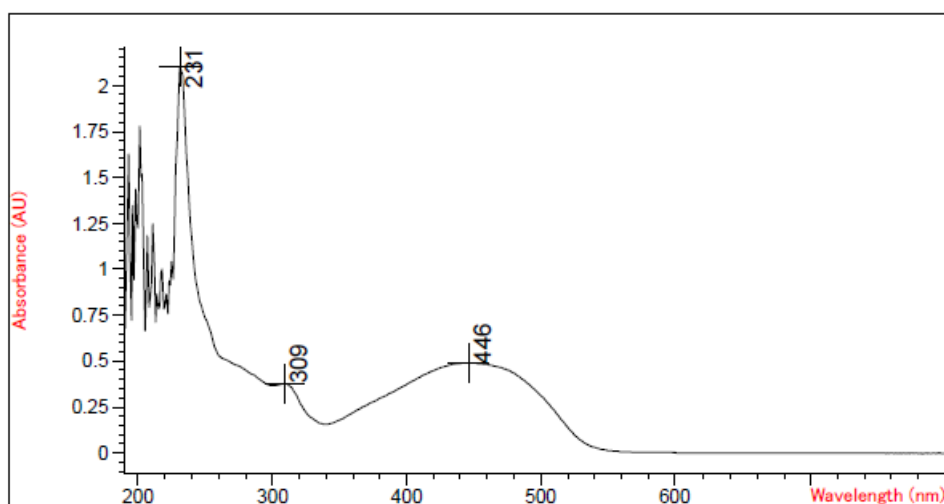


Figure II. 6 : Spectre UV-vis du composé (E)-1-((2,4,6-tribromophenyl) diazenyl)naphthalen-2-ol

V. Etude cristallographique des ligands

V. a. Etude structurale du composé (E)-1-phénylazo-2-naphtol

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

Les cristaux de ce composé cristallisent dans le groupe d'espace P21/c du système monoclinique avec un volume de $1235.80(18) \text{ \AA}^3$, et les paramètres de maille sont :

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

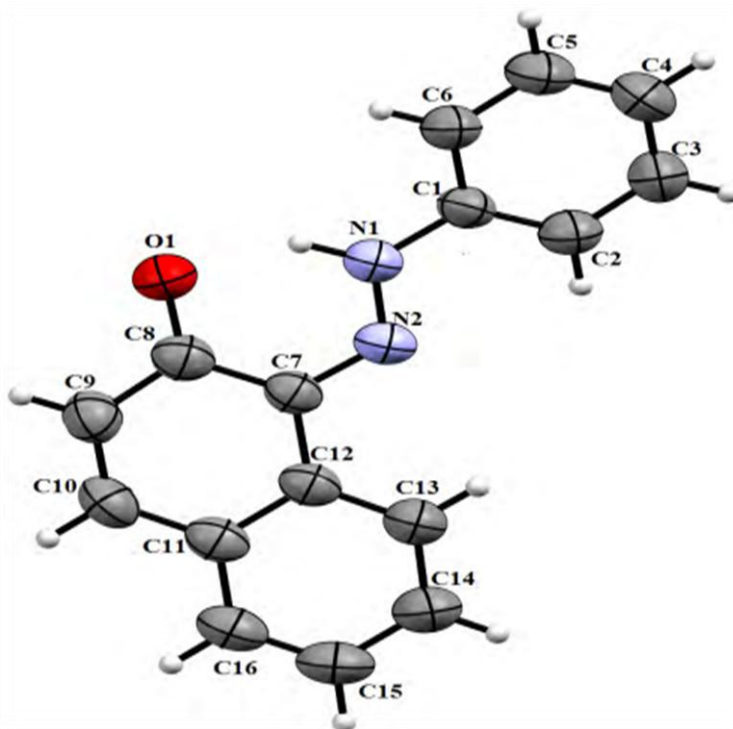


Figure II. 7 : Unité asymétrique du composé (E)-1-phénylazo-2-naphtol.

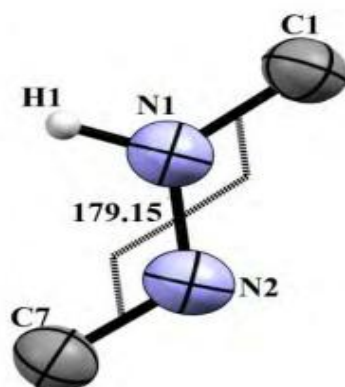


Figure II. 8 : La configuration E du composé (E)-1-phénylazo-2-naphtol.

V. b. Etude cristallographique du composé (E)-1-((2,4,6-tribromophényl)diazenyl)naphthalen-2-ol

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction consiste à sélectionner un bon cristal, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible. Des cristaux sous forme de prisme rouge ont été choisis pour l'étude par la DRX. Cette étude nous a révélé que notre produit de formule générale $C_{16}H_9Br_3N_2O$ cristallise dans groupe d'espace $P 2_12_12_1$ du système orthorhombique, avec un volume de $1538.8(7) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 3.9904(11) \text{ \AA}, b = 15.689(4) \text{ \AA}, c = 24.580(7) \text{ \AA}.$$

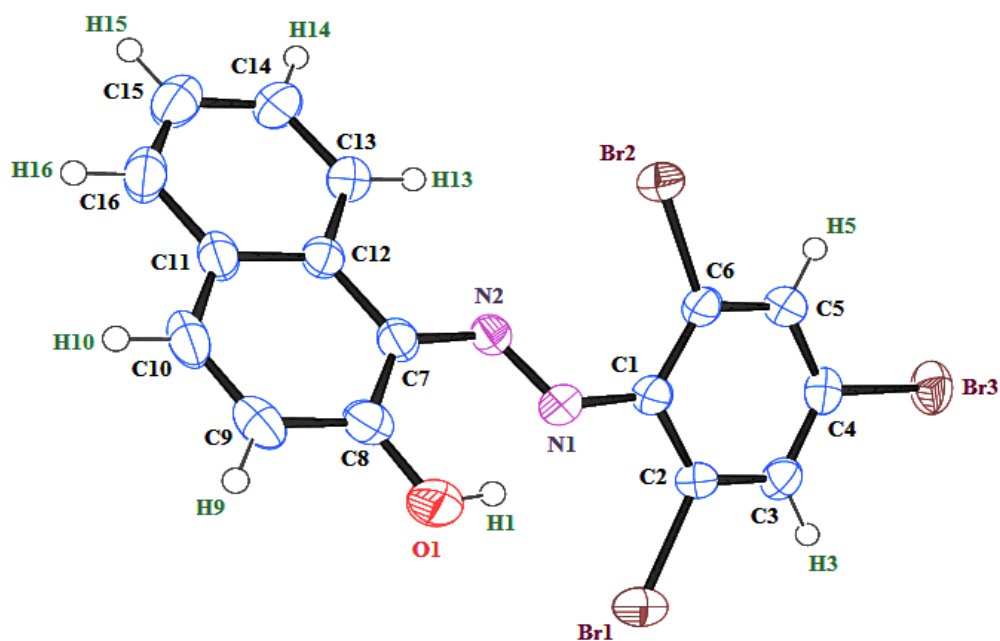


Figure II. 9 : Unité asymétrique du composé (E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol.

La figure montre que la molécule est constituée d'un cycle benzénique et les deux cycles aromatiques du noyau β -naphthol sont reliés entre eux par un pont formé par deux atomes d'azote. Le groupe azoïque adopte la configuration E et la molécule a des liaisons hydrogène N-H...O intramoléculaires dans les cristaux.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des complexes métalliques

Introduction

Dans le présent chapitre, nous nous intéressons à la synthèse et l'étude structurale des complexes métalliques synthétisés à partir des composés azoïques qui sont très colorés et ont été utilisés comme colorants et des pigments pour une longue période. Ils ont reçu beaucoup d'attention et ont été largement utilisés dans de nombreuses applications pratiques telles que les fibres de coloration [33,34], les applications photo-électroniques, les systèmes d'impression, les technologies de stockage optique, les colorants textiles ainsi que dans de nombreuses réactions biologiques et en chimie analytique [35,36]. Récemment, les colorants complexes métalliques ont également attiré une attention croissante en raison de leurs caractéristiques électroniques et géométriques intéressantes dans le cadre de leur demande de stockages moléculaires de la mémoire, des éléments optiques non linéaires, système d'impression, etc. Par conséquent, plusieurs études ont été publiées sur la synthèse et les propriétés spectrales de plusieurs barbituriques azoïques et amino quinoléine, ainsi que leurs complexes de métaux de transition [37- 40].

I. Protocole expérimental

Les complexes ont été synthétisés selon la procédure suivante : en ajoutant 2,0 mmol de ligand à un mélange de 1,0 mmol de $M(OAc)_2 \cdot H_2O$ et THF/MeOH (10/10 ml). Le mélange réactionnel est mis sous une température ambiante pendant 3 heures. Les impuretés ont été éliminés sous vide et le résidu a été lavé deux fois avec une solution d'hexane, une poudre foncée a été obtenue avec un bon rendement de 82%. Le produit résultant a été cristallisé dans une solution de chloroforme et conduit finalement à la formation de cristaux sombres. Mécanisme de la synthèse des complexes :

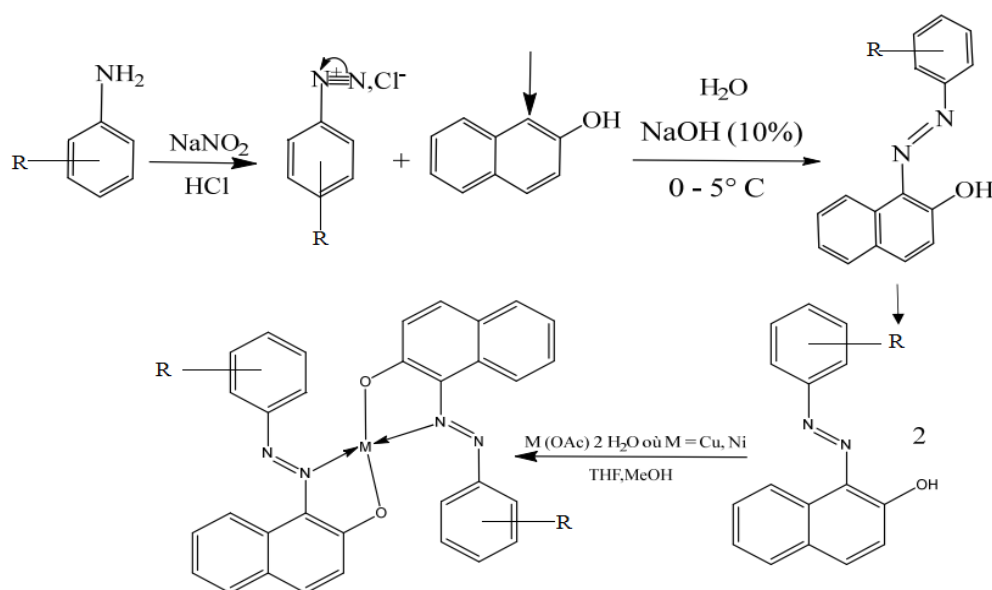




Figure III. 1 : La complexation des ligands azoïques avec l'acétate de cuivre (II)



Figure III. 3 : La recrystallisation des nouveaux complexes

II. Synthèses des complexes

Dans cette partie nous intéresserons à la synthèse et caractérisation des complexes métalliques à partir des ligands azoïques synthétisés en utilisant le métal de transition Cu(II) sous forme des acétates $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

II.1. 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2olate}Copper(II)

Ce complexe monoatomique de Cuivre (II) a été synthétisé selon la méthode précédente en utilisant le ligand synthétisé (E)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]-naphthalen-2-ol en utilisant le $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec un rendement de 78 %.

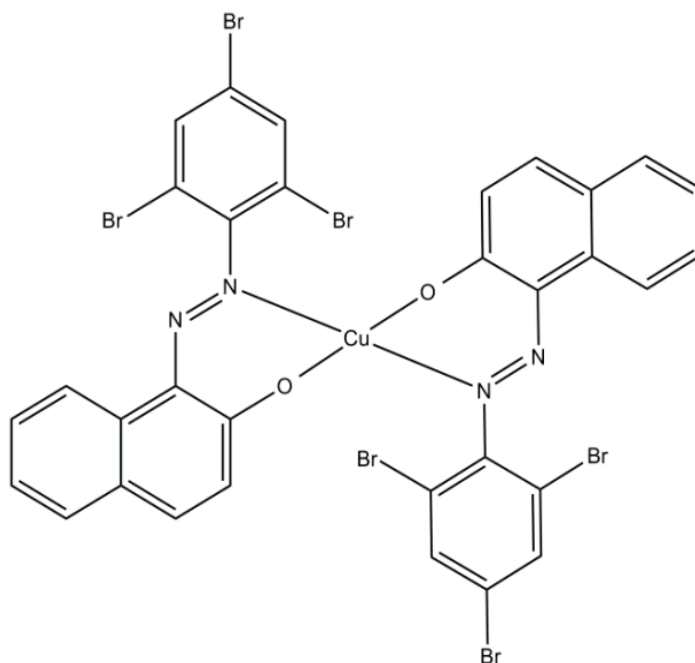


Figure III. 4 : Complexe 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)Naphthalen-2-olate}Copper (II)'.

II.2. 'Bis{(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate}Copper(II)'

Ce complexe de cuivre (II) a été synthétisé selon la méthode citée précédemment partant du ligand (E)-1-phénylazo-2-naphtol et en utilisant le $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le complexe est obtenu avec un bon rendement de 81 % .

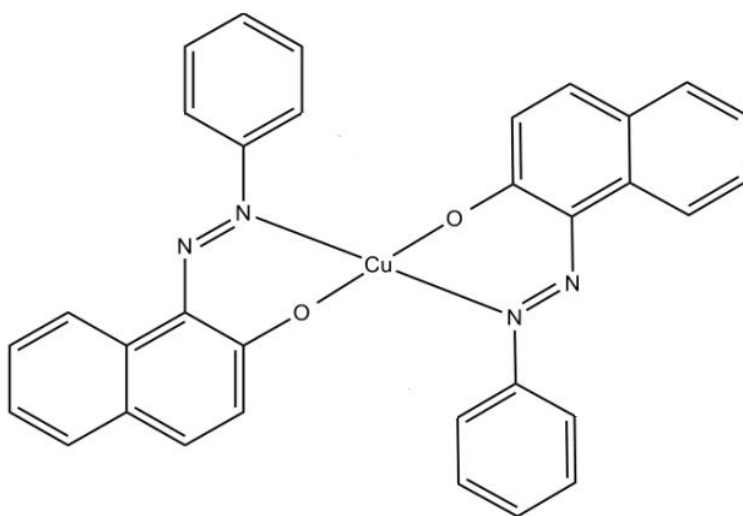


Figure III. 5 : Complexe 'Bis{(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate}Copper(II)'.

III. Caractérisation des complexes

III.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

Le spectre IR du complexe Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)' montre une bande de vibration située à 1360 cm^{-1} qui est attribuée à la fonction N=N, une absorption se situe autour de 1149 cm^{-1} est due au vibration de la liaison C-N, une autre bande de vibration apparait vers 645 cm^{-1} correspondant au groupement C-Br, une bande située vers 1207 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration de la liaison C-O (aromatique). Les bandes qui se situent vers 1498 cm^{-1} et 2945 cm^{-1} indiquent la présence de la fonction C=C et C-H (aromatique), Une bande de vibration située vers 417 cm^{-1} est attribuée au groupement (Cu-N) et une autre observée vers 558 cm^{-1} est attribuée au groupement (Cu-O).

On peut également noter la disparition de la bande large située entre 3200 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} dans le ligand caractéristique de la vibration de la fonction (O-H), ça est due à la création d'une liaison entre le métal et l'oxygène de type M-X. Cela se répète pour tous les spectres IR des complexes synthétisés, et qui sont regroupés dans les annexes.

Tableau III. 1: Bandes IR caractéristiques des complexes (νcm^{-1})

Complexe	Cu-N	Cu-O	N=N	N-C	Br-C	C-O	C=C	C-H
Cp-1	417.17	558.04	1361.82	1149.17	645.63	1252.78	1498.87	2945.18
Cp-2	464.90	552.02	1344.68	1146.46	\	1213.97	1470.63	2937.01

III.2. Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Vis du complexe CP-1 réalisé dans une solution CH_2Cl_2 montre trois bandes d'absorption; bandes fortes observées dans la gamme 268 nm est due à la transition de transfert de charge au sein du ligand, avec les caractéristiques observées autour de 382 nm sont généralement associées à la forme azoïque du ligand, une autre bande est observée vers 462 nm, attribuée au transfert de charge du ligand complexes métal-ligand.

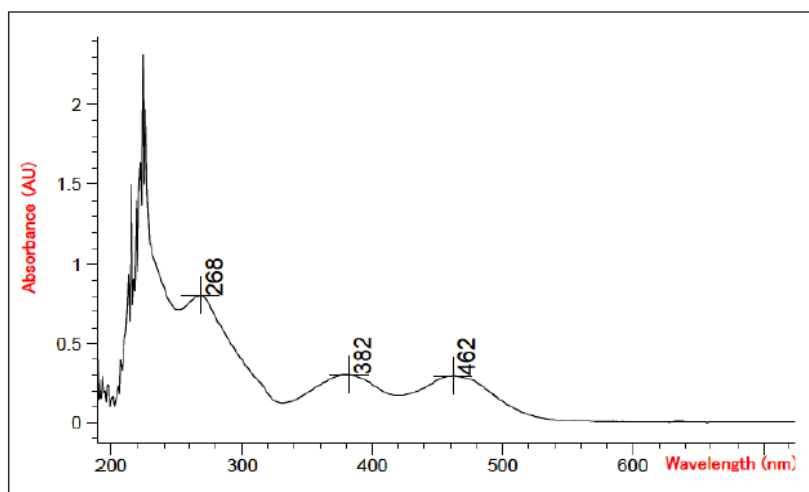


Figure III. 6 : Spectre UV-Visible du complexe 'Copper (II) bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazanyl) naphthalen-2-olate}'.

Le spectre UV-Visible fait en solution de CH_2Cl_2 , montre pour le complexe Cp-2 une bande d'absorption observée vers 320 nm appartenant à la forme trans azobenzène, la bande caractéristique observée vers 374 nm est habituellement associée à la forme azoïque du ligand, une autre bande est observée vers 502 nm associée au transfert de charge du complexe métal-ligand.

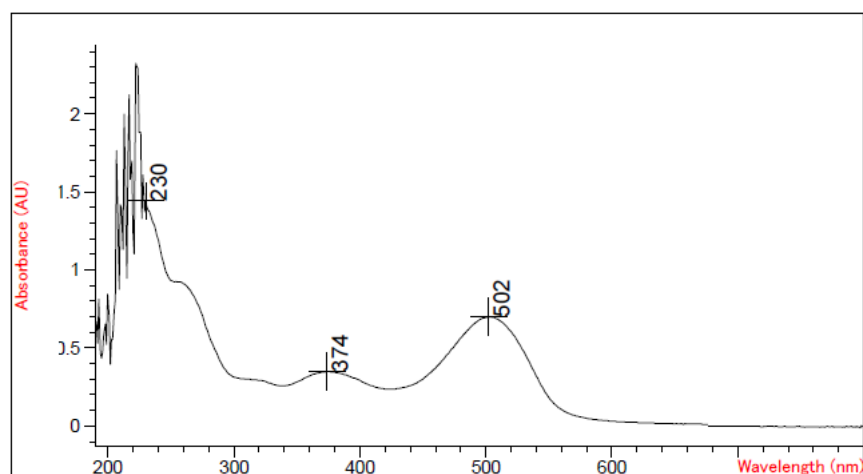


Figure III. 7 : Spectre UV-Visible du complexe 'Bis {(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate}Copper (II)'

III.3. Etude cristallographique des complexes

a. Etude structurale du complexe Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazanyl) naphthalen-2-olate}Copper (II)'

La diffraction des rayons X est la technique la plus puissante pour étudier la structure des composés. Elle permet de localiser avec une grande précision la position de chacun des atomes constituant la molécule. Des cristaux sous forme des aiguilles rouge ont été

sélectionnés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre à détecteur bidimensionnel. Cette étude nous a révélé que notre produit de formule générale $C_{32}H_{16}Br_6CuN_4O_2$ cristallise dans le groupe d'espace P21 du système monoclinique, avec un volume de $1786.6 (2) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 11.9423 (7) \text{ \AA}, b = 12.1314 (10) \text{ \AA}, c = 12.8974 (10) \text{ \AA}, \beta = 107.032(4)^\circ.$$

La détermination structurale du complexe 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazényl)naphthalen-2-olate}Copper (II)' a permis d'établir le modèle structural de l'unité asymétrique brute $C_{32}H_{16}Br_6CuN_4O_2$ (Figure IV. 4). La molécule du complexe de cuivre monoatomique obtenu est constituée de deux ligands azoïques bidentates liés à l'atome de cuivre. Chaque ligand se coordine par l'atome d'azote en α du noyau benzénique et par l'oxygène du naphtol, on constate le maintien de la configuration E des ligands par rapport au pont -N=N-.

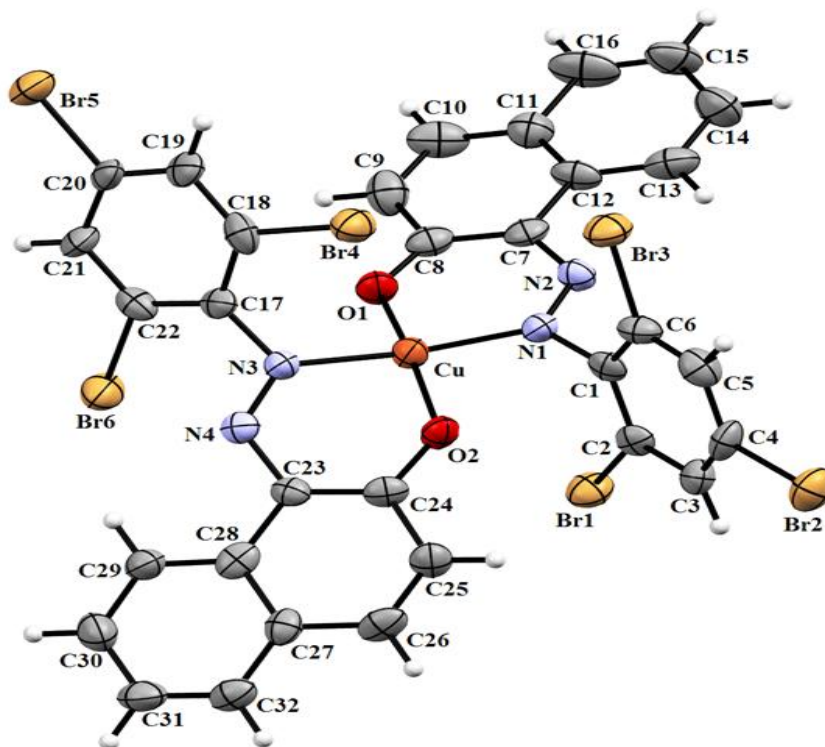


Figure III. 8 : Unité asymétrique du complexe Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazényl)naphthalen-2-olate}Copper (II)'

b. Etude structurale du complexe 'Bis {(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate}Copper (II)'

Après des essais de recristallisation du complexe, nous avons pu obtenir de beaux cristaux sous forme de prisme noire qui ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre à détecteur bidimensionnel au laboratoire de l'unité de recherche (CHEMS), Constantine

(Algérie). Cette étude nous a révélé que notre complexe de formule générale $\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})_2$ cristallise dans le groupe d'espace P21/n du système monoclinique, avec les paramètres de maille : $a = 17.34 (2) \text{ \AA}$, $b = 3.90 (10) \text{ \AA}$, $c = 17.46 (12) \text{ \AA}$, $\beta = 96.9 (5)^\circ$.

La détermination structurale du complexe monoatomique Bis{(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate}Copper (II)' a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée de la molécule du ligand azoïque bidentate lié à l'atome du métal Cuivre (II). Le complexe est constitué de deux ligands coordonnés au métal (Figure III. 9), chaque ligand est bidentate et se coordine par l'atome d'oxygène et l'atome d'azote en α du noyau benzénique.

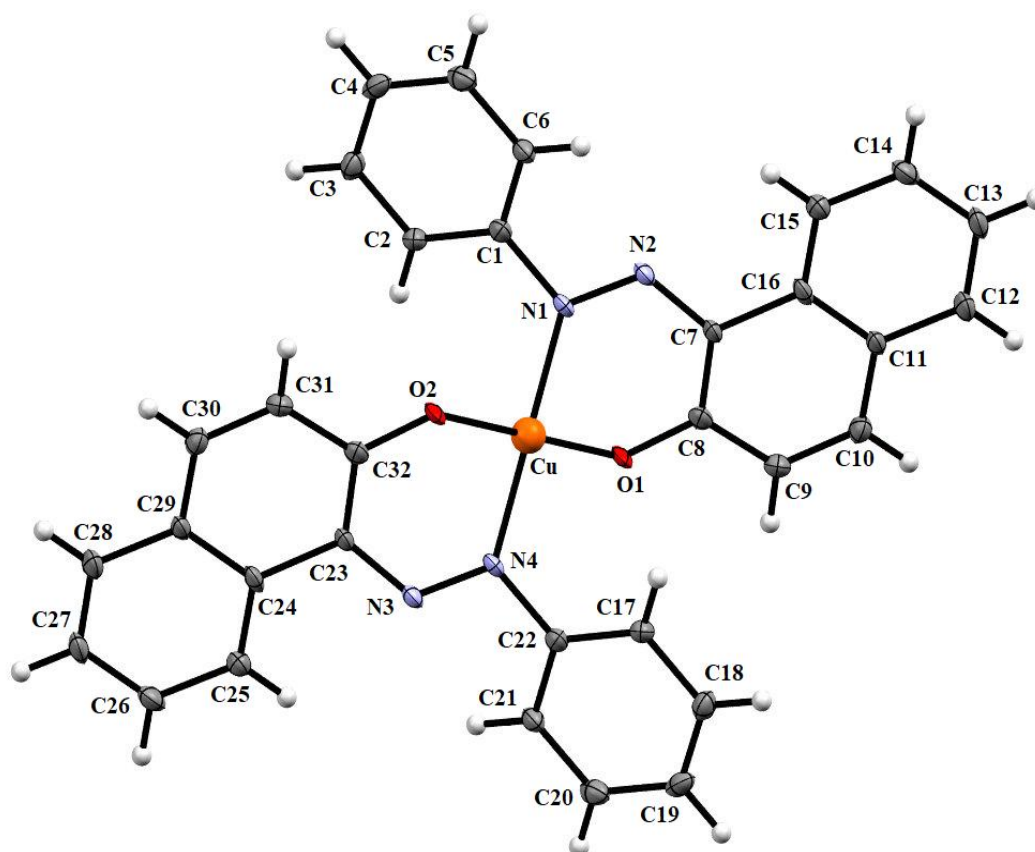


Figure III. 9 : Unité asymétrique du complexe 'Bis {(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate}Copper (II)'

Conclusion générale

Dans notre étude nous nous sommes intéressées à la synthèse des colorants azoïques et leurs complexes métalliques de cuivre (II), puis la caractérisation de ces composés en utilisant plusieurs méthodes d'analyse : spectroscopie UV-Visible, spectroscopie infrarouge IR, la résonance magnétique nucléaire RMN ^1H et ^{13}C et l'étude structurale des composés obtenus par diffraction DRX sur monocristal.

La préparation des colorants azoïques est basée sur la formation du groupement azo $\text{N}=\text{N}$ par deux étapes essentielles : La formation de sel de diazonium par la diazotation d'une amine primaire c'est la première étape et la deuxième étape c'est la copulation du sel de diazonium formé avec le substrat aromatique de β -naphthol. Il s'agit des nouveaux ligands suivants :

- (E)-1-phénylazo-2-naphthol
- (E)-1-((2,4,6-tribromophényl) diazenyl) naphthalen-2-ol.

Ces composés azoïques obtenus sont utilisés comme ligands pour réaliser des complexes avec le métal de transition Cu(II) (complexation) et conduit à des nouveaux complexes ou colorants métalliques, nous avons obtenu les complexes suivants :

- Bis{(E)-1-(phényl-azo)-2-naphtholate}Copper(II)
- Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophényl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)

Ces complexes sont constitués de deux ligands chélatants bidentés, en configuration trans, se coordonnant à Cu(II) et existant sous la même forme ML_2X_2 , résultant en des hybridations dsp^2 appartenant à une géométrie plane carrée.

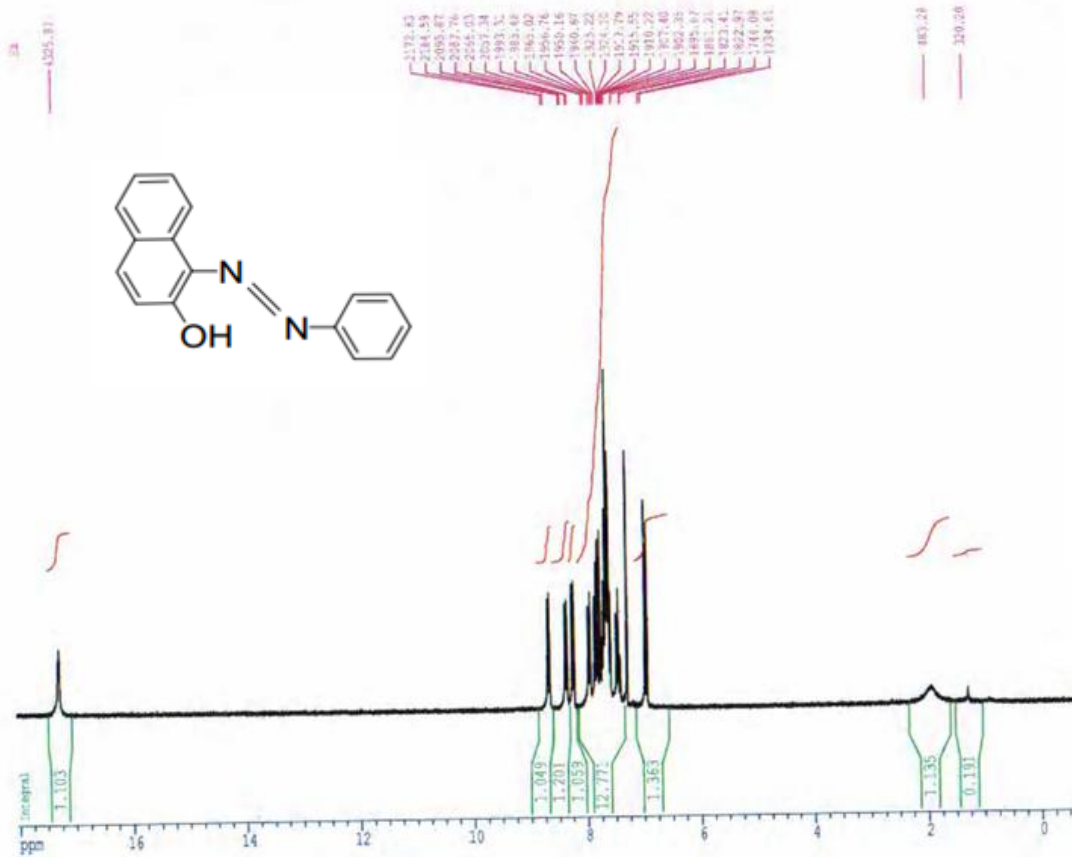
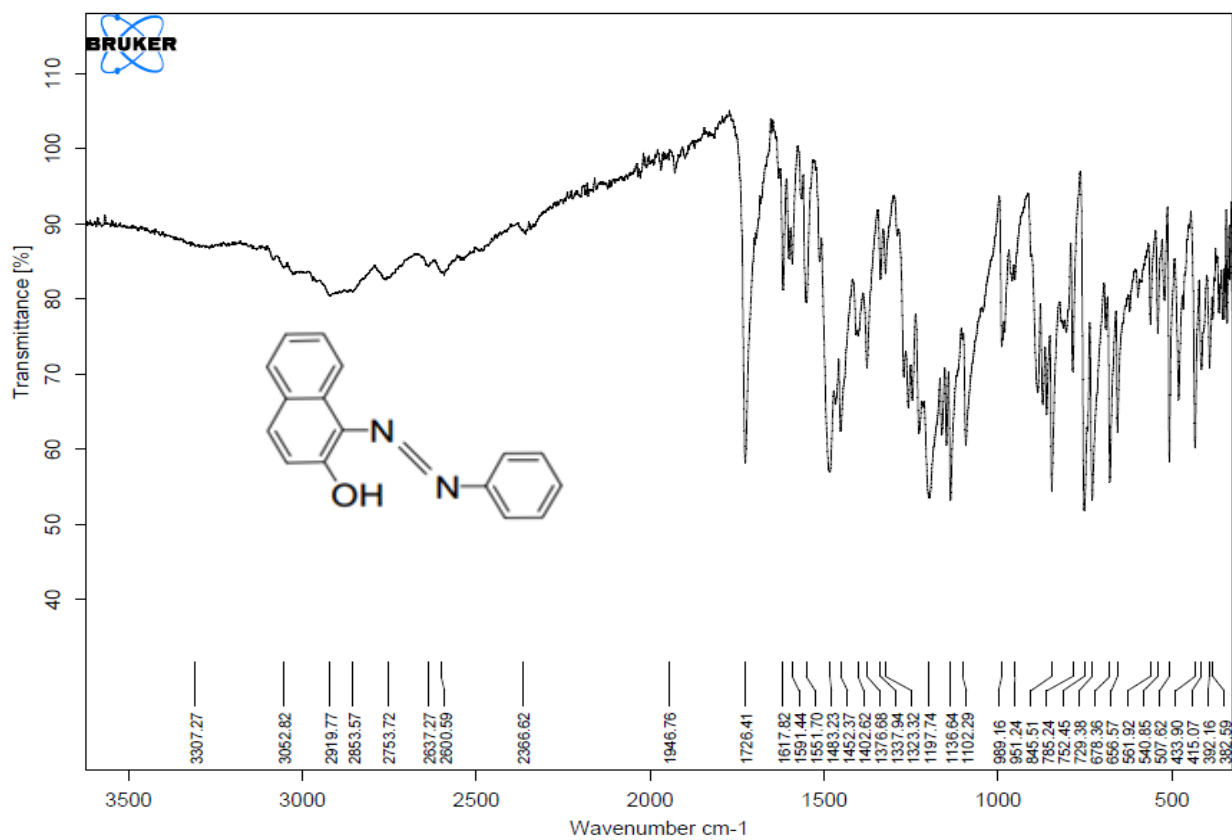
Des études de spectroscopie UV-Visible ont montré que la bande d'absorption dans les spectres des complexes métalliques sont plus intenses que ceux des ligands, et ceci confirme l'intensité de la couleur du complexe par rapport au ligand.

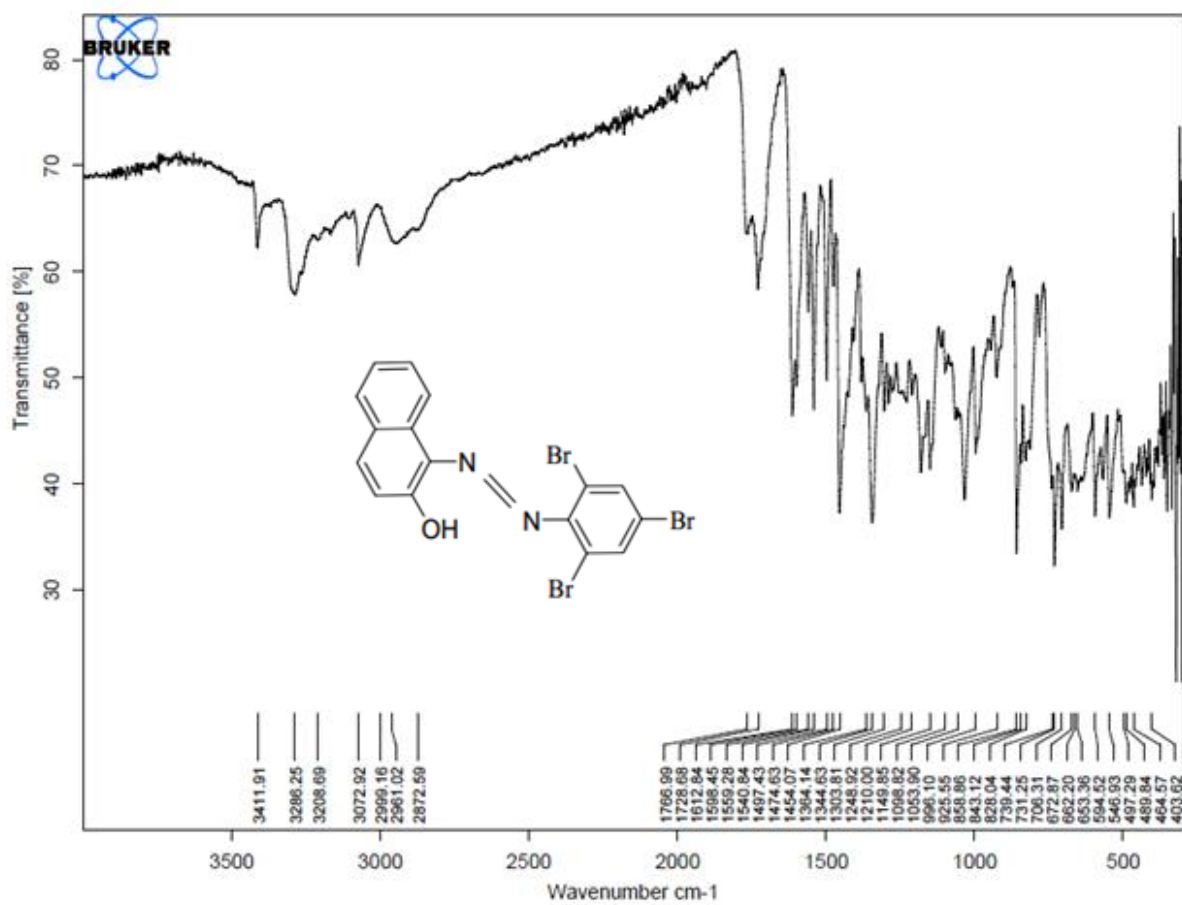
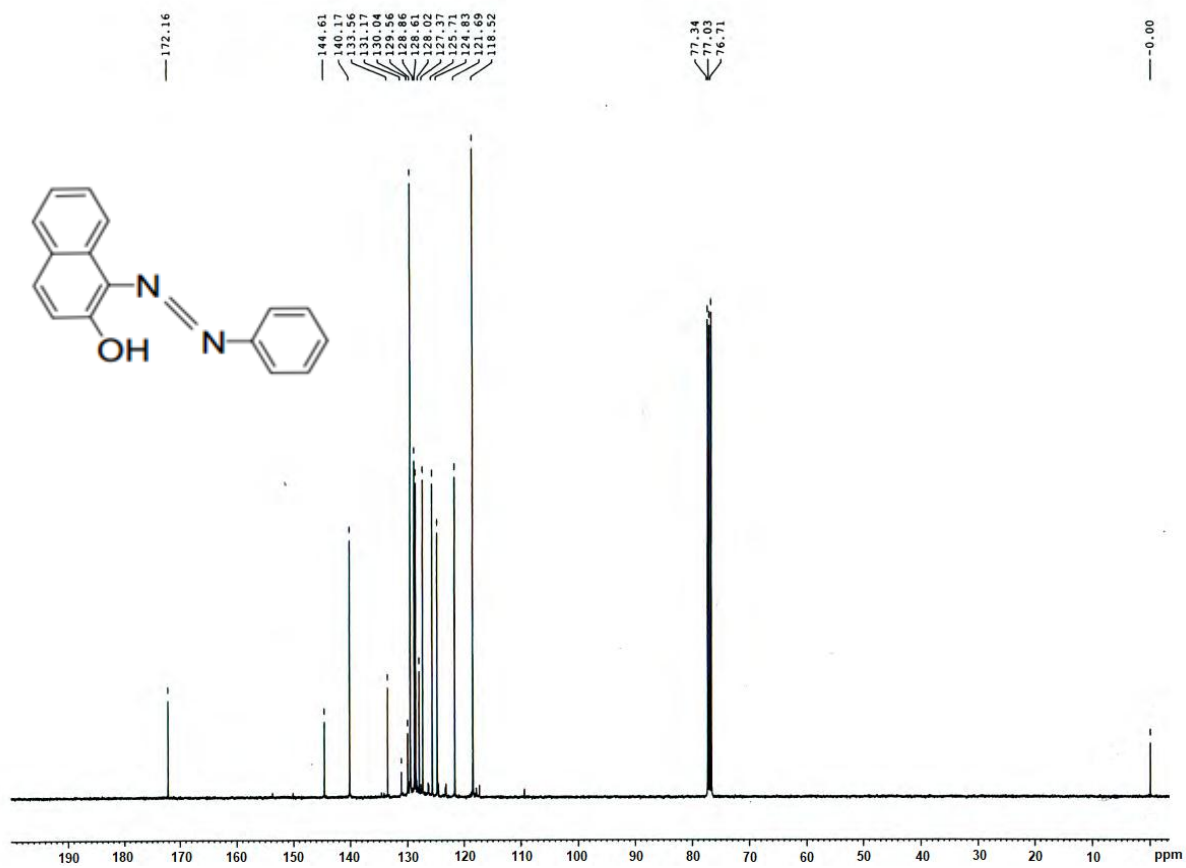
Bibliographies

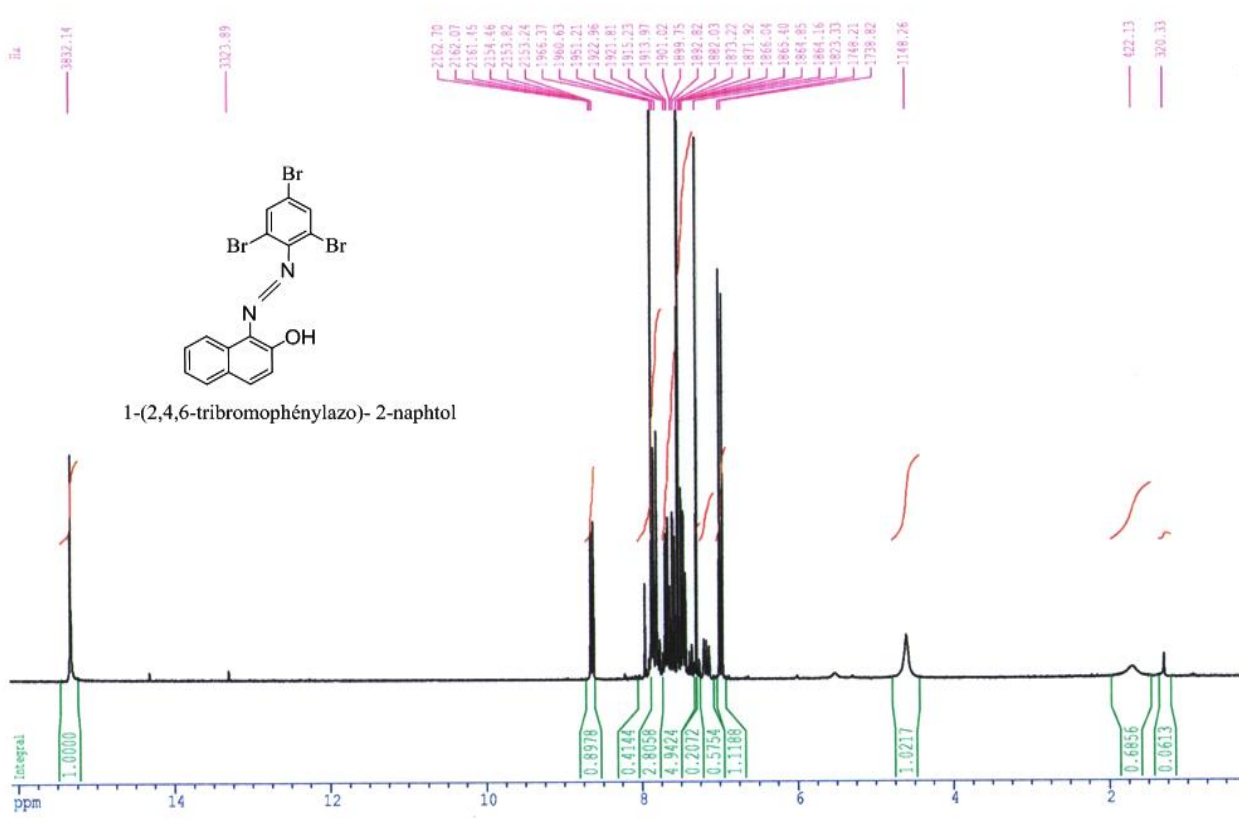
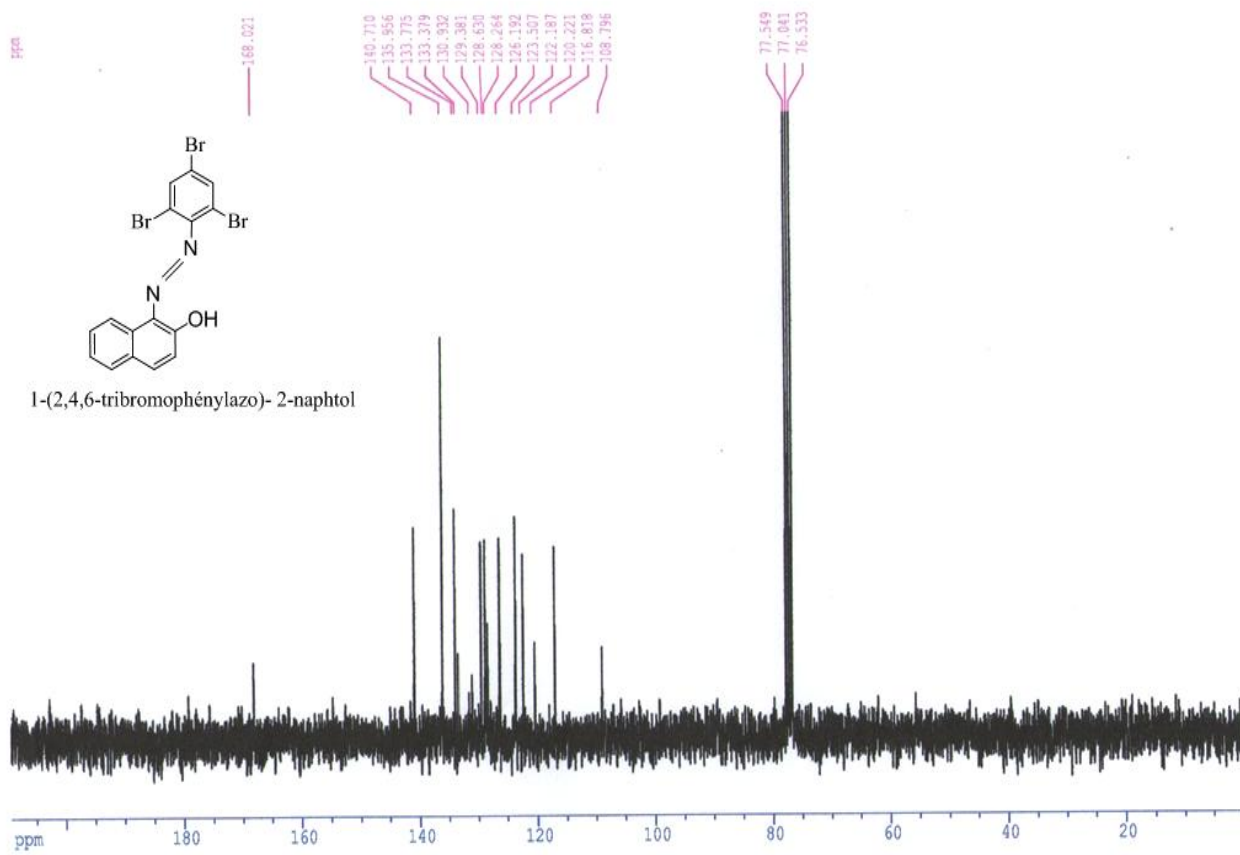
- [1]: A.Hinchcliff. Modeling molecular structure, Wiley & Sons, chic Lester, 57, 1996.
- [2]: Ionisation-Désorption de composées organique par impact de fragments de fission du californium 252 en spectrométrie de masse à temps de vol. Stéphane bouchonnet. thèse de doctorat de l'université de paris XI. Centre d'Orsay, 1993.
- [3]: Christie, M. R. collor chemistry: A Bref historical perspective. RSC. (2007).
- [4]: Sbai, G,oukILI, K, loukili,M.etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène. Journal de l'innovation et les études appliquées, 2016, Vol. 16, (2016), p 272-279.
- [5]: Ben.Mansour, H,boughzala, O,Drid,D,Barillier, D, Chekirghedira, L, mosratl. R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, Vol 24, (2011), p 193-327.
- [6]: <https://tpeyesinventions.wordpress.com/2017/01/03/idefinition-de-la-couleur-et-de-la-vision/>.
- [7]: Capon, M, courielleu, V, valtte, C.chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique, (1993).
- [8]: <http://webphysique.fr/auxochrome/>.
- [9]: Seyewetz, A, iisley P.chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l'Académie de Médecine, Paris, (1896).
- [10]: Bizani E, fytianos k, poulios I,tsIridis V.photocatalytic decolonization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, journal of Hazardous Materials, vole 136, (2006), p 85–94.
- [11]: Ben Mansour H, Latrach Tlemcani L, Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires. Journal de Phytothérapie, vol 7, (2009), 202–210.
- [12]: M.N crepy M.N dermatoses professionnelles aux colorants. Fiche d'allergologie
- [13]: Christie R.M colour chemistry. The Royal Society of chemistry, cambridge, United Kingdom. 2nd edition, (2001).
- [14]: F.A cotton G. wilkinson P.L gaus, basic inorganic chemistry, Ed. John Wiley 1995.
- [15]: A.A grinberg an introduction to the chemistry of complex compounds Pergamons press Oxford 1962.
- [16]: G.wilkinson, R.D gillard, J.A mccleveertys. comprehensive coordination chemistry.1999.

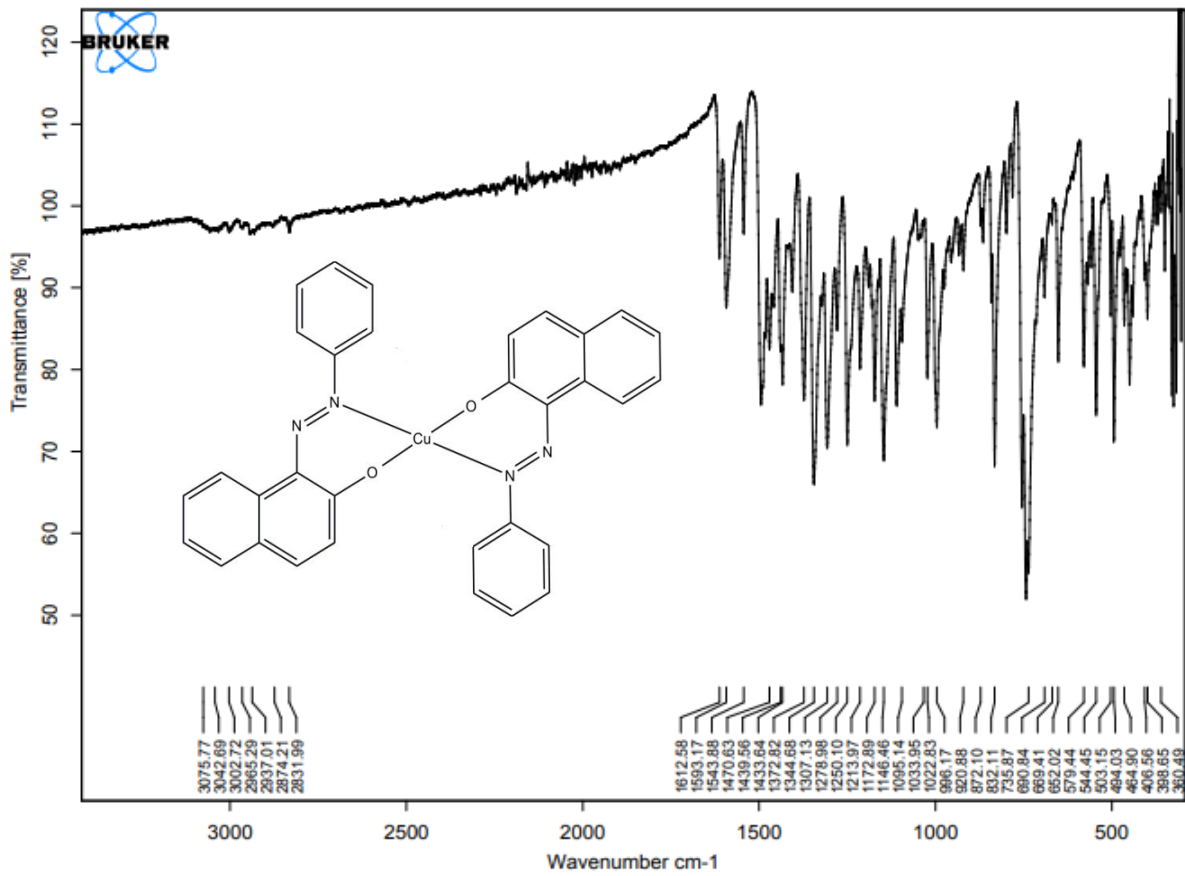
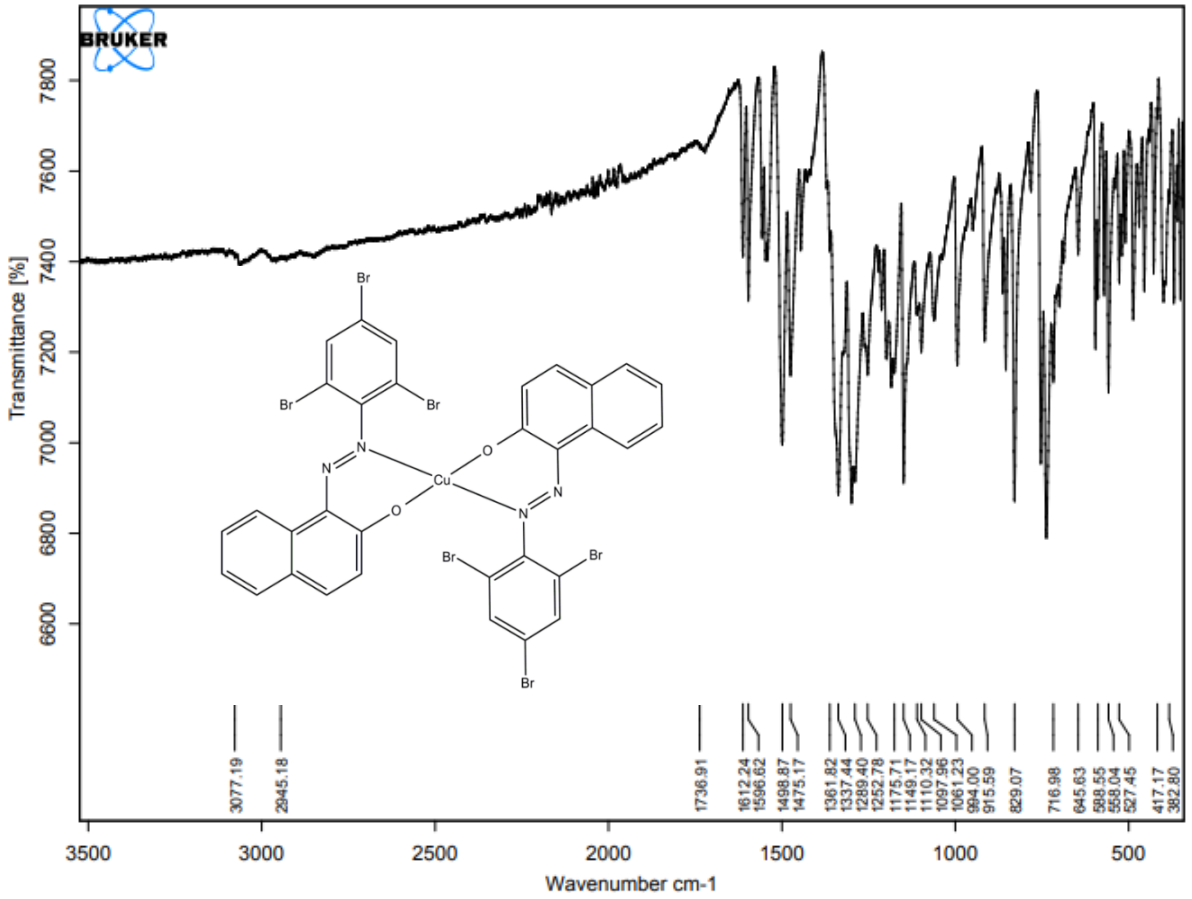
- [17]: F.A. Cotton G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, Ed. John Wiley 1995
- [18]: S.F.A. Kettle, *Physico-Chimie Inorganique*. Ed. De Boeck 1999
- [19]: P. Pradyot; *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, (2003).
- [20]: Cotton F. Albert, Wilkinson Geoffrey, Gaus L. Paul, *Basic Inorganic Chemistry*, New York, John Wiley & Sons, 1995, 838 p. (ISBN 0-471-50532-3)
- [21]: René Poilblanc «*Chimie de coordination*» (<http://www.universalis.fr/encyclopedie/coordination-chimie-chimie-de-coordination>) [archive], sur Encyclopædia Universalis (consulté le 6 janvier 2016).
- [22]: J.A. Ghautier J.G. Kiger et F. Pellerin «*Les colorants naturels et de synthèse à usage pharmaceutique et alimentaire* ». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, (1964)
- [23]: Ben Aouida M.A. *Mémoire de magister université Mentouri Constantine* (2010)
- [24]: Michael B. Smith Jerry March, *Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure* [archive], 6e ed 2007, New York Wiley-Interscience. (ISBN 0-471-72091-7).
- [25]: Revenir plus haut en: a b et c Klaus Hunger, Peter Mischke, Wolfgang Rieper, Roderich Raue, Klaus Kunde, Aloys Engel, *Azo Dyes in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005, Wiley-VCH, Weinheim. DOI:10.1002/14356007.a03_245.
- [26]: J.L. Hartwell and Louis F. Fieser, *Coupling of o-tolidine and Chicago acid* [archive], *Org. Synth.*, coll. « vol. 2 », p. 145
- [27]: H.T. Clarke and W.R. Kirner, *Methyl red* [archive], *Org. Synth.*, coll. « vol. 1 », p. 374
- [28]: Clegg, W. *X-ray Crystallography*. Oxford University, 2 ed, New York, 2015
- [29]: P. Grecias «*Chimie Organique : cours et exercices d'application* », *Technique et documentaire*, Lavoisier, p.358, pp.456-457.
- [30]: C. Ouahes, «*Chimie Organique* », 1988, O.P.U, p. 296
- [31]: Encyclopédie "Hachette" CD ROM.
- [32]: Koh J, Greaves AJ. *Dyes Pigments* 2001;50:13.
- [33]: Sekar N. *Colourage* 1999;46:63.
- [34]: Broekaert JAC. *Anal Chim Acta* 1981;124:421.
- [35]: Amin AL, Mohammed TY. *Talanta* 2001;54:611.
- [36]: Wu S, Qian W, Xia Z, Zou Y, Wang S, Shen S, et al. *Chem Phys Lett* 2000;330:535.
- [37]: Quanli Ma, Huimin Ma, Meihong Su, Zhihua W, Lihua N, Shuchuan L. *Anal Chim Acta* 2001;439:73.
- [38]: Amin AS, Mohammed TY, Mousa AA. *Spectrochim Acta Part A* 2003;59:2577.
- [39]: Song H, Chen K, Tian H. *Dyes Pigments* 2002;53:257.

Annexes









Résumé

Les matières colorantes constituent un grand espace dans nos vies où la recherche autour d'elles ne nuit pas à l'évolution et attire l'attention des chimistes sur leurs propriétés, leurs domaines d'utilisation et leurs méthodes de synthèse.

Cette étude vise à améliorer les caractéristiques de ces couleurs en ajoutant le métal de cuivre. Par conséquent, des tests et des analyses ont été réalisés. Les résultats ont montré une amélioration significative des caractéristiques de ces couleurs comme une augmentation des facteurs de tolérance à la lumière.

Summary

Coloring matters constitute a large space in our lives where the research around them does not harm evolution and draws the attention of chemists to their properties, their fields of use and their synthesis methods.

This study aims to improve the characteristics of these colors by adding copper metal. As a result, tests and trials have been identified. The results showed a significant improvement in the characteristics of these colors as an increase in light and tolerance factors.

ملخص

تشكل المواد الصابغة حيزا كبيرا في حياتنا حيث لا ينفك البحث حولها عن التطور وجلب أنظار الكيميائيين حول خصائصها ومجالات استعمالها وطرق صناعتها تهدف هاته الدراسة إلى تحسين خصائص هاته الملونات عن طريق إضافة معدن النحاس وعليه تم تحديد الاختبارات والفحوص اللازمة وقد أظهرت النتائج تحسن كبير في خصائص هاته الملونات كزيادة تحمل الضوء والعوامل الخارجية.