

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE 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 :

DJAIDJA Saliha

SACI Hafida

Intitulé

Synthèse et propriétés physico-chimiques des colorants azoïques

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. Nabila Benabila	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
Dr. Souheyla Chetioui	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
Dr. Faiza Meritate	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier dieu qui ma donner la capacité et le courage d'achever ce travail et qui m'a aidé à surmonter toutes les difficultés et les épreuves que j'ai pu rencontrer au cours de la préparation de ce mémoire Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de matériaux de la faculté de sciences de matières de l'Université Mohamed Boudiaf Msila. C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que je voudrais remercier toutes les personnes ayant contribué à la réalisation de ce travail.

Il m'a particulièrement agréables d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à notre encadrant Dr. Chetioui Souheyla pour son aide et ses remarques pertinentes, surtout ses critiques judicieuses. Nous remercions également les membres de jury Dr. Nabila Benabila et Dr. Faiza Meritate d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Un grand merci à Mr N. Arioua, l'ingénieur des laboratoires des sciences de la matière. Nous remercions aussi le Pr. KHENICHE Abdelhakim le chef de département de chimie à l'université de M'sila.

Toute notre reconnaissance envers les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Je remercie toutes les personnes qui m'ont encouragé.

Dédicaces

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

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

Ma mère

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.

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...Merci d'être toujours là pour nous.

Sommaire

Introduction générale.....	2
----------------------------	---

CHAPITRE I : Généralités sur les colorants azoïques

I. Généralités sur les colorants.....	4
I. 1. Aperçu historique.....	4
I.2. Définition.....	4
I. 3. Nomenclature et classification.....	5
I. 4. Nature des principaux colorants.....	6
I. 4. 1. Les colorants naturel.....	6
I. 4. 2. Colorants naturels obtenus à partir de plantes.....	7
I. 4. 3. Colorants naturels obtenus à partir d'animaux.....	7
I. 4. 4. Colorants naturels obtenus à partir de minéraux	8
I. 5. Colorants synthétiques.....	8
I. 5. 1. Les colorants azoïques.....	8
I. 5. 2. Définition des colorants azoïques.....	8
I. 5. 3. Colorants mono-azoïques.....	9
X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques.....	9
X est benzénique, Y est naphtalénique.....	9
X et Y sont naphtalénique.....	10
I. 5. 4. Colorants diazoïques.....	10
Diazoïques primaires.....	10
Diazoïques secondaires asymétriques.....	11
Diazoïques secondaires asymétriques.....	11
I. 5. 5. Colorants poly-azoïques.....	11
I. 5. 6. Considérations structurelles.....	11
I. 5.7. Toxicité.....	12
I. 5. 8. Colorants azoïques à usage pharmaceutique et alimentaire.....	13
I. 5. 9. Quelques structures chimiques de composants azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique.....	14
I. 5. 10. Applications industrielles.....	16

Chapitre II : Synthèse de quelques colorants azoïques

II. 1. Introduction.....	17
II. 2. Matériel.....	17
II. 4. Recristallisation.....	18
a. Le but d'une recristallisation.....	18
b. Etapes d'une recristallisation.....	18
II. 5. Synthèse des composés azoïques.....	19
a. Diazotation.....	19
b. Copulation diazoïque.....	19
II. 6. Résultats expérimentaux et interprétation.....	23
II. 7. Analyse spectroscopique.....	24
II. 7. 1. Généralités sur les méthodes spectroscopiques.....	24
II. 7. 2. L'interprétation des spectres des composés synthétisés.....	24
RMN ¹ H.....	24
RMN ¹³ C.....	25
Infrarouge (IR).....	26
Spectroscopie UV-Visible.....	27

Chapitre III: Etude cristallographique par diffraction DRX

III. Introduction.....	30
III. 1. Etude cristallographique des composés synthétisés.....	30
III. 2. Détermination et résolution des structures cristallines.....	30
III. 2. 1. Etude structurale du composé 1-(phenyldiazenyl)naphthalene-2-ol.....	31
III.2.2. Etude structurale du composé (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol	32
III.2.3. Etude structurale du composé (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol	32
III.2.4. Etude structurale du composé (E)-1-((4-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol	33
Conclusion générale	35
Références.....	36
Annexes	38
Résumés.....	44

Liste des figures

Figure I.1 : Domaines d'absorption de quelques couleurs.....	05
Schéma II.1 : La synthèse des colorants azoïques.....	17
Schéma II. 2: La formation du sel de diazonium.....	20
Schéma II. 3: Mécanisme réactionnel de la diazotation.....	21
Figure II. 3 : Spectre UV-vis du composé Azo-1.....	28
Figure II. 4 : Spectre UV-vis du composé Azo-2.....	28
Figure II. 5 : Spectre UV-vis du composé Azo-3.....	29
Figure II. 6 : Spectre UV-vis du composé Azo-4.....	29
Figure III. 1: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule 1-(phenyldiazenyl)naphthalene-2-ol.....	31
Figure III. 2: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol.....	32
Figure III. 3: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol.....	33
Figure III. 4: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule (E)-1-((4-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol.....	34

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	06
Tableau I.2: Quelques structures chimiques de composés azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique.....	15
Tableau II. 1 : Les colorantes synthétisés.....	23
Tableau II. 2 Principaux signaux RMN ¹H des colorants synthétisés.....	25
Tableau II.3 Les principaux pics RMN ¹³C des colorants synthétisés.....	25
Tableau II. 4 : Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels des colorants synthétisés.....	26
Tableau II. 5 : Bandes d'absorption UV-Vis des colorants synthétisés.....	27

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. L'homme a d'abord utilisé les pigments des «terres colorées», puis ceux des fibres végétales et animales. ^[1] Les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. ^[2]

Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. ^[3]

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 ses composés pour colorer diverses matières telles que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires,.....etc.

Les colorants ne sont pas identiques aux pigments car les pigments sont insolubles dans le milieu où ils sont appliqués. La structure des composés organiques détermine leurs propriétés ; tout colorant est généralement considéré comme composé organique insaturé et aromatique, en présence de groupes chimiques appelés chromophores qui produit la couleur intrinsèque.

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.

En 1859, Johann Peter Griess découvrait la réaction de diazotation puis la réaction de couplage azo, par laquelle on produit à l'heure actuelle une grande partie des colorants synthétiques. La réaction la plus importante c'est la réaction entre le composé de diazonium et les dérivés de naphthol. Le composé ainsi formé est appelé composé azoïque ou colorant azoïque. Il est stable et coloré. ^[4]

Introduction générale

Dans ce travail, présenté en trois parties, nous évoquerons, en première partie, Généralités sur les azo-composés. En deuxième partie, on décrira la voie de synthèse de quelques colorants azoïques qui nous a conduit l'obtention de quelques dérivés d'azo-naphtols, avec l'identification des groupements majeurs de ces dérivés par RMN (^1H , ^{13}C) et infrarouge des composés obtenus. En troisième partie, on exposera une étude cristallographique par DRX des composés obtenus.

Mots clés : Synthèse, azo-composés, colorants, diazotation, copulation, ligands azoïques, DRX, RMN, IR, UV-Visible, DRX.

Chapitre I
Généralités sur les
Colorants azoïques

I. Généralités sur les colorants

I. 1. Aperçu historique

Dès 3000 ans avant notre ère, les chinois se servaient déjà du cinabre (ou sulfure de mercure) pour la préparation du rouge vermillon tandis que les égyptiens utilisaient, entre autre, de la garance fournissant un colorant rouge permettant de teindre les étoffes. Les colorants employés n'étaient plus seulement minéraux mais également d'origine Organique ^[5], en utilisant divers matériaux provenant de plantes, d'animaux.

Jusque vers la fin du XIX^e 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 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.

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance. ^[6]

I.2. Définition

Un colorant est une substance capable de teindre les fibres végétales et animales. En chimie on appelle la substance un colorant capable d'absorber certaines longueurs, des substances qui sont fixées dans d'autres substances et qui confèrent une couleur stable à des facteurs physiques ou chimiques tels que la lumière et les agents oxydants.

La molécule de colorant est composée de la partie auxochrome ("augmenter la couleur"), c'est à dire sont des groupes chargés positivement qui intensifient une substance ou un chromophore dans la synthèse des colorants et de la partie chromophore, qui provoquent l'absorption de la molécule dans la région visible du spectre électromagnétique. Il s'agit d'un composé coloré qui doit présenter impérativement une affinité pour la fibre et/ou le filament à teindre (propriété d'« attraction » physico-chimique du colorant pour le substrat).

Pour les colorants organiques, les trois Chromophores plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique.

Par exemple, le carotène est le chromophore qui donne leur couleur à de nombreux fruits, 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).^[7]

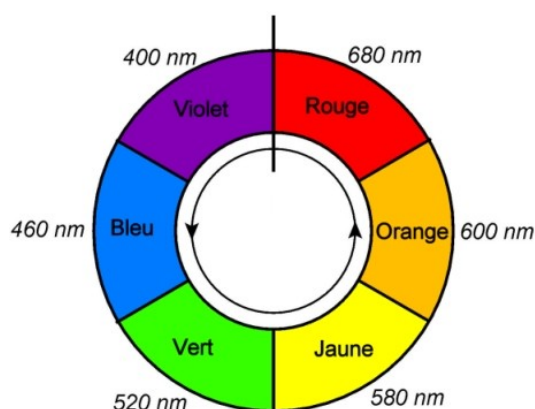


Figure I.1 : Domaines d'absorption de quelques couleurs

I. 3. Nomenclature et classification

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le couleur Index sous 40000 dénominations commerciales.

Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Yellow 1).^[8]

. Les cinq volumes du Colour Index ont trait à la classification des colorants selon leur usage (nuance, applications, solidités), leurs constitutions chimiques ainsi que leurs marques commerciales.

Le système de classification a été conçu pour la première fois par le minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner à la fin du XVIIIe siècle. Peu de temps après, le peintre écossais Patrick Syme a mis à jour le guide de Werner, en faisant correspondre les échantillons de couleurs et sa propre liste d'exemples à la nomenclature fournie.

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

La classification des colorants peut être faite selon leur domaine d'application (Colorants à mordant, Colorants acides, Colorants métallifères, Colorants directs, Colorants cationiques, Colorants au soufre, Colorants de cuve et leurs leuco-esters, Colorants réactifs, Colorants azoïques insolubles, Couleurs d'oxydation, Pigments, etc.)^[9].

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire d'une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus souvent des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables de types NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat.^[10]

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulphure ($> \text{C}=\text{S}$)	Groupements donneurs d'électrons

Le fabricant préfère la classification par constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques, méthiniques, indigoïdes, etc.); c'est celle que nous utilisons dans cette partie.^[11]

I. 4. Nature des principaux colorants

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels (d'origine animale, végétale et minéral) ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

I. 4. 1. Les colorants naturels

Les colorants naturels sont les colorants d'origine de la nature elle-même de provenance végétal ou animal et autres, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres,

des lichens, des insectes ou des mollusques et d'autres composés font partie des biomolécules prometteuses auxquelles on accorde beaucoup d'importance pour la finition fonctionnelle des matières textiles. En raison de leur non-toxicité, de leur biocompatibilité, de leur biodégradabilité, de leur bio-fonctionnalité et de leurs propriétés antimicrobiennes, ils ont démontré un potentiel significatif pour une large gamme d'applications dans l'industrie textile. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité dans le règne Colorant naturel végétal. ^[12]

Ce sont des colorants habituellement liposolubles c'est-à-dire qu'ils se placent dans les graisses et ils se divergent naturellement que les colorants artificiels ou aussi chimique autorisés qui sont hydrosolubles.

I. 4. 2. Colorants naturels obtenus à partir de plantes

Les couleurs végétales sont innombrables. Elles existent depuis toujours et dépendent de la flore locale. Elles ont été, et sont encore, utilisées par les peuples de toute la planète. 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 lycopène 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.

I. 4. 3. Colorants naturels obtenus à partir d'animaux

Les pigments d'origine animale ne présentent malheureusement pas un très grand choix de couleurs. Les noirs sont les plus courants et peuvent être obtenus à partir de plusieurs animaux. Ils sont obtenus par calcination (le plus souvent de l'os) en milieu clos, c'est à dire dans un récipient fermé. La matière est alors friable et il suffit de la broyer pour obtenir le pigment.

- La cochenille : elle est utilisée depuis l'époque antique pour obtenir des beaux rouge et violets. Cette teinture déjà connue des Hébreux est utilisée pour les tissus de luxe avec la pourpre. La cochenille est la femelle d'un petit insecte.
- Le noir de cerf : noir obtenu à partir de bois de cerf. Les cerfs perdent leurs bois tous les ans, il est donc possible d'en trouver dans les sous-bois et leur calcination donne un beau noir.
- Le noir d'ivoire, aujourd'hui de dents calcinées : calcination de l'ivoire ou des dents. Noir chaud, fixe à la lumière et très stable.

- Le noir d'os : Calcination d'os. Noir roux. Fixe à la lumière et stable. Le noir d'ivoire lui était préféré

I. 4. 4. Colorants naturels obtenus à partir de minéraux

Est un colorant obtenu à partir d'un minerai de terre impure de fer ou d'une argile ferrugineuse, habituellement rouge (hématite) ou jaune (limonite). En plus d'être le principal minerai de fer, l'hématite est un composant d'un certain nombre de produits abrasifs et de pigments.^[13, 14] Parmi les colorants minéraux, figurent notamment l'azurite, le lapis-lazuli, la malachite et le réalgar. Les terres colorantes en font également partie comme les ocres, les terres d'ombre et le vert de Véronne.

I. 5. Colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. À partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimique que sont fabriqués les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront ensuite à la fabrication du colorant final.^[15]

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline.

I. 5. 1. Les colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich a découvert l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Grises qui a effectué les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en décrivant la méthode de préparation très générale de ces produits. Le nombre de colorants azoïques a connu une évolution importante et a atteint, dans les années 90, plus de 10 000 molécules commercialisées

I. 5. 2. Définition des colorants azoïques

Sont des composés organiques portant le groupe fonctionnel $R-N=N-R'$, dans lequel R et R' sont généralement aryle. Il s'agit d'une famille commercialement importante de composés azoïques.^[16]

En effet le terme « azoïque » désigne la double liaison $-N=N-$ dans la structure moléculaire d'un colorant.^[17] Les colorants azoïques sont largement utilisés pour traiter les textiles, les articles en cuir et certains aliments. Chimiquement liés aux colorants azoïques sont les pigments azoïques, qui sont insolubles dans l'eau et d'autres solvants.^[18, 19]

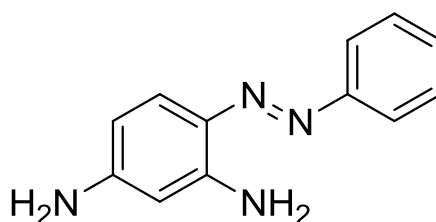
Les Colorants azoïques "sont de la classe chimique la plus importante de colorants ils constituent un groupe de colorants dont la structure moléculaire comporte le groupement azoïque ($-N=N-$). Ce groupe se subdivise en composés monoazoïques, diazoïques, triazoïques et autres, suivant le nombre de groupements azoïques contenus dans la molécule

I. 5. 3. Colorants mono-azoïques

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale ^[20].

X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques

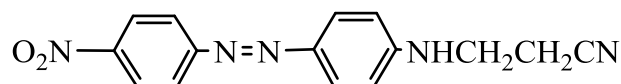
Un exemple de cette famille est donné par la chrysoïdine qui teint le coton tanné en orange.



Chrysoïdine

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

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



3-((4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)amino)propanenitrile

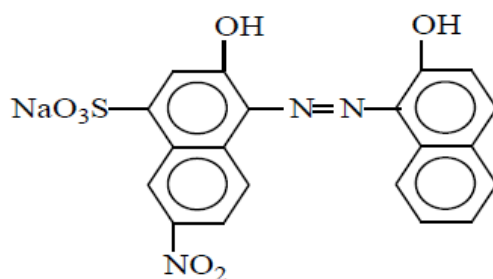
X est benzénique, Y est naphthalénique

Dans ce groupe on peut retenir par exemple le colorant bleu, ainsi que le colorant rouge à mordant.



X et Y sont naphthalénique

Ils sont très nombreux et très employés, un exemple de cette famille est le colorant noir à mordant.



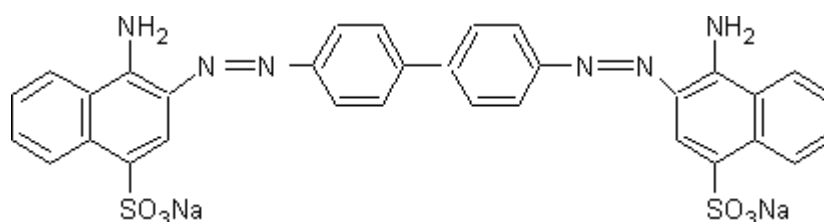
I. 5. 4. Colorants diazoïques

Les colorants diazoïques contiennent deux groupes $-N=N-$, ils sont des intermédiaires de synthèse des colorants azoïques qui sont obtenus en général par trois méthodes.

Diazoïques primaires

Ce sont les colorants qui résultent de la copulation de deux moles de diazoïques sur un même terme copulant ($A \rightarrow Z \leftarrow A'$). La plupart du temps ils sont bruns, verts, bleus mats et noirs.

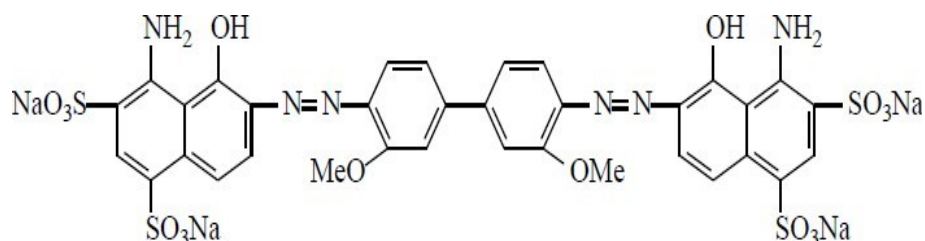
Exemple: le colorant brun qui est un colorant pour laine



Diazoïques secondaires symétriques

Ce groupe qui constitue la plus grande division de la série de diazoïque, apporte des contributions importantes dans le domaine

Ils dérivent d'une diamine qui est diazotée deux fois et copulée avec des termes Identiques ou différents. Par exemple : On obtient le colorant direct bleu :



Diazoïques secondaires asymétriques

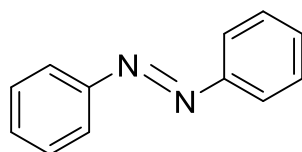
Ils résultent de la copulation d'un aminoazoïque sur un copulant phénolique on peut citer comme exemple le colorant direct orangé

I. 5. 5. Colorants poly-azoïques

Dans ce type des colorants le groupe azo $-N=N-$ est répété trois fois ou plus dans la molécule. Leurs formules structurales sont principalement complexes, ils sont utilisés pour teindre le cuir avec une tonalité brune noire foncée. Il y a, cependant, quelques-uns qui présentent des teintes rouges, un exemple important est le colorant rouge direct.

I. 5. 6. Considérations structurales

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène.



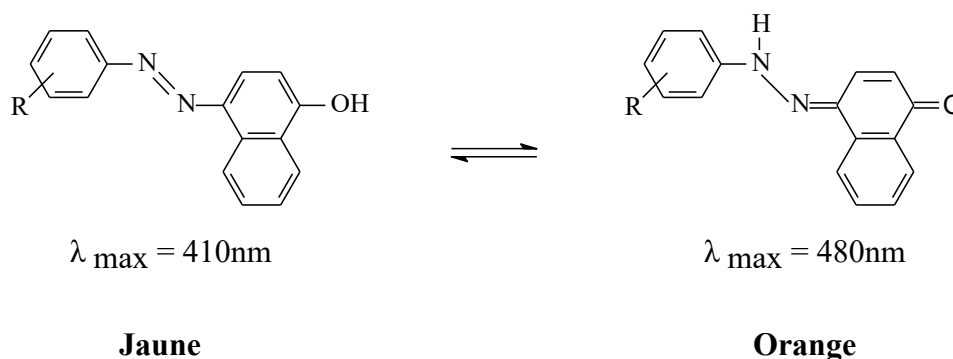
Ils sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo ($-N=N-$).

Cette classe de colorants est soumise à deux formes possibles d'isomérisation en mesure d'influencer les caractéristiques: l'isomères géométriques et tautomérie.

Certains composés azoïques simples, en raison de la rigidité de la liaison $-N=N-$, ont une rotation limitée et peuvent donc exister sous deux formes Cis / Trans.

La tautomérie est caractéristique des composés ayant un groupe $-OH$ en position ortho ou para par rapport le groupe azo $-N=N-$. L'hydrogène du groupe hydroxyle se déplace sur l'un des atomes d'azote et, par conséquent, il peut également avoir la perte de l'arôme. ^[21]

Les colorants azoïques peuvent théoriquement subir le phénomène de tautomérie de type : azo/hydrazone pour des structures hydroxyazo; azo/imino pour les colorants aminoazo ; azonium/ammonium dans le cas de protonation de colorants azoïques. ^[22] La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et Collaborateurs. ^[23]



I. 5.7. Toxicité

Il a été prouvé que l'exposition à certain colorant provoque des problèmes de santé avec diverses manifestations de toxicité car ils peuvent être une source d'allergies et de génotoxicité, d'hyperactivité et parfois conduire à des maladies graves.

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Rehn, 1895).

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 g/L en colorant azoïque dans l'eau potable. [25]

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagènes et cancérigènes.

Les colorants azoïques sont des substances synthétiques utilisées comme colorants industriels. Certains sont prédits être intrinsèquement toxiques puisque les colorants azoïques ne libèrent pas des amines aromatiques réglementées, avérées ou suspectées d'être cancérigènes.

Les colorants azoïques sont également dangereux pour l'environnement, en interférant avec la croissance des bactéries et des plantes et de perturber le "écologie la masse d'eau dans laquelle elles sont déchargées.

Ils ont besoin d'élimination et donc une évaluation minutieuse de tous les composés dérivés qui peuvent former en raison de biotransformation qui se produisent spontanément dans l'environnement naturel. Pour leur complète biodégradation exiger à la fois une phase aérobie et une phase anaérobie.

Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie.

L'utilisation intensive des colorants azoïques pose une série de problèmes médicaux et environnementaux liés à la toxicité de certains intermédiaires utilisés pour leur synthèse. Leur toxicité potentielle est alors liée à la structure chimique.

I. 5. 8. Colorants azoïques à usage pharmaceutique et alimentaire

Les colorants alimentaires sont souvent les mêmes que les colorants pharmaceutiques. Ils sont repérables dans la composition des produits alimentaires conditionnés, par leur cordage (codification européenne): E pour Europe suivi d'un numéro à 3 chiffres.

Les colorants destinés à l'alimentation doivent satisfaire à des critères très sévères de pureté et d'absence de toxicité. Ils sont en effet, soumis à de nombreux tests sur de petits animaux avant d'être répertoriés comme colorants alimentaires.

Les produits cosmétiques naturels et bio ne contiennent pas de colorants azoïques et utilisent des pigments naturels

Actuellement, en Europe, une quinzaine de colorants synthétiques (à côté de 21 colorants naturels et six colorants minéraux) sont admis dans les produits alimentaires et les médicaments.

La purification et l'analyse physico-chimique de ces colorants est particulièrement décrite par j,-G.Kiger,j,-L, Kiger et F.Pellerin.

Les colorants azoïques dont la tartrazine (E102), le rouge de cochenille (E124), le jaune orangé S (E110), le noir brillant BN (E151) sont répertoriés comme colorants alimentaires

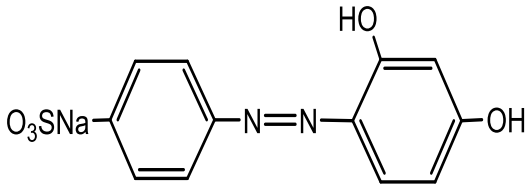
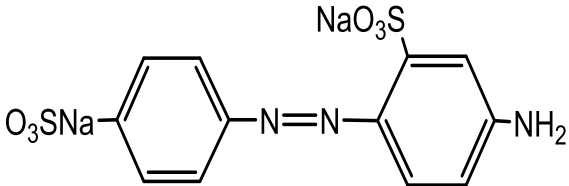
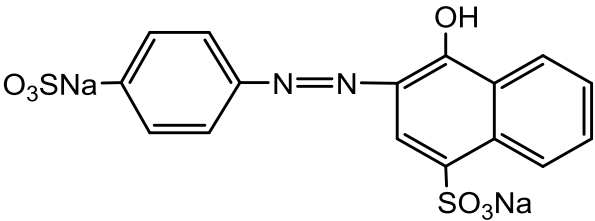
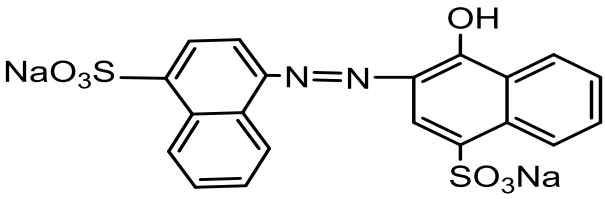
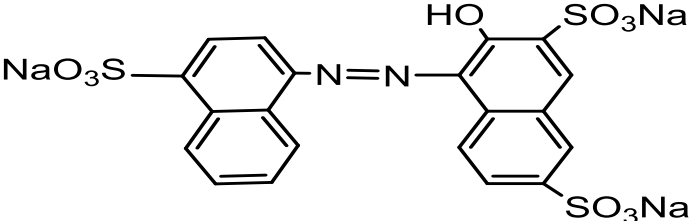
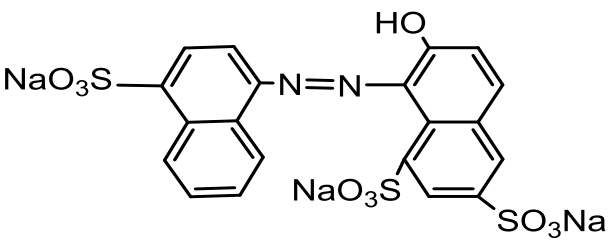
Autant dire, que nous sommes confrontés en permanence à ce type de colorant, dans notre vie de tous les jours.

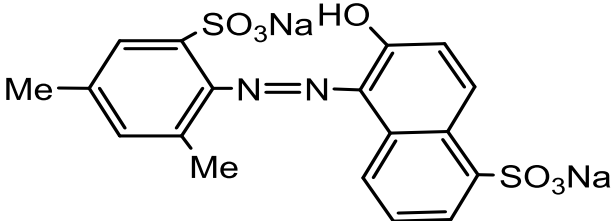
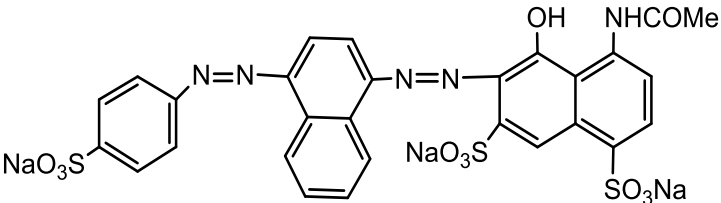
I. 5. 9. Quelques structures chimiques de composants azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique

Les colorants les plus importants tant par leur nombre (8) que par la fréquence de leur emploi appartiennent à la famille mono azoïque. Il s'agit de sels alcalins de colorants acides à fonction sulfonées et solubles dans l'eau. Le dernier colorant de cette famille également soluble dans l'eau est un diazoïque de couleur noire.

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). ^[26]

Tableau I.2: Quelques structures chimiques de composés azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique

Crysoïne	
Jaune solide	
Jaune orange	
Nacarat rouge	
Amarante	
Coccine nouvelle	

Ecarlate GN	
Noir brillant BN	

I. 5. 10. Applications industrielles

- Il existe au moins trois mille types de peintures azoïques, qui sont les plus largement utilisés dans le commerce et structurellement de différentes classes de peintures organiques.
- L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 tonne par an)
- Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an⁻¹.
- Les colorants azoïques sont largement utilisés pour traiter les textiles, les articles en cuir et certains aliments, chimiquement liés aux colorants azoïques sont les pigments azoïques, qui sont insolubles dans l'eau et d'autres solvants. ^[27, 28]

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires (une alimentation sans additifs est désormais inconcevable).

La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments). ^[29]

Les produits cosmétiques de synthèse contiennent des colorants azoïques. Dans ces produits cosmétiques, les pigments des azoïques sont utilisés comme principal ingrédient pour colorer les produits de maquillage.

Chapitre II

Synthèse de quelques colorants azoïques

II. 1. Introduction

L'objectif de cette partie est la présentation de la synthèse de quelques colorants azoïques selon la méthode la plus courante, qui comporte la diazotation d'une amine aromatique primaire et la copulation du sel de diazonium.

La plupart des colorants azoïques sont préparés par couplage azoïque, ce qui implique une réaction de substitution électrophile d'un cation aryle diazonium avec un autre composé, le partenaire de couplage. Les partenaires de couplage classiques sont d'autres composés aromatiques avec des groupes donneurs d'électrons. ^[30]

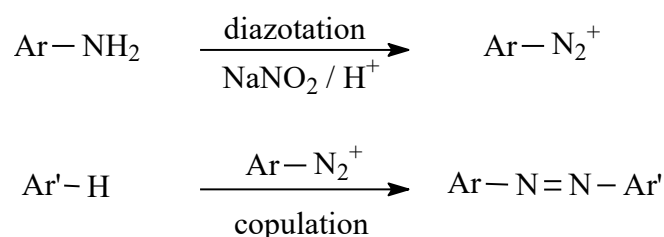


Schéma II.1 La synthèse des colorants azoïques

La première étape, diazotation, implique le traitement d'une amine aromatique primaire, dénommé le composant diazo, avec du nitrite de sodium dans des conditions contrôlées de l'acidité et à des températures relativement basses pour former un sel de diazonium. Dans la deuxième étape de la séquence, le couplage azo, le sel de diazonium relativement instable ainsi formé réagit avec un composant de couplage, qui peut être le colorant azoïque ou aux pigments.

II. 2. Matériel

Paillasse

Petite éprouvette graduée – grande éprouvette graduée – eau permutée – pipette de 2 ml,
Pro-pipette – bûcher – papier filtre – erlen-mayer – ballons – thermomètre – agitateur magnétique.

Réactifs

- Nitrite de sodium NaNO_2 (M= 69g/mol).
- Hydroxyde de sodium NaOH (M= 40g/mol).
- Acide chlorhydrique concentré (HCl , 12 M).

II. 3. Protocole expérimental utilisé

L'expérience a été réalisée sous hotte.

Dans une solution de 6 ml d'acide chlorhydrique HCl et 6 ml d'eau distillée portée à une température comprise entre 0 et 5°C, on dissout 0,02 mole d'une amine aromatique primaire. Le mélange réactionnel est placé dans un bécher, renfermant un barreau magnétique pour permettre l'agitation. On ajoute 0,0214 mole de nitrite de sodium [NaNO₂ (M = 69 g/mole)] préalablement dissout dans 8 ml d'eau glacée. Une agitation modérée pendant 30 minutes permet la formation du sel de diazonium.

On ajoute cette solution goutte à goutte à une solution de 0,02 mole du -naphтол M = 144.18 g/mol dissout dans 16 ml d'hydroxyde de sodium (10%) (NaOH) et 100 ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure.

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

II. 4. Recristallisation

Est une méthode de purification qui repose sur la différence de solubilité entre le composé à purifier et ses impuretés dans un solvant donné. La qualité des cristaux obtenus dépend en grande partie de la vitesse de la recristallisation dans la solution.

a. Le but d'une recristallisation

La recristallisation consiste à la mise en solution du solide à purifier dans un solvant ou dans un mélange de plusieurs solvants, généralement à l'ébullition, puis au refroidissement de la solution, ce qui entraîne la cristallisation du solides obtenus par synthèse ou encore qui sont extrait de la nature, sont en général contaminés par des impuretés pour s'en débarrasser, on utilise une technique appelée recristallisation.

b. Etapes d'une recristallisation

- 1- Sélection d'un solvant: le choix s'effectue par des tests de solubilités structurales maximum à la température d'ébullition.
- 2- La polarité du solvant de recristallisation et du produit à purifier recristallisation. Doit souvent être voisine.

3- Dissoudre l'échantillon dans un solvant chaud: la solubilité du produit doit être élevée dans le solvant chaud et faible dans le solvant froid (5 fois au minimum).

4- Les impuretés organiques doivent être solubles dans le solvant froid.

5- La température d'ébullition du solvant devrait être inférieure au point fusion du solide

II. 5. Synthèse des composés azoïques

Les colorants azoïques constituent une famille importante de colorants dont la synthèse a commencé vers 1860 en Angleterre et en Allemagne. La Préparation générale des azoïques comporte, comme on l'a dit, deux opérations successives :

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

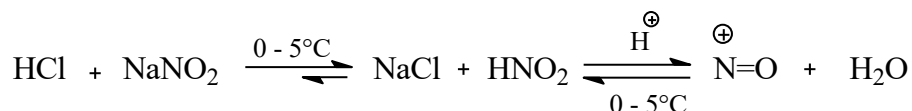
Principe

Il s'agit de créer un groupement azo ($-N=N-$) chromophore puissant qui est relié de part et d'autre à deux noyaux aromatiques conduit à la formation d'un colorant dit azoïque.

a- Diazotation

La diazotation est une réaction organique 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^[31], selon la réaction bilan suivant :



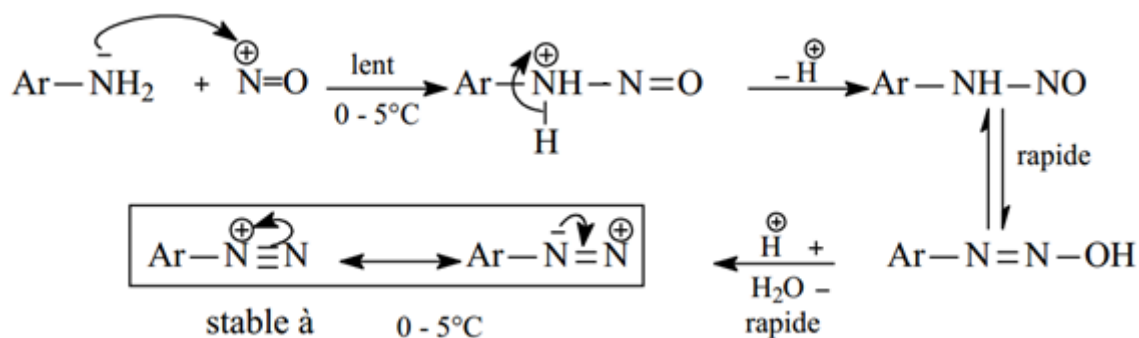
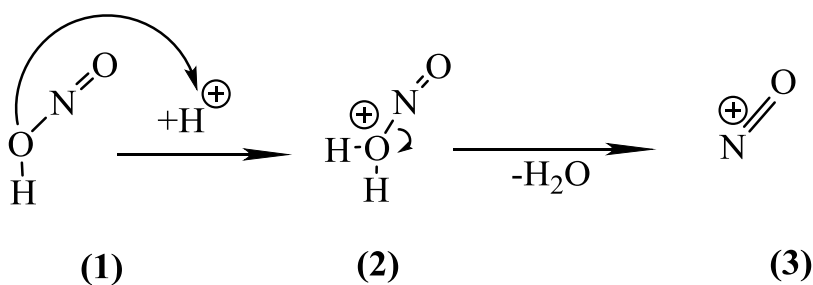


Schéma II. 2: La formation du sel de diazonium

Mécanisme réactionnel

La réaction doit être réalisée en solution aqueuse, l'acide nitreux (HNO_2) est utilisé comme source du cation nitrosyle ; en pratique, il se forme souvent d'abord dans le mélange réactionnel du nitrite de sodium (NaNO_2) et d'un acide minéral.

Dans la première étape, l'acide nitreux (1) est protoné. Le cation nitrosyle (3) électrophile se forme avec élimination de l'eau.



Par la suite, le doublet libre de l'atome d'azote sur l'arylamine (4) attaque l'atome d'azote chargé positivement du cation nitrosyle. IL s'ensuit une déprotonation et un réarrangement conduisant à la formation d'un diazohydroxyde (7). Ce dernier est protoné sur l'atome d'oxygène et, avec l'élimination d'une molécule d'eau, un cation aryldiazonium (9) est formé.

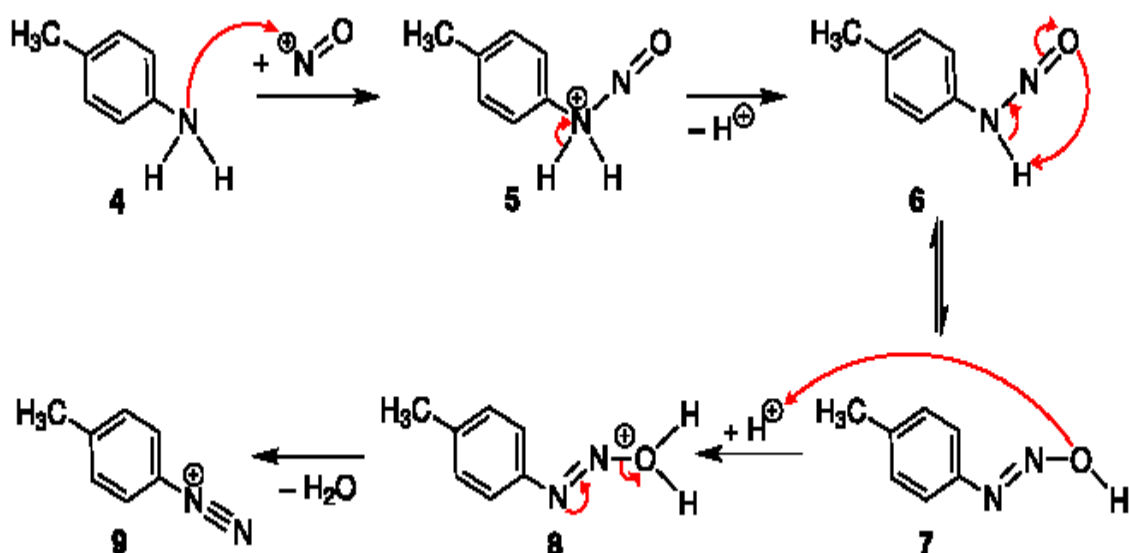


Schéma II. 3: Mécanisme réactionnel de la diazotation

b- Copulation diazoïque

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.

L'électrophile est le cation aryldiazonium et le nucléophile est une arène active ^[32], 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). ^[33] 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. ^[34-37]

La réaction de couplage azoïque est une réaction de substitution électrophile du cation diazonium Ar-N_2^+ avec un composant de couplage R-OH , composants de couplage: phénols, naphthols et amines...Ets. ^[38]

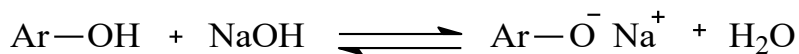
Le cation diazonium est un réactif électrophile faible. Il ne peut attaquer que des systèmes aromatiques suffisamment riches en électrons. Ainsi, les arylamines et les phénates (mais pas le méthoxybenzène) sont facilement attaqués en position para en raison du volume de l'électrophile, ou ortho, si la position para est occupée.

Mécanisme réactionnel

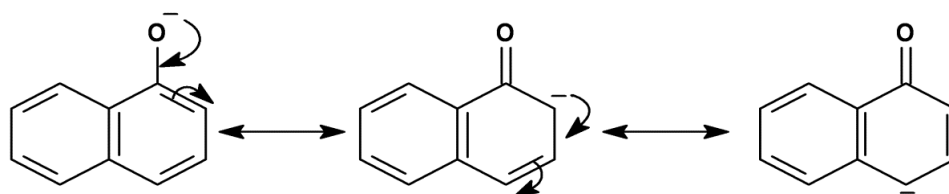
La copulation du sel de diazonium obtenu avec les dérivés de naphthol est réalisée en milieu basique.

Activation du copulant

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

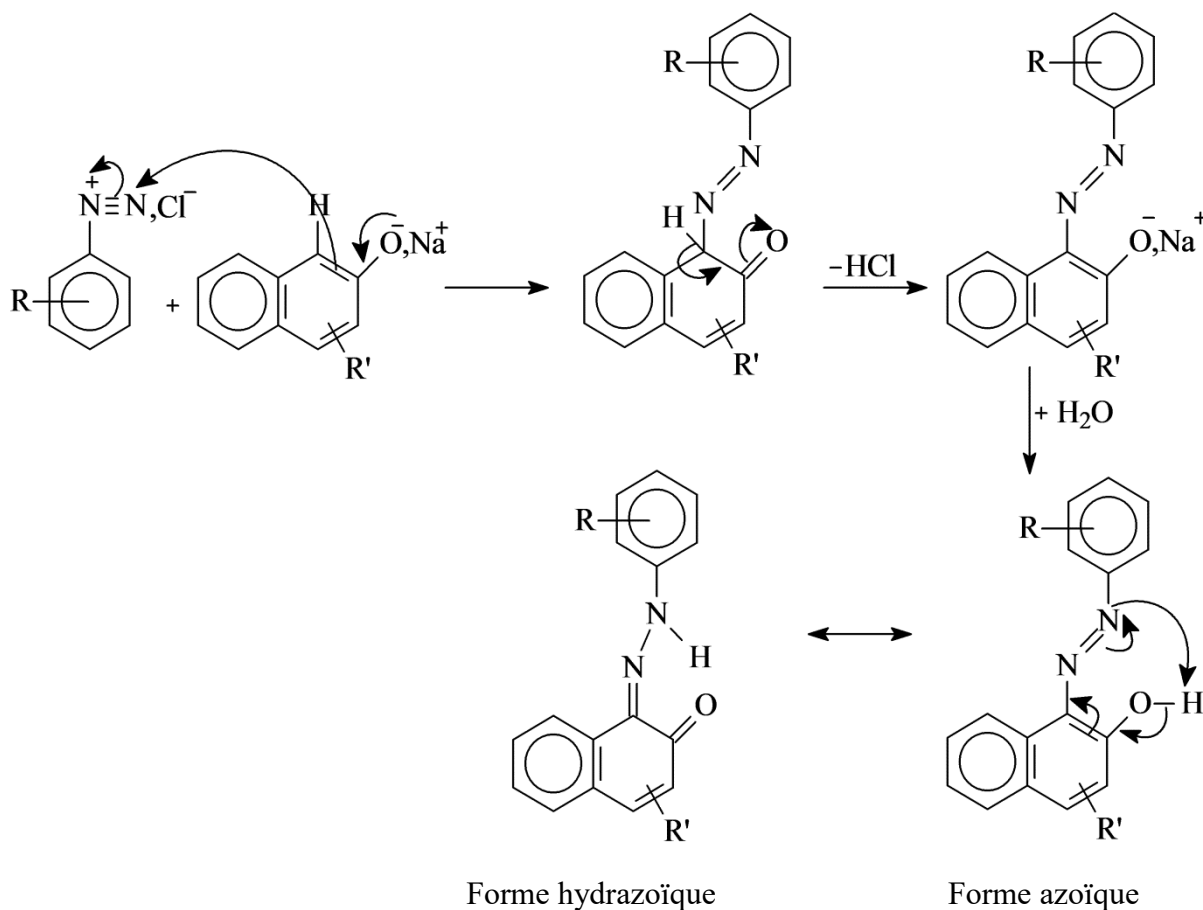


En effet l'anion obtenu permet, par le phénomène de résonance, donner naissance à des hybrides réactifs en créant sur le cycle aromatique des centres nucléophiles plus actifs en position ortho et para. ^[39]



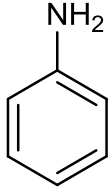
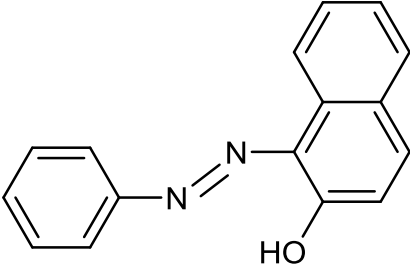
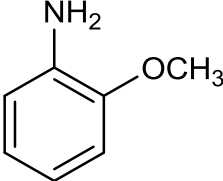
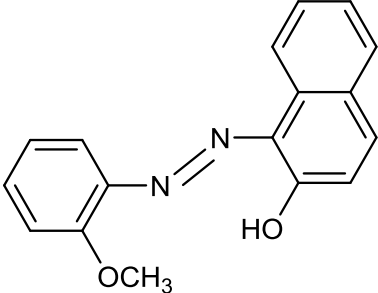
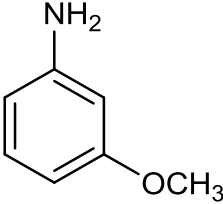
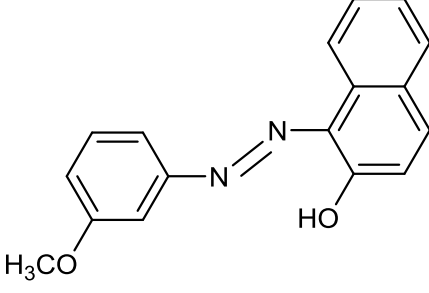
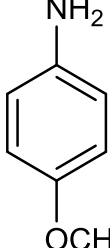
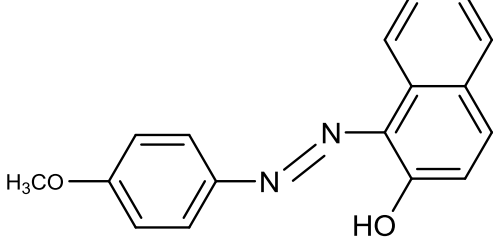
La copulation a été réalisée respectivement sur un seul substrat respectif :

- Le β-Naphtol



II. 6. Résultats expérimentaux et interprétation

Tableau II. 1 : Les colorantes synthésés

Produit de départ	Colorant obtenu	Formule	P _f (°C)	R(%)
 Aniline	 1-(phenyldiazenyl)naphthalene-2-ol	AZO-1 $C_{16}H_{12}N_2O$	130	82
 2-methoxyaniline	 (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol	AZO-2 $C_{17}H_{14}N_2O_2$	136.5	80.6
 3-methoxyaniline	 (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol	AZO-3 $C_{17}H_{14}N_2O_2$	136.1	79.7
 4-methoxyaniline	 (E)-1-((4-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol	AZO-4 $C_{17}H_{14}N_2O_2$	138	81

II. 7. Analyse spectroscopique

II. 7. 1. Généralités sur les méthodes spectroscopiques

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

Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) désigne une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{129}Xe ...), placés dans un champ magnétique. Lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique (radiofréquence), le plus souvent appliqué sous forme d'impulsions, les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation. L'énergimise en jeu lors de ce phénomène de résonance correspond à une fréquence très précise, dépendant du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires. Ce phénomène permet donc l'observation des propriétés quantiques magnétiques des noyaux dans les phases gaz, liquide ou solide. Seuls les atomes dont les noyaux possèdent un moment magnétique donnent lieu au phénomène de résonance. ^[39]

II. 7. 2. L'interprétation des spectres des composés synthétisés

RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H , des différents colorants donnent deux doublet l'un vers 6.85 ppm correspond au proton H_2 et l'autre vers 7.6 ppm correspond au proton H_1 . Ainsi qu'un multiplet entre 6.7 ppm et 8.2 ppm correspondant aux protons aromatiques.

On a aussi identifié des singlet environ 3.90 correspondant au proton du groupement ($\text{O}-\text{CH}_3$).

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

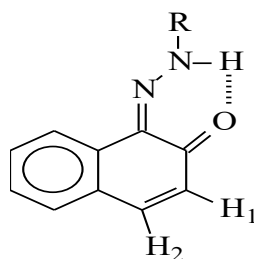


Tableau II. 2

Principaux signaux RMN ^1H caractéristiques des colorants synthétisés (ppm)

Composés	H ₁	H ₂	H (Ar)	OCH ₃
AZO-1	7.74	6.85	6.70-8.20	/
AZO-2	7.15	6.85	6.70-8.20	3.75
AZO-3	7.20	6.85	6.70-8.20	3.90
AZO-4	7.92	6.70	6.70-8.20	3.95

RMN ^{13}C

En RMN ^{13}C , les spectres des composés azoïques synthétisés présentent des pics correspondants aux carbones des groupements suivants :

- C=O situé autour de 172 ppm.
- C=N apparaît autour de 112 ppm.
- C-N se situe vers 142 ppm.
- C-C (Ar) autour de 125 ppm.

Sur les spectres des composés Azo 2, Azo 3 et Azo 4. On observe un pic vers 56 ppm caractérise le carbone du groupement (O-CH₃) et un autre situé vers 150 ppm correspond au carbone du groupement carbonyle (C=O).

Tableau II.3

Les principaux pics RMN ^{13}C caractéristiques des colorants synthétisés, δ (ppm)

Composés	C=N	C-N	C-C (Ar)	O-CH ₃
AZO-1	118	140	125	/
AZO-2	112	141	126	56
AZO-3	114	140	124	57
AZO-4	112	141	127	56

Infrarouge (IR)

En spectrométrie infrarouge (IR), l'absorption résulte des phénomènes de vibration et rotation des molécules. Les spectres d'absorption infrarouge permettent donc de déterminer la nature des liaisons chimiques composant une molécule en accédant à la constante de rappel (comme un ressort remonte un poids) de la liaison est donc 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.

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques.

- Le groupement fonctionnel (C=O) présente une bande de vibration entre 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} . Les bandes vibrationnelles de C-H aromatique ont été observées environ 3050 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} .

Tableau II. 4 : Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels des colorants synthétisés

	C=O	C=C	C-C	C-H (Ar)	N-H	C=N	O-CH ₃
AZO-1	1617	1591	1483	3062	3307	1551	/
AZO-2	1613	1600	1467	3038	3374	1545	2841
AZO-3	1600	1598	1491	3058	3470	1558	2838
AZO-4	1647	1612	1463	3025	3396	1533	2925

Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorptions des composés Azo ont été réalisés juste après dissolution dans l'acétonitrile, en faisant un balayage du domaine 200 - 450 nm. Ils montrent une bande d'absorption correspondant à la fonction (-N=N-) du colorant qui apparaît normalement entre 300 et 380 nm. ^[40] et une autre bande d'absorption correspondante à la fonction C=O entre 200 et 290nm ^[41]

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	400 – 450 nm

Les spectres UV-Vis ont été réalisés dans une solution de CH₂Cl₂ 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.

Tableau II. 5 : bandes d'absorption UV-Vis des colorants synthétisés

Forme Composé	Azo	Quinonehydrazone
Azo-1	299	472
Azo-2	314	483
Azo-3	303	477
Azo-4	313	497

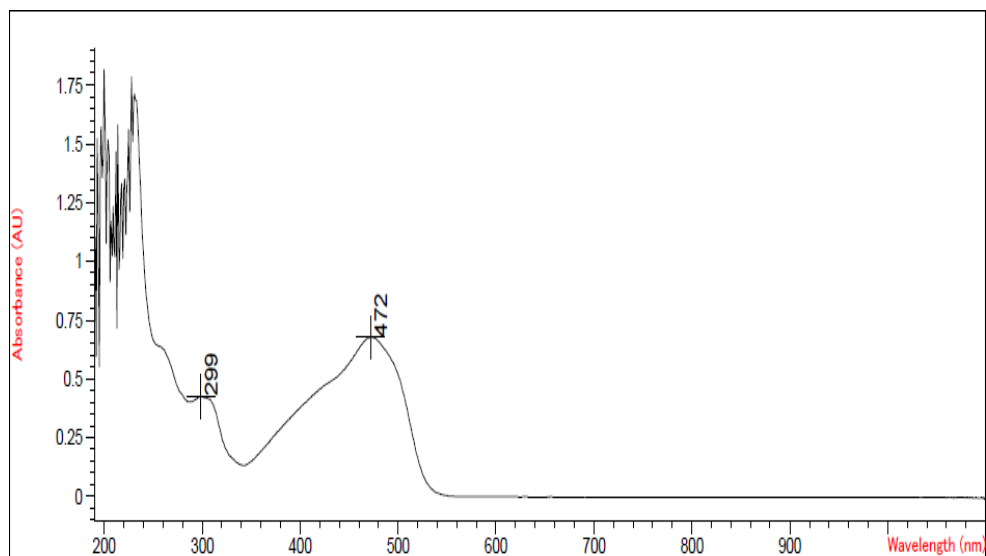


Figure II. 3 : Spectre UV-vis du composé Azo-1

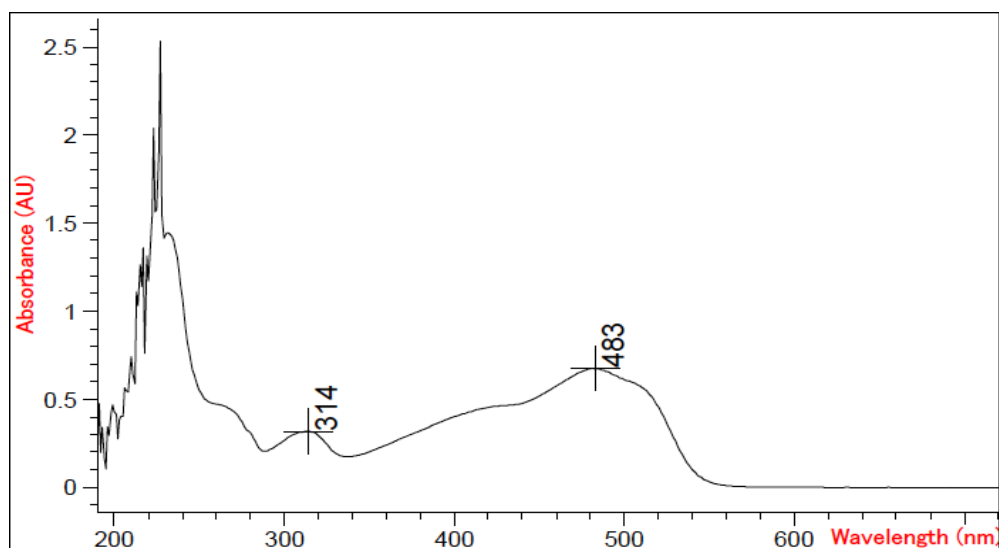


Figure II. 4 : Spectre UV-vis du composé Azo-2

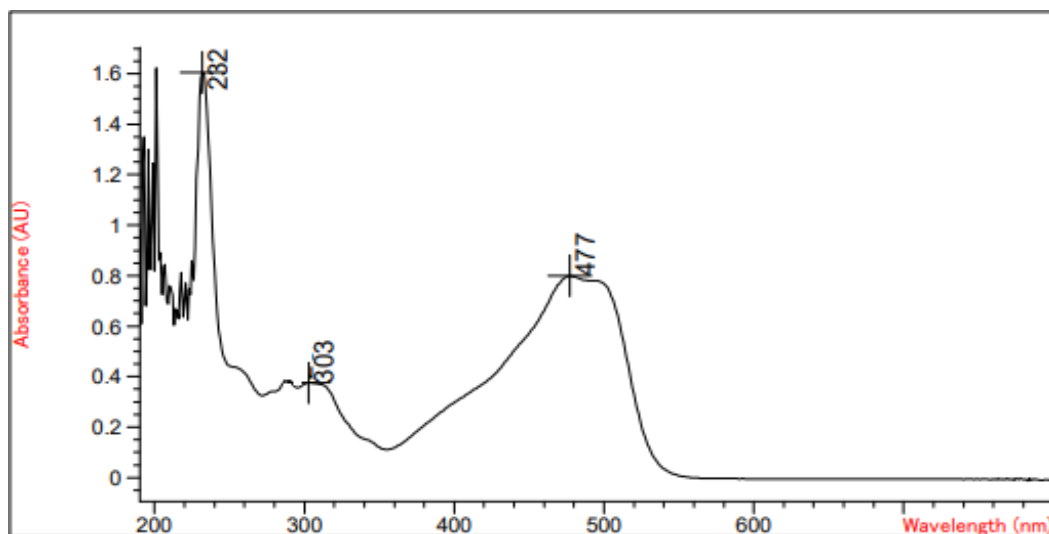


Figure II. 5 : Spectre UV-vis du composé Azo-3

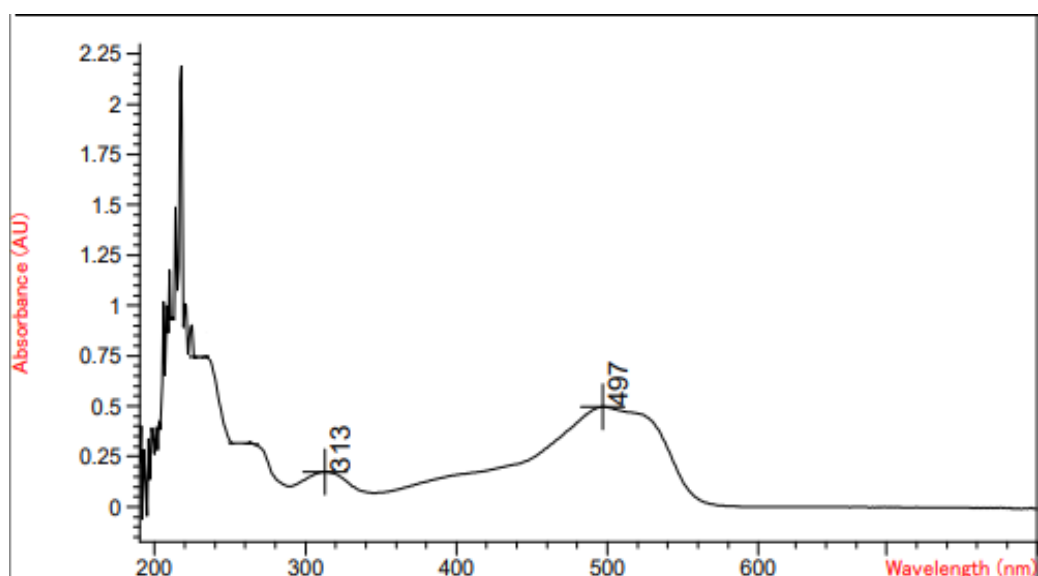


Figure II. 6 : Spectre UV-vis du composé Azo-4

Chapitre III

Étude cristallographique par

DRX

III. Introduction

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X: un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

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.

III. 1. Etude cristallographique des composés synthétisés

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 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.

III. 2. Détermination et résolution des structures cristallines

La résolution structurale consiste à déterminer les coordonnées fractionnaires x,y,z de chaque atome dans la maille d'où l'on déduira les distances inter-atomiques, les angles de liaison, la géométrie ...etc. La diffraction des rayons X permet d'atteindre non seulement les dimensions de la maille, mais encore la nature des liaisons chimiques et la forme des molécules. Toutes ces informations sont d'une importance fondamentale pour l'étude des propriétés des matériaux qui dépendent soit de leur structure atomique soit des défauts de cette structure. ^[42]

Après avoir obtenu les solides chromogènes d'une couleur rouge, on a fait plusieurs essais de recristallisation dans différents solvants polaires, on a obtenu des beaux cristaux stables à l'aire.

La collection des données est réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel (CCD).

III. 2. 1. Etude structurale du composé 1-(phenyldiazenyl)naphthalene-2-ol

Après une caractérisation préliminaire, du produit synthétisé, par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) et (RMN ^{13}C) et l'analyse infrarouge IR, des cristaux ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction.

La structure du composé (E)-1-phenylazo-2-naphtol de formule générale $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, 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 -naphtol lié à l'autre atome d'azote N2 en position α , l'hydrogène est fixé sur l'atome d'azote (Figure III. 1).

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 :

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

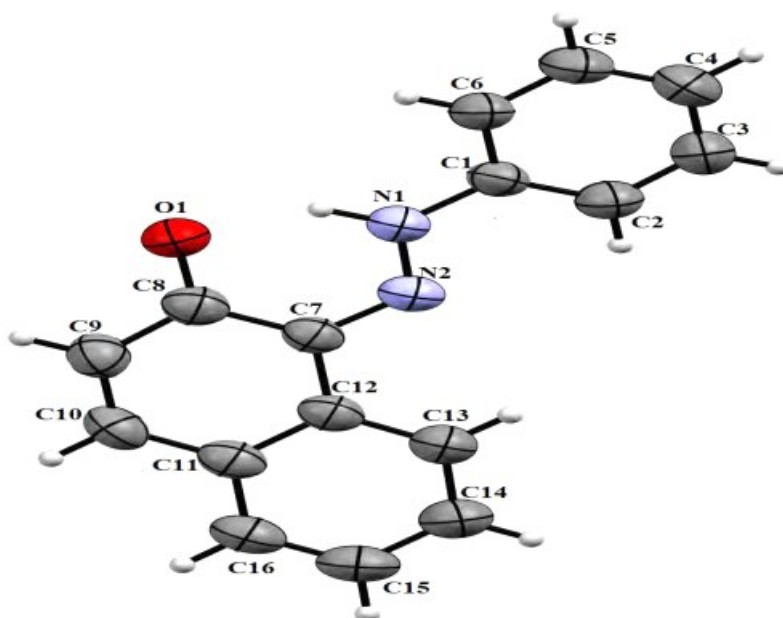


Figure III. 1: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule 1-(phenyldiazenyl)naphthalene-2-ol

III.2.2. Etude structurale du composé (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol

Le colorant synthétisé a été recristallisé dans l'éthanol, des cristaux stables à l'air ont été obtenus d'une couleur rouge et se présentent sous forme d'aiguilles.

L'étude cristallographique par diffraction DRX du composé (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol montre que notre composé cristallise dans le groupe d'espace $Pbca$ du système orthorhombique avec et les paramètres de maille suivants :

$$a=5.888(5) \text{ \AA}, b=14.550(5) \text{ \AA}, c=30.794(5) \text{ \AA}$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90.000(5)^\circ \text{ et un nombre de motifs: } Z=8.$$

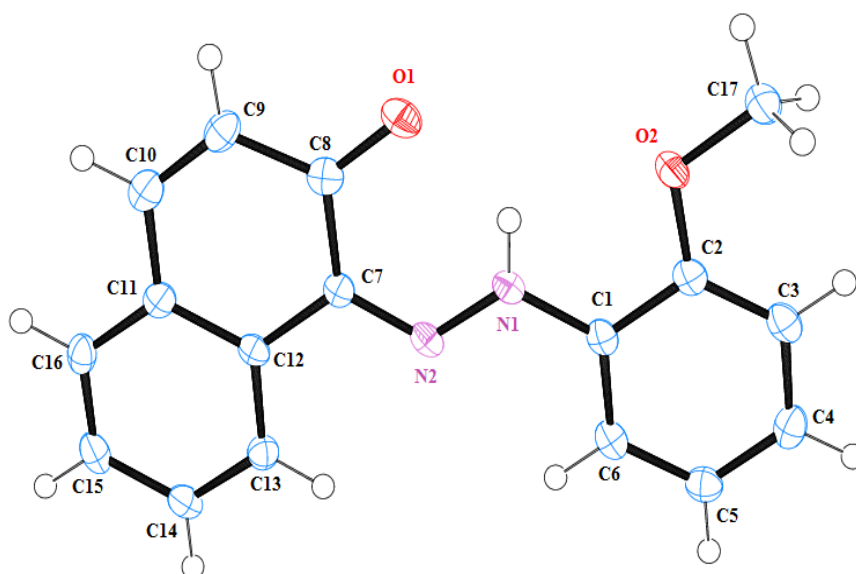


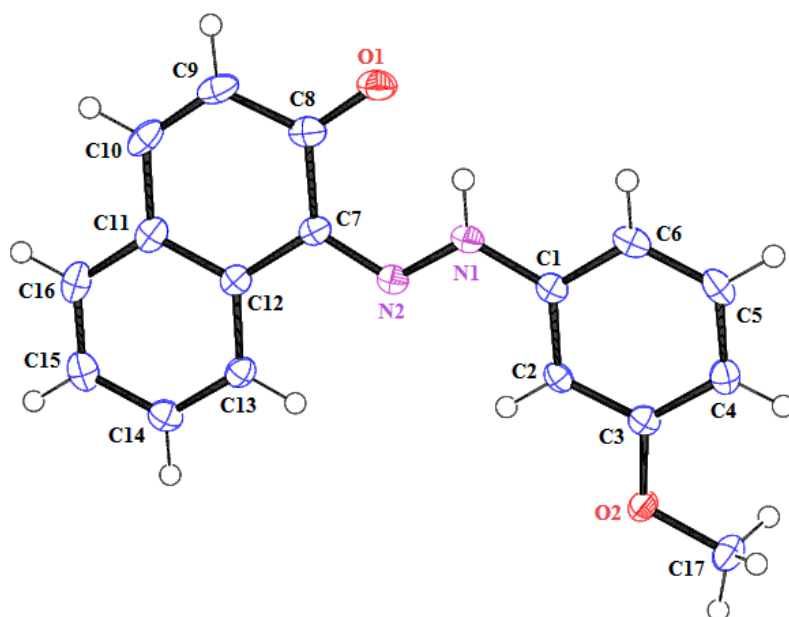
Figure III. 2: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol

III.2.3. Etude structurale du composé (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol

Des cristaux sous forme des prismes rouges ont été sélectionnés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide des données de diffraction acquise avec un diffractomètre à détecteur bidimensionnel. Cette étude nous a révélé que notre produit de formule générale $C_{17}H_{14}N_2O_2$ cristallise dans le groupe d'espace $P 21/c$ du système monoclinique, avec les paramètres de maille suivants :

$$a= 15.5385(19) \text{ \AA}, b= 5.5127(7) \text{ \AA}, c= 16.3005(19) \text{ \AA}$$

$$\alpha=\gamma=90.000(5)^\circ, \beta=108.377(8)^\circ \text{ et un nombre de motifs: } Z=4.$$



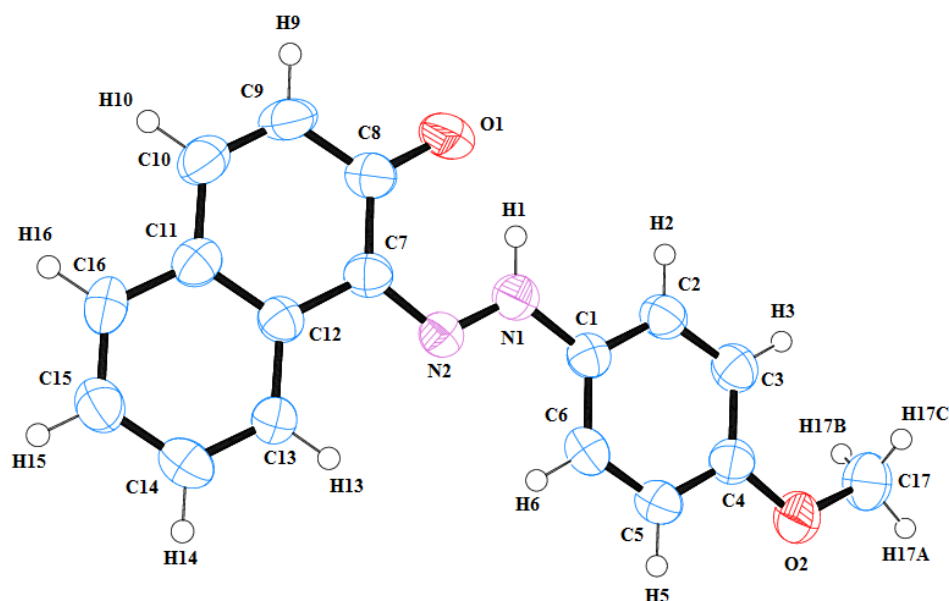
**Figure III. 3: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule
(E)-1-((3-méthoxyphényl)diazenyl)naphthalen-2-ol**

III.2.4. Etude structurale du composé (E)-1-((4-méthoxyphényl)diazenyl)naphthalen-2-ol

Après des essais de recristallisation dans différents solvants polaires et apolaires notre composé a été recristallisé dans le chloroforme conduisant à des beaux cristaux sous forme des blocs rouges qui 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 $C_{17}H_{14}N_2O_2$ cristallise dans le groupe d'espace P 21/c du système monoclinique, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 14.087 (5) \text{ \AA}, b = 6.033 (5) \text{ \AA}, c = 17.620 (5) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90.000(5)^\circ, \beta = 110.779 (5)^\circ \text{ et un nombre de motifs: } Z=4.$$



**Figure III. 4: Vue en perspective de l'unité asymétrique de la molécule
(E)-1-((4-méthoxyphényl)diazenyl)naphthalen-2-ol**

Cette figure montre que la molécule est constituée d'un cycle benzénique et deux cycles aromatiques du noyau β -naphthol liés entre eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote. Le groupe azo adopte toujours une configuration E par rapport au pont N=N-.

L'unité asymétrique du composé synthétisé 1-((4-méthoxyphényl)diazenyl)naphthalen-2-ol est représentée sous sa forme quinonehydrazone et la molécule a une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O dans le cristal.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit intitulé : « Synthèse et propriétés physico-chimiques des colorants azoïques » s'articule autour de la synthèse de quelques colorants azoïques et l'étude de leur caractérisation spectroscopique suivie d'une détermination structurale par diffraction RX.

Dans notre étude nous nous sommes intéressées à la synthèse de quelques colorants azoïques et l'étude de ses caractérisations spectroscopiques en utilisant plusieurs méthodes d'analyse: spectroscopie UV- Visible, spectroscopie infrarouge IR, la résonance magnétique nucléaire RMN ^1H et ^{13}C et l'étude Cristallographique pour déterminer leurs structures.

En premier lieu nous avons développé un aperçu bibliographique autour des colorants : historique, généralités, classification et application ensuite nous avons présenté les propriétés physico-chimiques des colorants azoïques et leur obtention en utilisant la réaction de diazotation, suivie d'une copulation diazoïque.

Les structures obtenues reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Ils sont obtenus en traitant des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation, suivie d'une copulation diazoïque, c'est une réaction entre le composé azoïque et les composés aromatiques qui se condensent et forment une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un groupement azoïque.

Il s'agit des nouveaux ligands suivants :

- *-1-(phenyldiazenyl) naphthalene-2-ol
- *-2- (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol
- *-3-(E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol
- *-4-(E)-1-((4-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol

Une étude cristallographique par DRX a été réalisée à la fin pour la détermination structurale de nos composés. A partir de l'étude cristallographique de ces structures, nous avons confirmé que l'équilibre entre la forme azo et hydrazo est déplacé vers la forme hydrazo, sur laquelle nos produits sont cristallisés.

Références

- [01]. H. T. Clarke and W. R. Kirner, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 1: 374, (1941).
- [02]. J. March, "Advanced Organic Chemistry" 5th Ed. J. Wiley and Sons, 1992: New York.
- [03]. Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL : <http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269->
- [04]. K.Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, Inc., New York, (1982).
- [05]. H. Brunnhofer, K. Steiger, *Pharm.Acta Helv.*, 33, 57 (1988).
- [06]. S. L. Ruiz, P. Cho vin, and H. Moureu, *La séparation chromatographique des colorants alimentaires et son application à la détection des fraudes*, Hermann et Cie. , Paris, (1948).
- [07]. Hist. <http://membres.lycos.fr/pmdcolorants/historique%20des%20colorants.htm>
- [08]. 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
- [09]. DEVOS SA, VAN DER VALK PG-The risk of active sensitization to PPD Contact Dermatis, 2021 (5), 273-75.
- [10]. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/4-la-nomenclature/>
- [11]. Seidenari s, Mantovani l, Manzinibm, Pinnati- Cross sensitizations between azo dyes and para amino compound A Study of 236 azo-dyes-sensitive subjects. Contact dermatitis 1997.36(2): 91, 96.
- [12]. <http://www.dotapea.com/>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures
- [13]. -Pons-Guraud A- Aspect cliniques de l'allergie aux colorants des textiles In: groupe d'études et recherches en dermato-allergologie (GERDA)- Progrès en dermato-allergologie Lyon, 1999, Tome 5, Montrouge: Jhon libbey Eurotext: 1999: 151-61, p 308. Flett, M. St. C., *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1441
- [14]. Faussereau j- Guide de dermato-allergologie professionnelle paris : Masson ; 1991, p 464.
- [15]. Geer j-leather and shoes. In Kanerva L (ed), Elsener P (ed). Wahlberg -JE (ed), Mmaibach HI (ed). *Hdbok of Occupational Dermatology* heidelberg: Springer-Verlag; 2000: 637-43, p 1300.
- [16]. Iupac, *Compendium de terminologie chimique*, 2e éd. (le "Livre d'or") (1997). Version corrigée en ligne : (2006–) « composés azoïques ». Doit : 10.1351/goldbook.A00560
- [17]. <http://www.dotapea.com/>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations.

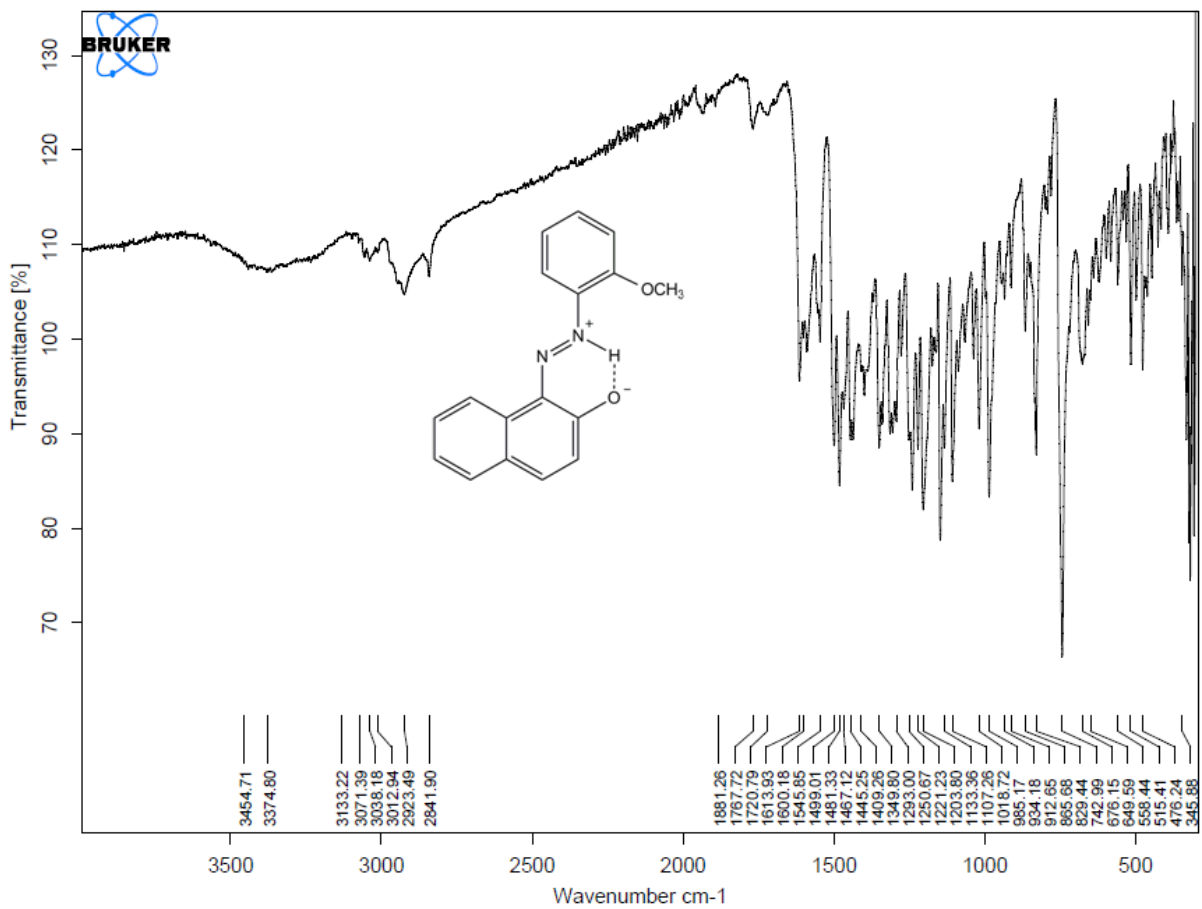
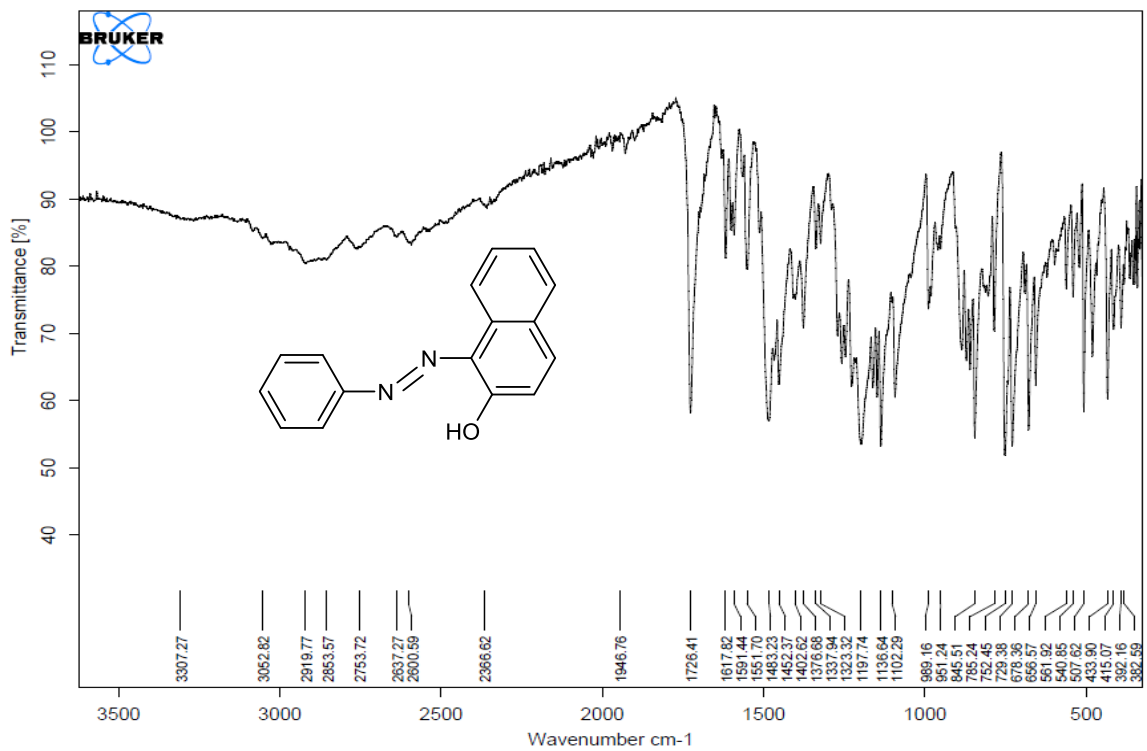
Références

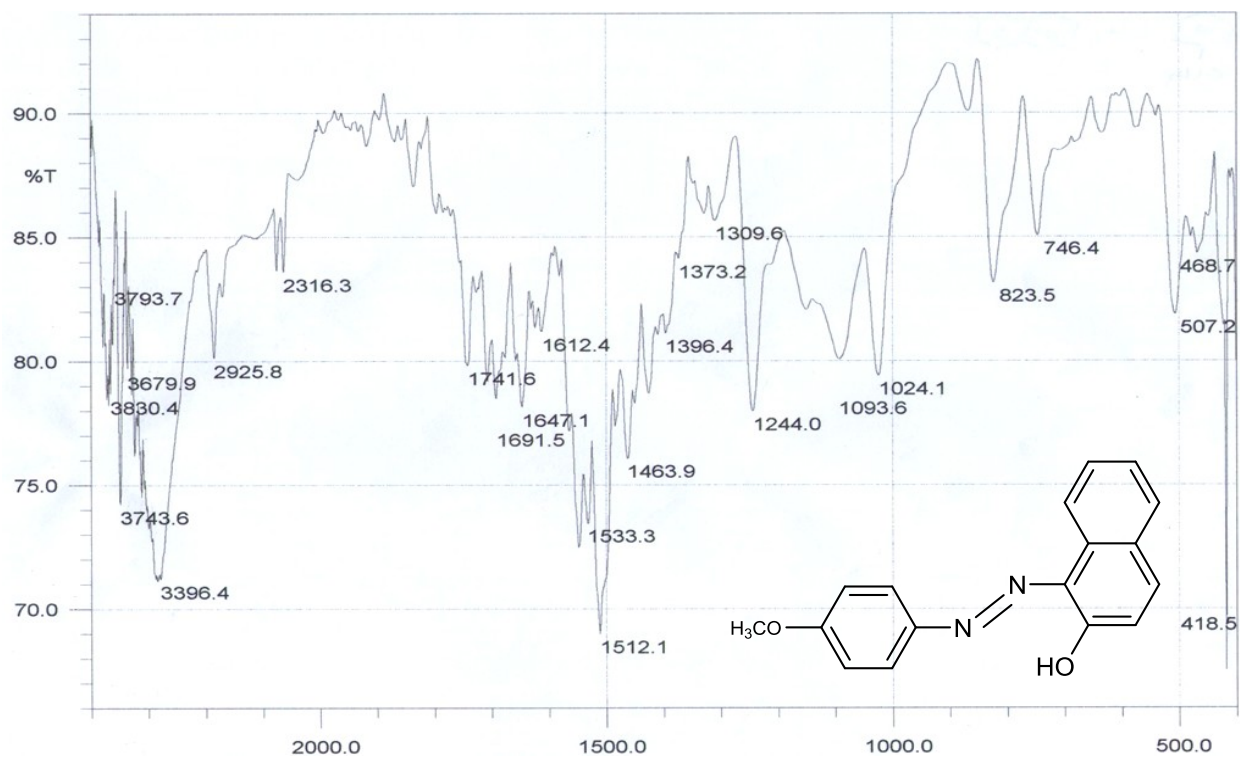
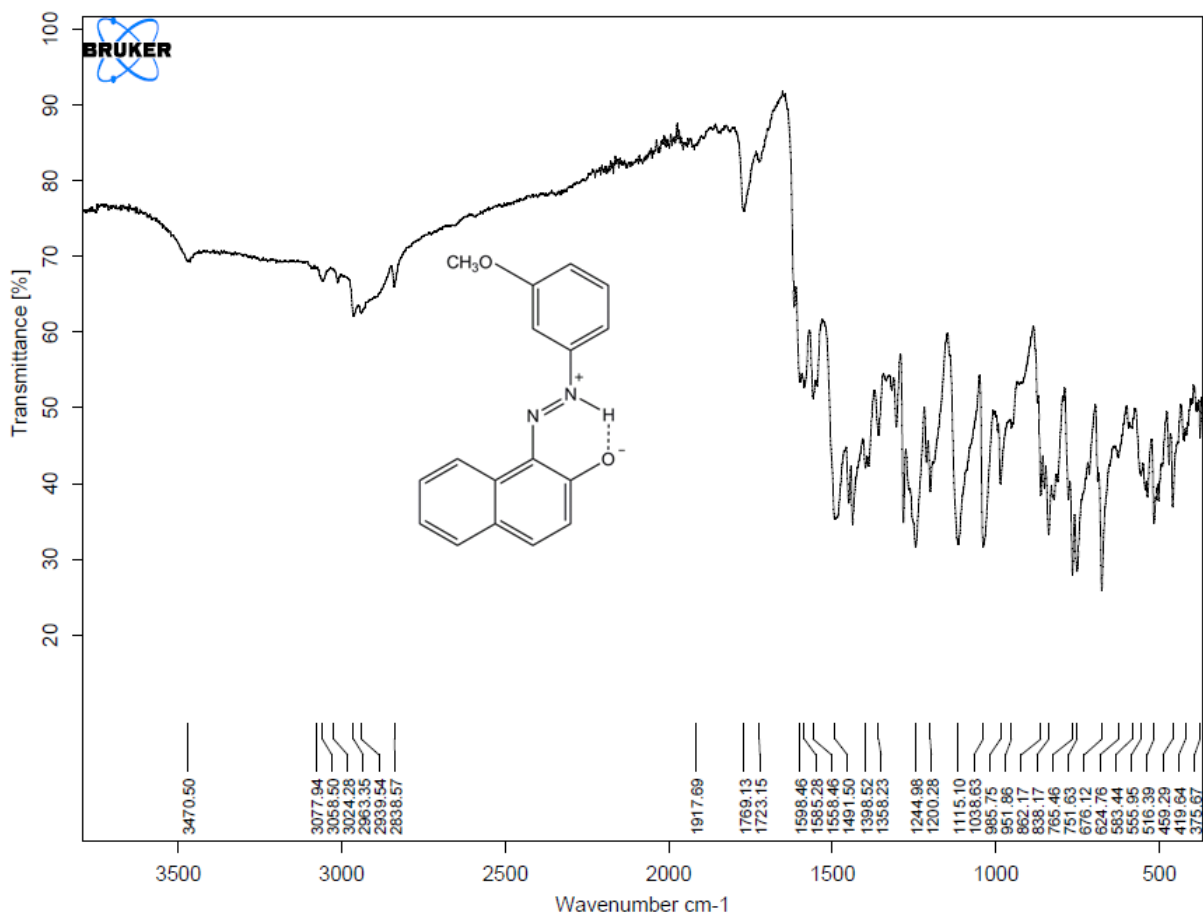
- [18]. Interdiction européenne de certains colorants azoïques Archivé 2012-08-13 à la Wayback Machine , Dr A. Püntener et Dr C. Page, Qualité et environnement, TFL
- [19]. Hunger, Klaus; Mischke, Pierre ; Rieper, Wolfgang ; et al. (2000), "Azo Dyes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, doi : 10.1002/14356007.a03_245
- [20]. M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », 1976, P.U.F, pp.95-97.
- [21]. Historique des colorants, consulté le 16/12/2003. Disponible sur <http://membres.lycos.fr/pmdcolorants/historique%20des%20colrants.htm>
- [22]. P.F. Gordon and P. Gregory, « Organic Chemistry in Colour », 1983, Springer-Verlag, Berlin, pp.96-115
- [23]. T. Zincke and H. Binderwald, *Chem. Ber.*, 1884, 17, 3026.
- [24]. K. Hunger, "Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications," Wiley-VCH, Weinheim, Cambridge, 2003, pp. 14-35.
- [25]. Yahoo ! Encyclopédie, Les colorants, consulté le 09/01/2004. Disponible sur: fr.encyclopedia.yahoo.com/articles/do/do_4228_p0.html
- [26]. Belgaud j .Les colorants industriels. Encyclopédie medico-chirurgicale
- [27]. Interdiction européenne de certains colorants azoïques Archivé 2012-08-13 à la Wayback Machine , Dr A. Püntener et Dr C. Page, Qualité et environnement, TFL
- [28]. Hunger, Klaus; Mischke, Pierre ; Rieper, Wolfgang ; et al. (2000), "Azo Dyes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, doi : 10.1002/14356007.a03_245
- [29]. HT Clarke; WR Kirner (1941). "Rouge de méthyle». *Synthèses organiques*. Volume collectif, 1, p. 374
- [30]. 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).
- [31]. « Knoevenagel Diazotization Method », *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 2010, p. 1627–1630 (DOI 10.1002/9780470638859.conrr362)
- [32]. 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).
- [33]. Revenir plus haut en: a b et c Klaus Hunger, Peter Mischke, Wolfgang Rieper, Roderich Raue, Klaus Kunde, Aloys Engel, *Azo Dyesin Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005, Wiley-VCH, Weinheim. DOI:10.1002/14356007.a03_245.
- [34]. J. L. Hartwell and Louis F. Fieser, coupling of o-tolidine and Chicago acid [archive], *Org. Synth.*, coll. « vol. 2 », p. 145
- [35]. H. T. Clarke and W. R. Kirner, Methyl red [archive], *Org. Synth.* coll. « vol. 1 », p. 374

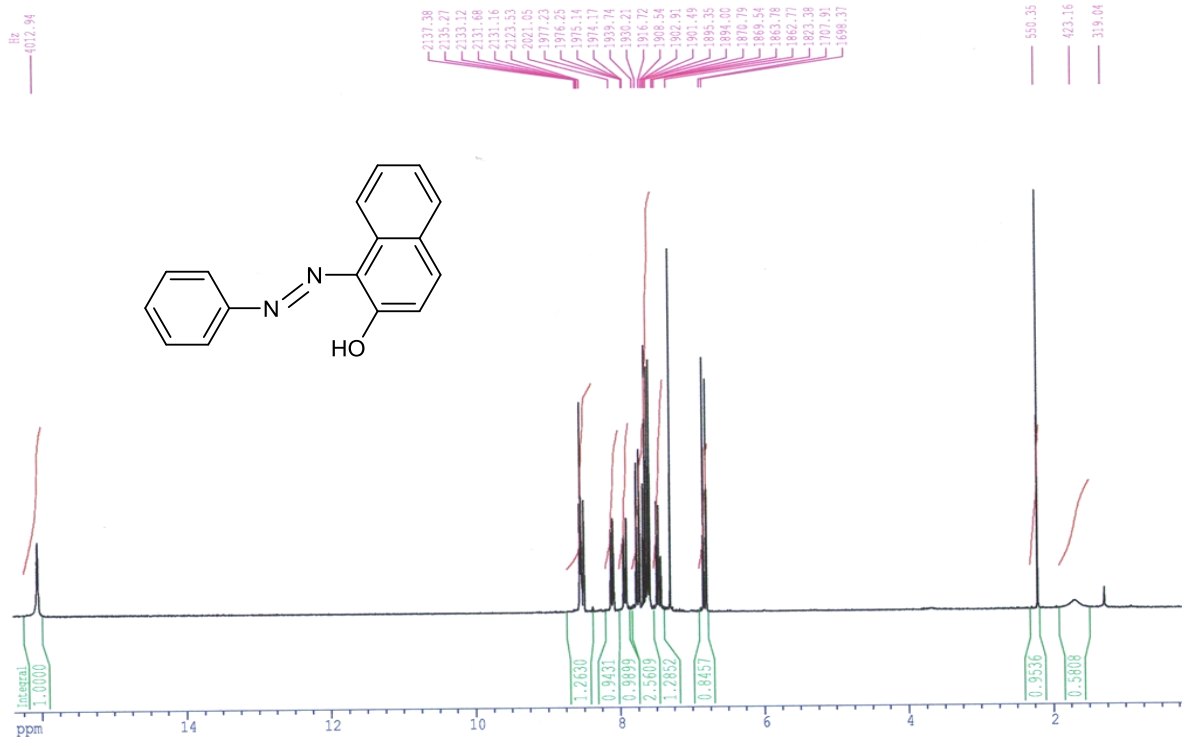
Références

- [36]. 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.
- [37]. C. Ouahes, « Chimie Organique », 1988, O.P.U, p. 296
- [38]. (FR) azo couplage, Portail de la chimie organique.
- [39]. M. Wang, K. Funabiki, M. Matsui, Dyes and Pigments, 2003, 57, 77-86
- [40]. Rezaeian K., Khan mohammadi H., «Spectrochim acta», 31, 133, 2014.
- [41]. Reena V. et al. «Fluor chem. », 89, 153, 2013.
- [42]. J.Karle, H.Hauptman, « Acta Cryst. », 1950, p.181

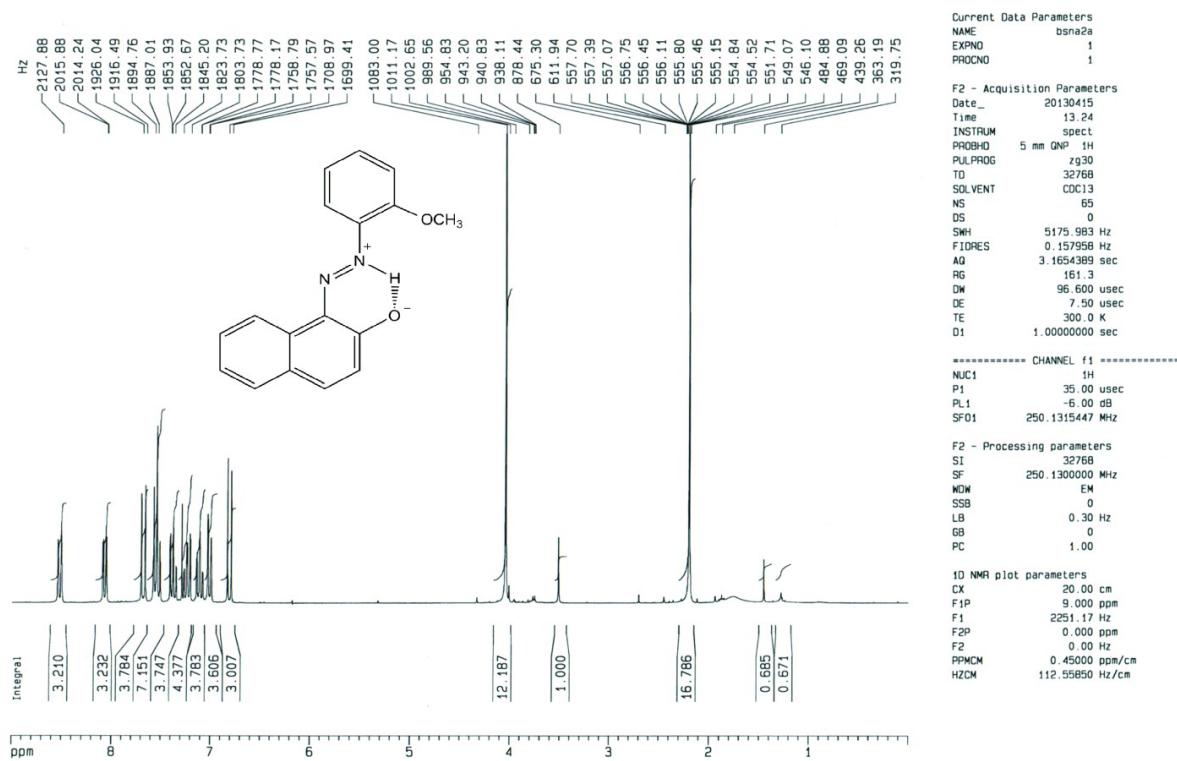
ANNEXES



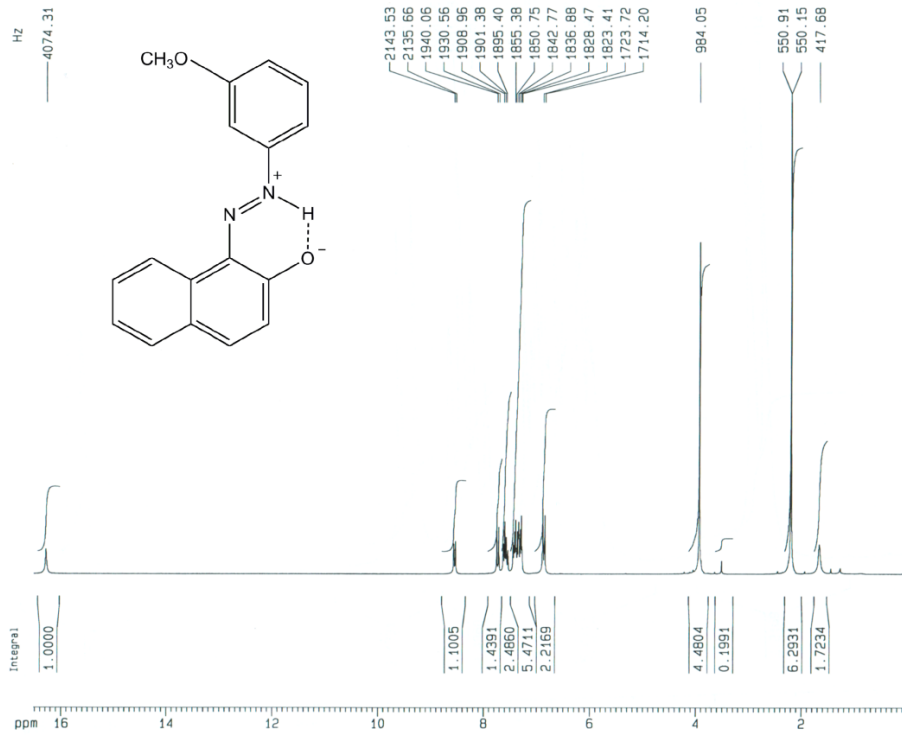




Spectre Proton : BSNA2A



Spectre Proton : SBSCHM-a



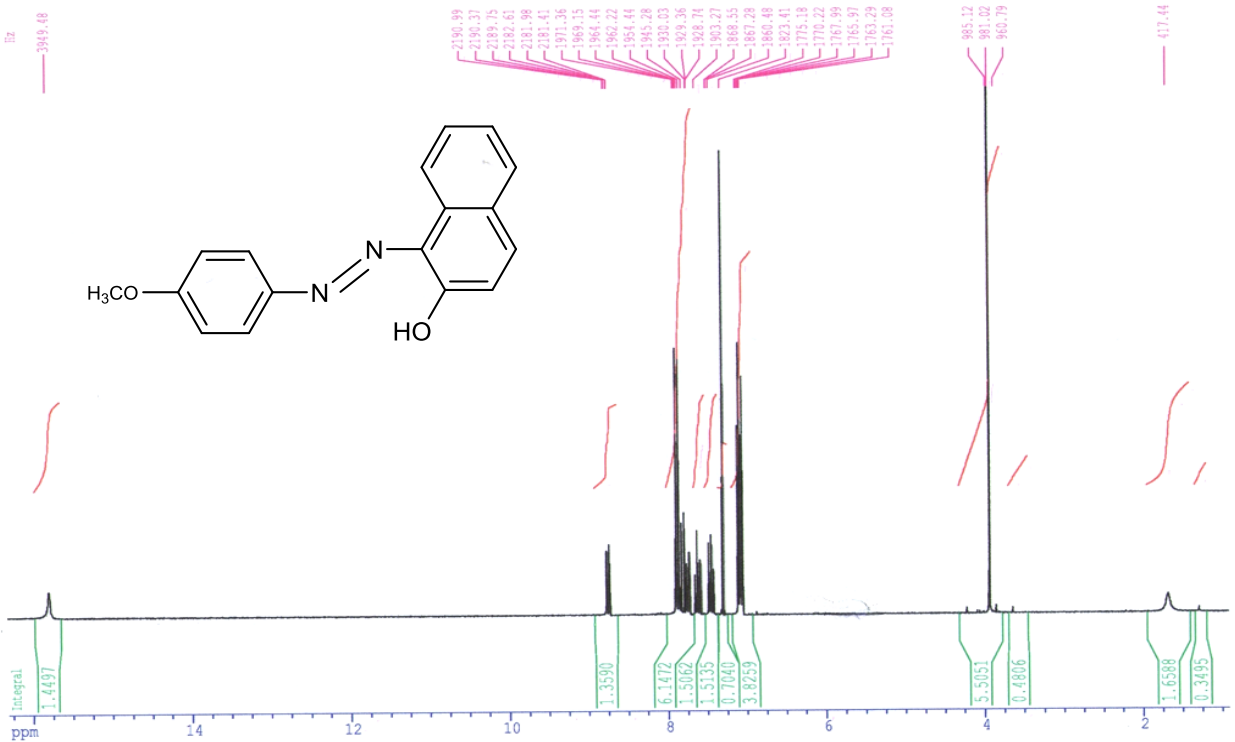
Current Data Parameters
 NAME sbschm-a
 EXPNO 1
 PROCNO 1

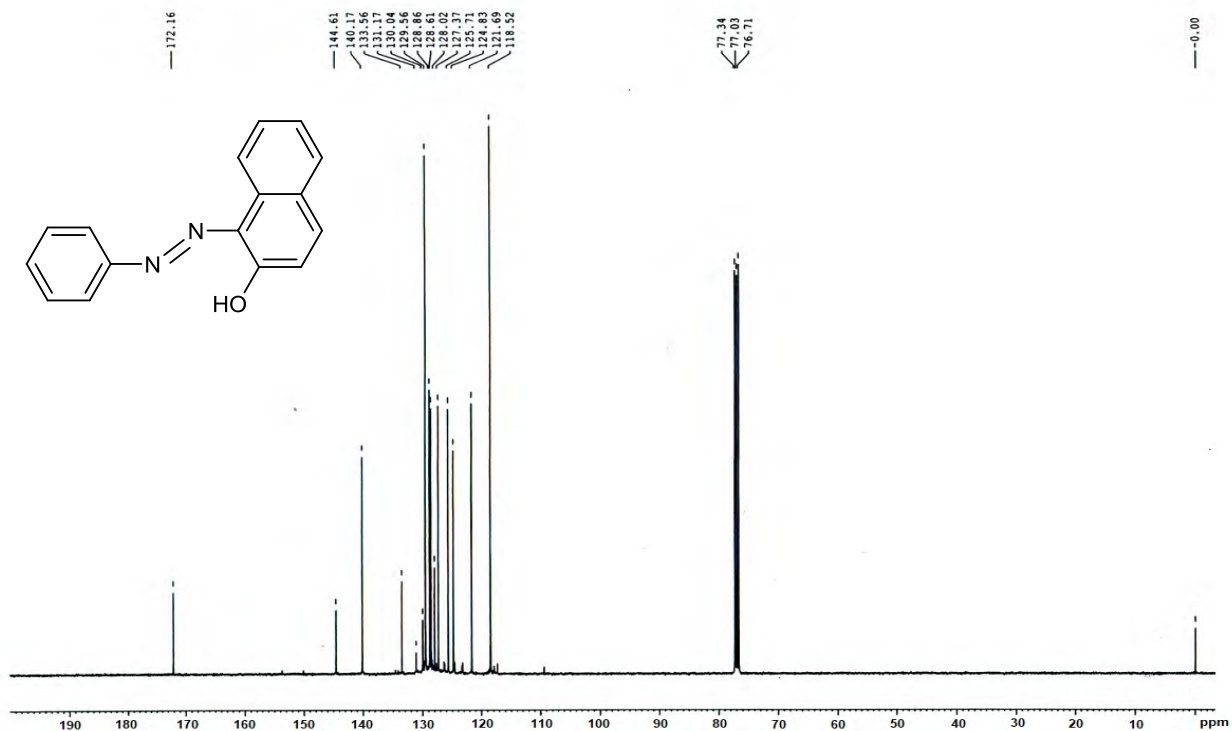
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130415
 Time 11.44
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 TO 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 128
 DS 0
 SMH 5175.983 Hz
 FIDRES 0.157958 Hz
 AQ 3.1654389 sec
 RG 322.5
 DM 96.600 usec
 DE 7.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 35.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 250.1315447 MHz

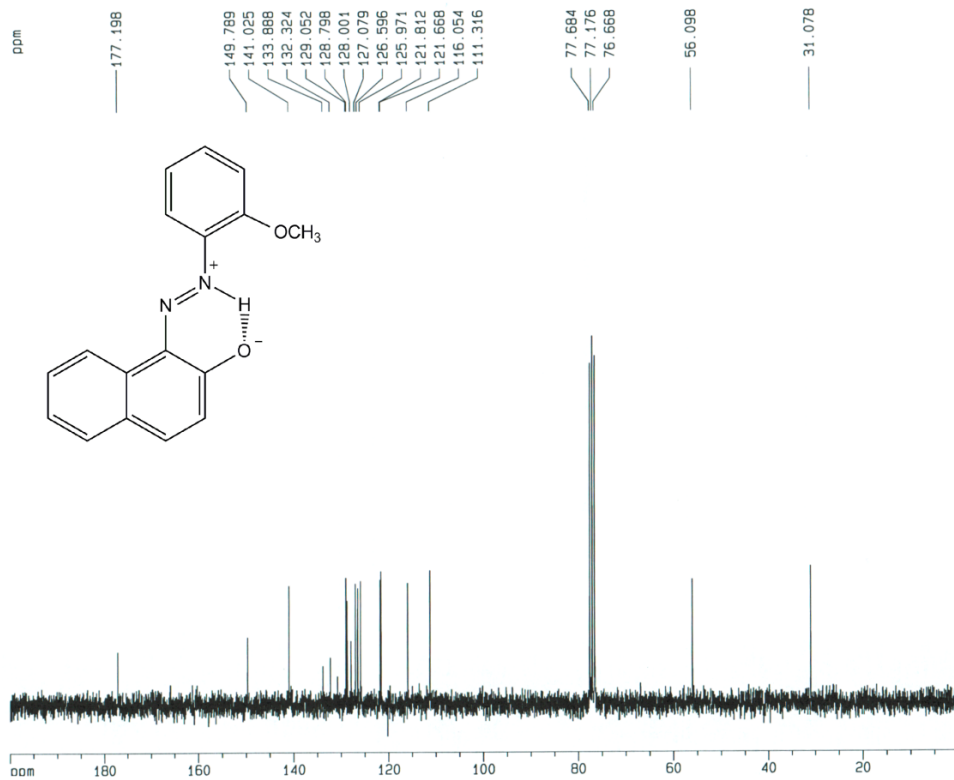
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 17.000 ppm
 F1 4252.21 Hz
 F2P 0.000 ppm
 F2 0.00 Hz
 PPMCM 0.85000 ppm/cm
 HZCM 212.61050 Hz/cm





Spectre Proton : BSNA2A



Current Data Parameters
 NAME bsna2a
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130415
 Time 13.35
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 129
 DS 4
 SWH 15723.271 Hz
 FIDRES 0.239918 Hz
 AQ 2.0840946 sec
 RG 8192
 DM 31.800 usec
 DE 7.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.00000000 sec
 d11 0.03000000 sec
 d12 0.00002000 sec

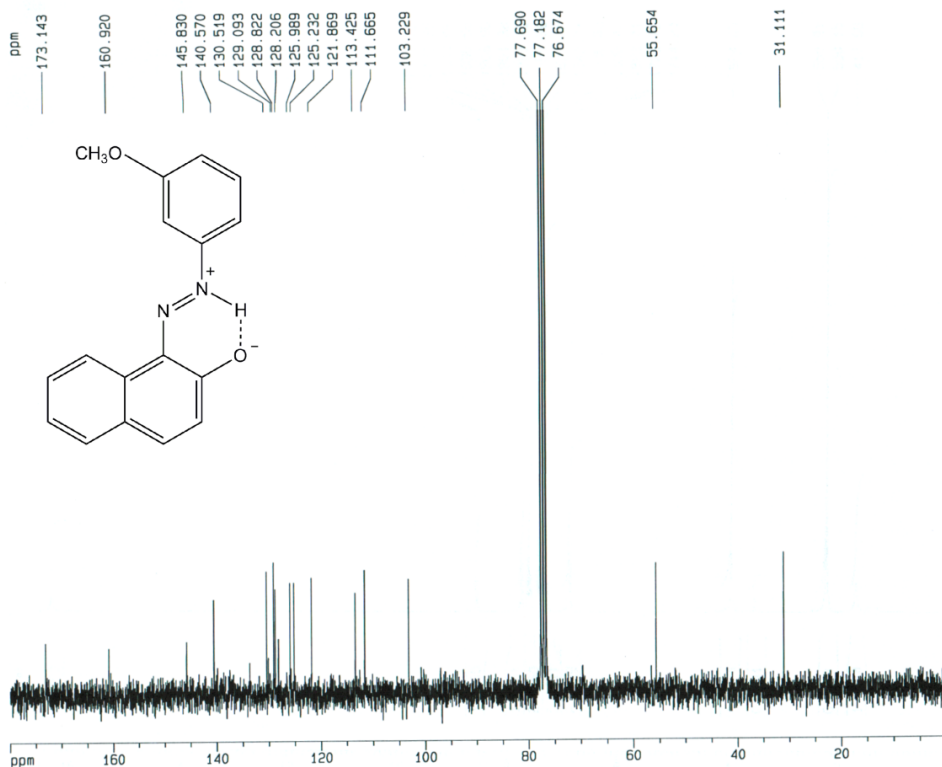
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 7.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 62.9021320 MHz

===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 100.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 16.00 dB
 PL13 16.00 dB
 SF02 250.1310005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 62.8952320 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 200.000 ppm
 F1 12579.05 Hz
 F2P 0.000 ppm
 F2 0.00 Hz
 PRMCM 10.00000 ppm/cm
 HZCM 628.95227 Hz/cm

Spectre Carbone : SBSCHM-a



```

Current Data Parameters
NAME      sbschm-a
EXPNO    2
PROCNO   1

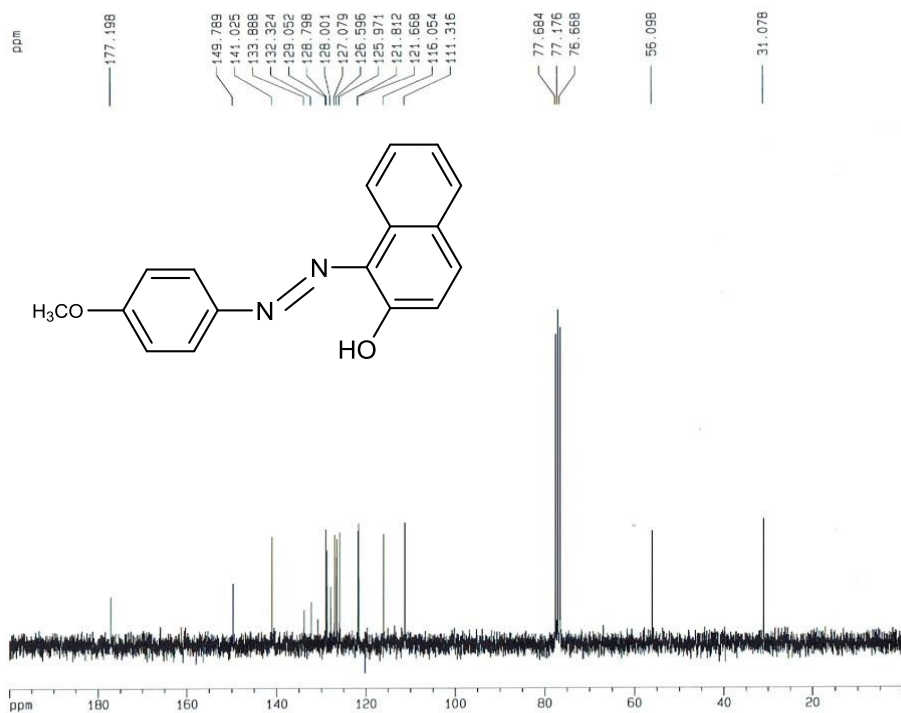
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20130415
Time     12.05
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        263
DS        4
SWH       15723.271 Hz
FIDRES   0.239918 Hz
AQ        2.0840948 sec
RG        8192
DM        31.800 usec
DE        7.50 usec
TE        300.0 K
D1        2.0000000 sec
d11       0.0300000 sec
d12       0.0000200 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1      13C
P1        7.00 usec
PL1       -6.00 dB
SF01      62.9021320 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    100.00 usec
PL2       -6.00 dB
PL12      16.00 dB
PL13      16.00 dB
SF02      250.1310005 MHz

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        62.8952306 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        1.00 Hz
GB        0
PC        1.40

1D NMR plot parameters
CX        20.00 cm
F1P       180.000 ppm
F1        11321.14 Hz
F2P       0.000 ppm
F2        0.00 Hz
PPMCM     9.00000 ppm/cm
HZCM      566.05701 Hz/cm
    
```



```

Current Data Parameters
NAME      sbschm-a
EXPNO    2
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20130415
Time     13.35
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        129
DS        4
SWH       15723.271 Hz
FIDRES   0.239918 Hz
AQ        2.0840948 sec
RG        8192
DM        31.800 usec
DE        7.50 usec
TE        300.0 K
D1        2.0000000 sec
d11       0.0300000 sec
d12       0.0000200 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1      13C
P1        7.00 usec
PL1       -6.00 dB
SF01      62.9021320 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    100.00 usec
PL2       -6.00 dB
PL12      16.00 dB
PL13      16.00 dB
SF02      250.1310005 MHz

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        62.8952306 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        1.00 Hz
GB        0
PC        1.40

1D NMR plot parameters
CX        20.00 cm
F1P       200.000 ppm
F1        12575.05 Hz
F2P       0.000 ppm
F2        0.00 Hz
PPMCM     10.00000 ppm/cm
HZCM      628.95227 Hz/cm
    
```

Résumé

L'industrie des colorants constitue de nos jours un secteur d'investigation permanent qui ne cesse de se développer. Le contenu de ce mémoire présente une modeste contribution à l'étude de quelques substances colorantes renfermant le chromophore azoïque -N=N-, mettant en relief une présentation générale des substances colorantes naturelles et synthétiques, leur classification et leur application, ainsi que les principales propriétés physico-chimiques des structures azoïques en particulier et leur méthode d'obtention basée sur la réaction de diazotation-copulation.

Les colorants azoïques synthétisés ont été caractérisés par les différentes méthodes spectroscopiques usuelles et une étude structurale par la diffraction des RX, pour l'étude de leurs principales propriétés physico-chimiques.

Mots clés: Synthèse, azoïques, diazotation, copulation, diffraction RX.

Abstract

Research in this domain was very developed and attracts the attention of chemists. Indeed by their aspect multi-applied and see their utilization in various sectors of the current life. The content of this thesis presents a modest contribution to the study of some coloring substances containing the azo chromophore -N=N-, with a general presentation of natural and synthetic coloring substances, their classification and their application, as well as the physico-chemical properties of azo structures in particular and their method of obtaining based on the diazotization-copulation reaction.

The synthesized azo dyes were characterized by the various usual spectroscopic methods and a structural study by X-ray diffraction, for the study of their physico-chemical properties.

Key words: Synthesis, azo-compounds, copulation, X-ray diffraction.

ملخص

البحث في مجال المواد الصابغة لا ينفك عن التطور و جلب أنظار الكيميائيين. يقدم محتوى هذه الأطروحة مساهمة متواضعة في دراسة بعض الملونات الأساسية التي تحتوي على صبغة الأزو حاملة الكروموفور -N=N-، مع عرض عام لأهم مواد التلوين الطبيعية والاصطناعية وتصنيفها و مجالات استعمالها وكذلك أهم الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لمركبات الأزو على وجه الخصوص وطريقة الحصول عليها بناءً على تفاعل -N=N-diazotization-copulation. تم تصنيع مجموعة من مركبات الأزويك العطرية وتحديد خصائص بنية المركبات المحصل عليها بطرق التحليل الطيفي بالإضافة الى دراسة بنيتها البلورية بواسطة تعريضها للأشعة السينية.

الكلمات المفتاحية: اصطناع الأصباغ، مركبات الأزو، التحليل الطيفي، الأشعة السينية.