

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université du 20 août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par :

ATITALLAH SELMA

Et

ZEMMIT HESNA

THEME

**Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone
de composés tinctoriaux.**

Devant le jury :

Dr. I. BOUDRAA	MCB	Univ. de Skikda	Président.
Dr. H. AYADI	MCB	Univ. de Skikda	Examineur.
Dr. A. BENOSMANE	MCB	Univ. d'Oum Elbouaghi	Encadreur.
Dr. M^{ed}. A. BENAOUIDA	MCB	Univ. de Skikda	Co-encadreur.

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicaces

Dédicaces

Avant toutes choses, je remercie Dieu, le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience.

Je dédie ce travail :

A l'être le plus cher de ma vie, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur maman.

A mon père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé.

A la mémoire de mon très cher grand-père.

A ma cher sœur Ikram et mes chers frères Akram et Noufel et tous les membres de ma famille.

A mes proches et mes amis : Houda, Bouchra, fatima, Hesna, selma.

À toute la promotion de chimie des matériaux 2021 - 2022.

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...

SELMA

Dédicaces

Je dédie le présent mémoire à :

A mes chers parents, qui ont été pour moi un modèle et n'ont cessé de m'encourager.

*A mes chères sœurs : Wassila, Hanen et Hafsa et mes frères pour leurs
encouragements, et leur soutien moral.*

A mon amie : Selma. Karima. Y et Yakoub. M

A mes enseignants du département de chimie

A tous ceux qui me sont chère, et tous ceux qui m'ont soutenu dans ce mémoire

HESNA

Remerciements

Remerciements

*Nous souhaitons, avant toute chose, remercier Dieu pour nous avoir confié du
Courage, patience et volonté en cours de la réalisation de ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à mon encadreur le
docteur **A. BENOSMANE**, maître de conférences à l'université Larbi Ben M'hidi
d'Oum Elbouaghi, qui nous a fait l'honneur de réaliser ce travail sous sa direction.*

*Merci pour votre patience avec nous et pour votre temps et pour nous avoir
encouragés à terminer ce travail. Grâce à vous, nous avons pu progresser dans ce
domaine.*

*Nos remerciements les plus vifs vont à Monsieur **M^{ed}. A. BENAOUIDA**
docteur de l'université 20 Aout 1955 Skikda, pour les conseils et l'aide qu'il m'a
apporté au cours de cette mémoire, pour sa permanente disponibilité, son
encouragement, la pertinence de ses conseils et avis sur les travaux, qu'il veuille
accepter toute ma reconnaissance.*

*Nos chaleureux remerciements vont également à Monsieur **I. BOUDRAA**,
docteur de l'université 20 Aout 1955 de Skikda qui a accepté de présider le jury de ce
mémoire.*

*De même, nous tenons à remercier très respectueusement Monsieur **H. AYADI**,
maître de conférences à l'université 20 Aout 1955 de Skikda de nous avoir fait
l'honneur d'être membre de jury et d'avoir accepté de juger notre travail.*

*Nos prochains remerciements s'adressent à toutes les personnes des services
communs de la faculté des sciences de l'université 20 Aout 1955, Skikda. Nous
pensons notamment au service du département de chimie et spécialement le chef de
département de chimie Madame **N. BENACHOUR** et madame **C. BENAMIDECHE**,
chef de parcours sans oublier tout le personnel de la scolarité.*

*Nos chaleureux remerciements vont également à nos amis proches nous
remercions toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce
travail.*

Merci à tous.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------	---

CHAPITRE I

«Généralité, structure et applications des colorants »

I.1. Les colorants	3
I.1.1. Généralités et historique	3
I.1.2. Définition	3
I.1.3. Structure Chimique	4
I.1.4. Classification des colorants	5
I.1.4.1. Colorants naturels	5
I.1.4.2. Colorants synthétiques	5
I.1.5. Domaines d'utilisation	7
I.2. Colorants azoïques	7
I.2.1. Historique	7
I.2.2. Définition des colorants azoïques	7
I.2.3. Synthèse des colorants azoïques	8
1. Diazotation	8
2. Copulation diazoïque	9
I.2.4. Composants de copulation	9
I.2.5. Autres méthodes de formation des composés azoïques	11
I.2.6. Familles des composés azoïques	12
I.2.6.1 Mono azoïque	12
I.2.6.2 Diazoïques	12
I.2.6.3 Colorants polyazoïques	13
I.2.7. Propriétés des colorants azoïques	13
I.2.7.1. Isomérisation Z/E	13
I.2.7.2. Tautomérie	14
I.2.7.3. La solvatochromie	15
I.2.8. Techniques utilisées	16
I.2.8.1. Spectrométrie UV-Visible	17
I.2.8.1.1. Principe	18
I.2.8.2. La spectroscopie IR	19
I.2.8.2.1. Principe de la spectroscopie IR	20

CHAPITRE II

« *Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure* »

II.1. Synthèse et caractérisation spectroscopique	22
II.1.1. Préparation d'une série des colorants azoïques	22
II.1.2. Matériels utilisés	22
II.1.3. Mode opératoire	23
II.1.4. Résultats expérimentaux et interprétation	25
II.2. Etude solvatochromique des propriétés d'adsorption électronique	28
II.2.1. Préparation des solutions	29
II.2.2. Absorption maximale et densité optique des formes azo-hydrazone	30
II.2.3. Etude quantitative des proportions azo-hydrazone	31
II.2.4. Effet combiné soluté-solvant-spectre d'absorption	34
Conclusion générale	36
Références	37
Annexe	

*Listes des
figures*

Listes des figures

CHAPITRE I	
« Généralité, structure et applications des colorants »	
<i>Figure I.1 : L'effet de déplacement de l'absorption.</i>	4
<i>Figure I.2 : Structure du rouge de cochenille.</i>	6
<i>Figure I.3 : Structure de la molécule de jaune de quinoléine.</i>	6
<i>Figure I.4 : Les deux formes isomères : Z et E de molécule d'azobenzène.</i>	13
<i>Figure I.5 : Les conformations Trans/Cis d'un azobenzène.</i>	14
<i>Figure I.6 : Le spectre électromagnétique.</i>	17
<i>Figure I.7: Appareille spectrophotomètre.</i>	18
<i>Figure I.8 : Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1}.</i>	20
<i>Figure I.9 : Vibration d'une molécule sous l'effet des radiations.</i>	20
CHAPITRE II	
« Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure »	
<i>Figure II.1 : Les étapes de la manipulation.</i>	24
<i>Figure II.2 : Spectre IR du Colazo-1 (1-(2-hydroxyphenylazo-2naphтол).</i>	27
<i>Figure II.3 : Aspect de l'allure des spectres U.V-Visible du Colazo-1, Colazo-2 et Colazo-3 dans l'éthanol.</i>	31
<i>Figure II.4 : Courbes représentatives de D-O en fonction de la polarité des solvants.</i>	35

Liste des tableaux

Liste des tableaux

CHAPITRE I « Généralité, structure et applications des colorants »	
Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.	5
Tableau I.2 : Les Dérivés de naphthalène.	10
Tableau I.3 : Les différents types des composés mono azoïques.	12
Tableau I.4 : Les différents types des composés diazoïques.	12
CHAPITRE II Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure	
Tableau II.1 : Les différents produits et réactifs utilisés.	22
Tableau II.2 : Composés azoïques obtenus.	25
Tableau II.3 : Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels de colorant colazo-1 (1-(2-hydroxyphenylazo-2naphthol)).	28
Tableau II.4 : Caractéristiques physiques des solvants utilisés.	29
Tableau II.5 : Maximum d'absorption λ_{max} en (nm) et densité optique des formes azo et hydrazone des composés considérés.	30
Tableau II.6 : Variation des formes azo et hydrazone en fonction du solvant à 25 °C.	32

Introduction
générale

INTRODUCTION GENERALE

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques....etc. Les premiers colorants employés par l'homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées), quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale [comme les argiles] qui sont colorées par des oxydes métalliques (ocres). En effet, les colorants d'origine minérale, par leur facilité de préparation – uniquement le broyage –, sont très tôt employés, souvent dans la parure du corps. Les Chinois utilisaient déjà le cinabre (sulfure de mercure), 3000 ans, pour la préparation du rouge vermillon. [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 principaux modes de classification des colorants reposent, soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats qui sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Parmi les principales familles distinguées par le classement chimique, nous a effectué notre recherche sur les colorants azoïques, ces derniers représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes et ont un domaine d'application très large, tant sur le plan de l'application que celui de la multiplicité des structures étudiées. [1]

Les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques, reposent sur le squelette de l'azobenzène, et sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liées par un groupe azo (-N=N-). Ce groupe a été découvert vert 1860 par le chimiste anglais, né allemand, Johan Griess. La majorité des colorants azoïques commercialement importants contient un groupe azo unique, ils sont donc appelés colorants azoïques ou des pigments, mais il y a beaucoup qui contiennent deux, trois ou plusieurs de ces groupes. [2]

Dans ce travail, présenté en deux chapitres, nous évoquerons, en un premier chapitre, une synthèse bibliographique, où sont successivement abordés : généralités sur les colorants, leur classification, la structure et application suivie d'une présentation des colorants azoïques. Le deuxième chapitre est divisé en deux parties ; la première partie est on décrira la voie de synthèse de quelques colorants azoïques et l'interprétation les résultats des synthèses et des caractérisations par les méthodes spectroscopiques : infrarouge, et la deuxième partie concerne à l'étude solvatochromique des propriétés d'absorption électronique en terme de relation de corrélation entre la polarité du solvant et les effets structuraux des azo-composés synthétisés.

CHAPITRE I :
« Généralité, structure
et applications
des colorants »

I.1. Les colorants :

I.1.1. Généralités et historique :

Les colorants sont des produits chimiques, qui se trouvent partout dans notre monde ; dans les aliments ; sous forme des poudres ou des liquides ; pour des usages alimentaires, dans l'industrie des textiles qui servent à teinter les vêtements et les tissus. Ils sont utilisés aussi comme des vernis pour des utilisations esthétiques et des peintures pour une diversité de surfaces (mur, métal, bois, etc...).

Les gens ont utilisé les colorants naturels et les pigments comme henné pour teinter et/ou soigner leurs cheveux et les mains. En outre, ils ont découvert les oxydes métalliques avec leur caractéristique colorante tels que l'hématite et ses traces rouges.

L'histoire des teintures artificielles est datée de 1856, quand un jeune Anglais qui s'appelle William Henry Perkin a inventé son premier produit nommé le « mauve » (colorant basique).^[3]

Entre l'ancienneté et la civilisation, on cherche actuellement de faire appel aux produits naturels afin de minimiser l'usage extensif de ceux qui sont artificiels et nocifs pour la santé humaine et l'environnement.^[4]

I.1.2. Définition :

En général, un colorant est une substance qui sert à apporter une teinte aux corps ou aux objets qu'on veut les teinter. Il est indispensable de faire la distinction entre deux mots confondus entre eux qui sont : colorant et pigment. C'est la solubilité dans les solvants qui fait la différence entre eux puisque le premier est soluble pourtant le deuxième est insoluble dans les agents de dispersion. On définit les colorants comme étant l'ensemble des chromophores, d'auxochromes et des structures aromatiques conjuguées tels que l'anthracène, le perlent et le cycle benzénique assemblés qui ont la capacité de transformer la lumière blanche dans le spectre visible en lumière colorée soit par réflexion, soit par transmission ou même par diffusion sur le corps portant une couleur.^[5]

I.1.3. Structure Chimique :

La structure joue un rôle plus important dans l'existence et la variation de la couleur. Selon la structure chimique du composé, on peut déterminer les propriétés colorantes de la molécule.

En général ces composés organiques insaturés utilisent une molécule de type colorant est constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochromes.

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de l'absorption dans l'UV-visible. Il est constitué en général d'un groupe d'atomes ayant des doubles liaisons chimiques. [6]

L'auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par la molécule ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support et peut améliorer (tel que **-COOH**, **-SO₃H**...) la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux. [6]

On parle d'effet :

- **Bathochrome** : s'il s'agit d'une augmentation de la longueur d'onde.
- **Hypsochrome** : s'il s'agit d'une diminution de la longueur d'onde.
- **Hyperchrome** : s'il s'agit d'une augmentation de l'intensité absorbée.
- **Hypochrome** : s'il s'agit d'une diminution de l'intensité absorbée.

Ces effets sont illustrés sur la figure suivante :

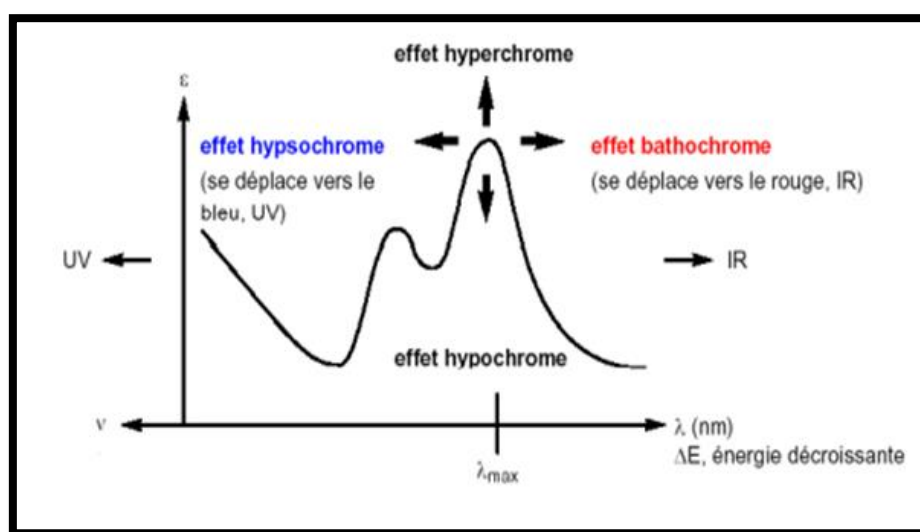


Figure I.1 : L'effet de déplacement de l'absorption.

Chapitre I : Généralité, structure et application des colorants

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes. [7]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.1.4. Classification des colorants :

On distingue deux grandes familles des colorants : le premier est les colorants naturels et l'autre est synthétique.

I.1.4.1. Colorants naturels :

Comme l'indique son nom, ce sont des colorants d'origine naturelle : animale, végétale ou minérale, extraits par des procédés simples chauffage ou broyage.

➤ Colorant d'origines animales :

Comme le pourpre extrait du mollusque « murex » ou le carmin issu de « la cochenille ». Ils sont utilisés pour teinture de la laine et de la soie et maintenant utilisé dans l'industrie agroalimentaire et dans la fabrication des cosmétiques.

➤ D'origines végétales :

Comme le rouge d'alizarine tirée de la garance et l'indigo bleu obtenu à partir de l'indigo fera. On peut citer les chlorophylles qui donnent la couleur verte, la betterave de couleur rouge.

➤ D'origines minérales :

Extraits des minéraux comme les oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, les oxydes de manganèse pour les bruns.

I.1.4.2. Colorants synthétiques :

A cause de la facilité de leur fabrication et de leur coût abordable, la plupart des colorants utilisés actuellement sont des colorants synthétiques. Il y a deux types de colorants synthétique et artificiel.

Chapitre I : Généralité, structure et application des colorants

➤ Colorants synthétiques :

Ce sont des colorants de structures connues puisqu'ils sont d'origine naturelle. Mais, ils sont fabriqués à l'échelle industrielle à plus grande échelle, exemple : le rouge de cochenille utilisé dans le domaine médical, la décoration de pâtisserie et la teinture.

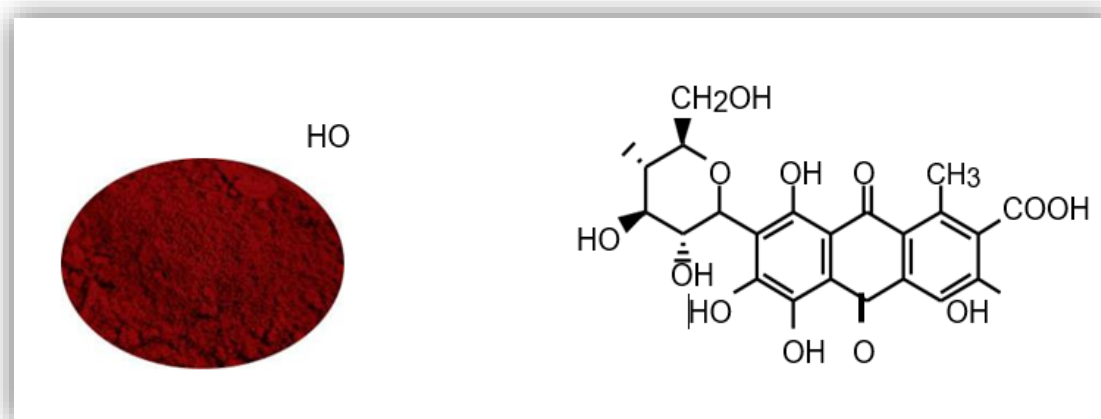


Figure I.2 : Structure du rouge de cochenille.

➤ Colorants artificiels :

Ce sont des colorants semi synthétiques, obtenu par transformation chimique de produit naturels, par conséquent ils n'existent pas dans la nature. Exemple : le jaune de quinoléine utilisé dans le domaine des médicaments et le domaine d'alimentation.



Figure I.3 : Structure de la molécule de jaune de quinoléine.

I.1.5. Domaines d'utilisation :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dans voici quelques-unes essentielles : [8]

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et de la fourrure, du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des produits en plastique.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et les enduits de bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.2. Colorants azoïques :

I.2.1. Historique :

C'est en 1854 que le chimiste Mitscherlich découvre la structure de l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$. Mais, dès 1858 c'est le chimiste Peter Griess qui effectue, les premiers travaux systématiques et donne la méthode générale de préparation de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, ont attiré l'attention sur les azoïques qui constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. [9]

Ces molécules caractérisées par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) donne plusieurs catégories de colorants : les colorants basiques-acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. [10]

I.2.2. Définition des colorants azoïques :

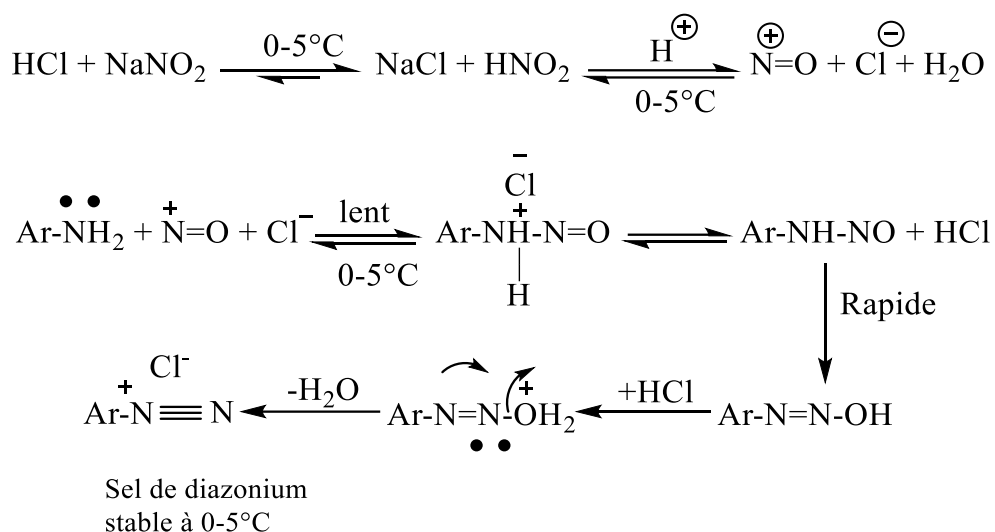
Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$), unissant deux groupements alkyles ou aryles, identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. [11]

I.2.3. Synthèse des colorants azoïques :

Les méthodes les plus courantes de préparation de colorants azoïques impliquent la Diazotation d'amines primaires aromatiques et le couplage des sels de diazonium ainsi obtenus avec des phénols ou des amines.

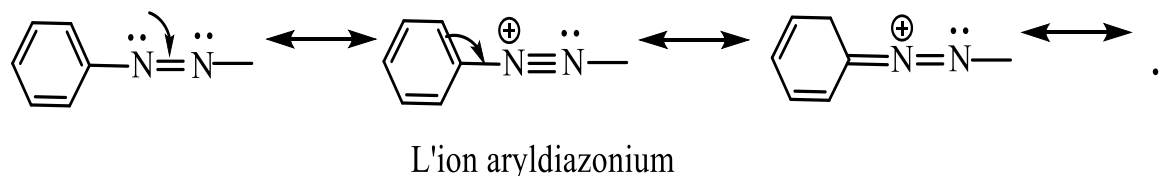
1. Diazotation :

On appelle Diazotation la réaction d'une amine avec, NaNO_2 , HNO_2 , NOCl ou N_2O_3 , en présence d'un acide minéral en milieu aqueux conduisant à la formation d'un sel diazonium selon la réaction : [12]



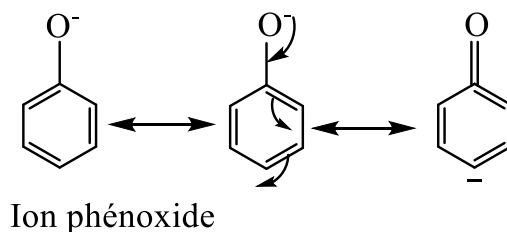
- La stabilité des sels de diazonium :

L'ion aryldiazonium est stable en raison d'une délocalisation électronique avec le noyau aromatique et semble porter sa charge de façon dominante sur l'azote lié au noyau. On prend comme exemple le cation phényle diazonium, on a les mésomères suivants : [13]

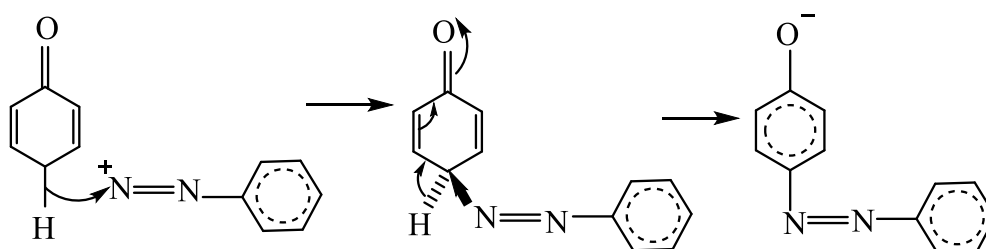


2. Copulation diazoïque :

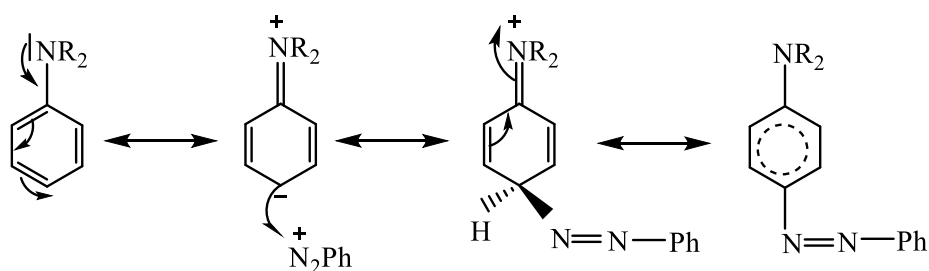
Les principaux réactifs de copulation sont les amines aromatiques primaires et secondaires, ainsi que les phénols. Les groupes électrodonneurs puissants tels que : $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, doivent être présents dans le système aromatique du copulant, pour que la réaction de copulation ait lieu. Ainsi quand l'aniline diazotée est ajoutée à une solution de phénol dans la soude caustique, l'anion de phénoxide est l'espèce réactive dont résulte le composé azoïque : [14]



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



Avec des amines aromatiques tertiaires :

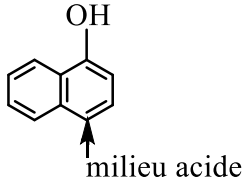
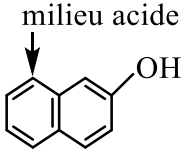
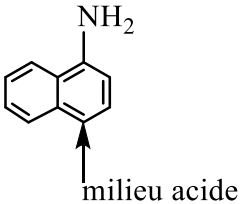
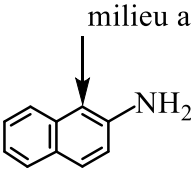
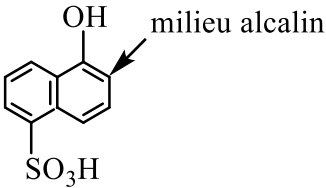
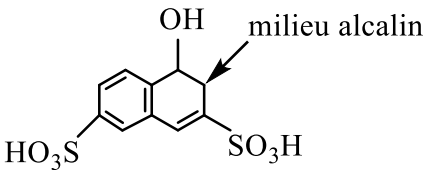
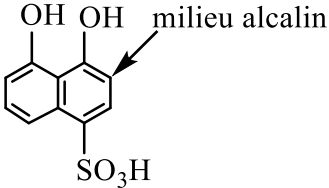
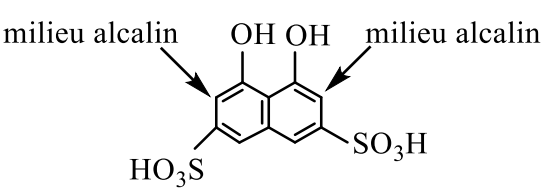


I.2.4. Composants de copulation : [15]

Les dérivés de naphalène sont présentés dans le tableau I.2 :

Chapitre I : Généralité, structure et application des colorants

Tableau I.2 : Les Dérivés de naphthalène.

Les naphtols	
 <p>1-naphthol</p>	 <p>2-naphthol</p>
Les naphtylamine	
 <p>1-naphtylamine</p>	 <p>2-naphtylamine</p>
Les acides de naphthalène	
<p>Acide de naphtolmonosulphonique:</p>  <p>acide 1-naphthol-5-sulphonique</p>	<p>Acides de naphtoldisulphonique:</p>  <p>acide 1-naphthol-3-6-disulphonique</p>
<p>Acide de dihydroxynaphthalenesulphonique:</p>  <p>acide-4,5-dihydroxynaphthalene-1-sulfonique</p>	<p>Acide de naphthyldihydroxydisulphonique:</p>  <p>acide-4,5-dihydroxynaphthale-2,7-disulfonique</p>

<p>Acide de dihydroxynaphtalenesulphonique:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>acide-6-aminonaphtalene-1-sulfonique</p>	<p>Acide de naphthyldihydroxydisulphonique:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Acide H acide4-amino-5-hydroxynaphtalene-2,7-disulfonique</p>
--	---

❖ Les flèches indiquent la position usuelle de couplage.

I.2.5. Autres méthodes de formation des composés azoïques :

Les méthodes importantes de préparation des colorants azoïques comprennent les méthodes suivantes. [16]

a)-Réduction des dérivés nitoaromatiques en milieu alcalin :

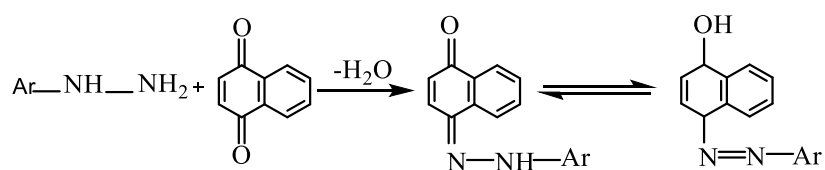


b)-Réduction des composés nitrosés par AlLiH_4 :

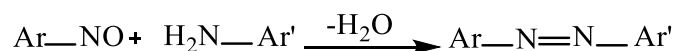


c)-oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétraacétate de plomb, ...

d)-condensation d'hydrazines et de quinones :



e)-condensation d'amines primaires et de dérivés nitrosés :



Chapitre I : Généralité, structure et application des colorants

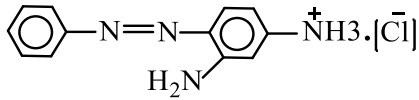
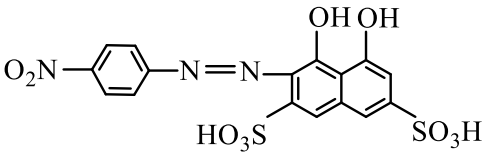
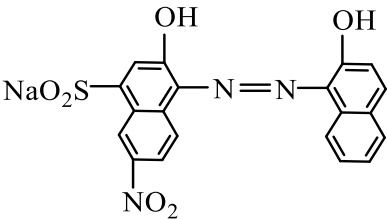
I.2.6. Familles des composés azoïques :

Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de groupes azo présents dans la molécule.

I.2.6.1 Mono azoïque :

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale X-N=N-Y (ou D → C, D est un sel de diazonium et C un copulant). [17]

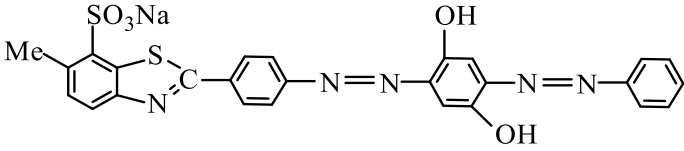
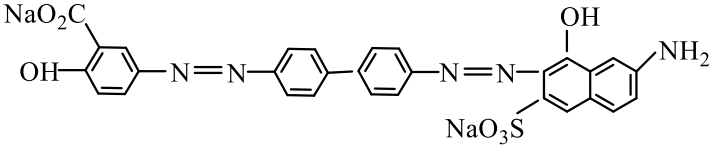
Tableau I.3 : Les différents types des composés mono azoïques.

X et Y : dérivés benzéniques	 <p style="text-align: center;">Chrysoïdine</p>
X : benzénique, Y : naphthalénique	 <p style="text-align: center;">Colorant rouge</p>
X, Y : naphthalénique	 <p style="text-align: center;">Colorant noir</p>

I.2.6.2 Diazoïques :

Ils contiennent deux groupes -N=N-, il existe trois classes référencées dans l'index de couleur. [18]

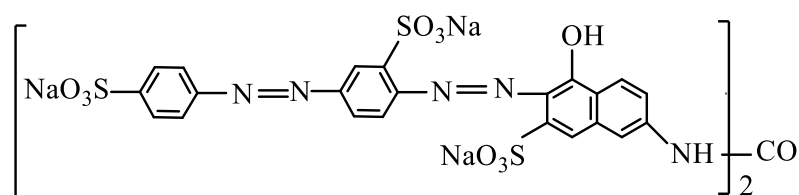
Tableau I.4 : Les différents types des composés diazoïques.

Diazoïques primaires	
Diazoïques secondaires asymétriques	

Diazoïques secondaires symétriques	
---------------------------------------	--

I.2.6.3 Colorants polyazoïques :

Ils contiennent trois ou plusieurs groupes $-N=N-$, Ils sont obtenus, en général, en diazotant les diazoïques et en copulant sur un noyau composé azoïque. Mais ils peuvent être préparés par d'autres méthodes, par exemple par action du phosgène sur un colorant amino-diazoïque. [19]



I.2.7. Propriétés des colorants azoïques :

I.2.7.1. Isomérie Z/E :

La molécule d'azobenzène se présente sous deux formes isomères : Z et E. La forme cis étant instable, elle est obtenue par photo isomérisation à partir de la forme trans. [20] (Figure I.4)

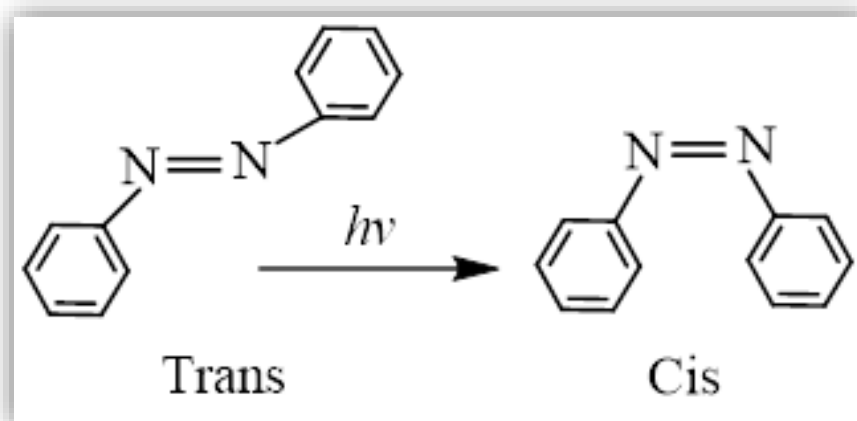


Figure I.4 : Les deux formes isomères : Z et E de molécule d'azobenzène.

Chapitre I : Généralité, structure et application des colorants

En général, l'isomérisation est le processus par lequel une molécule est transformée en une autre molécule avec les mêmes atomes mais un arrangement différent des atomes. L'isomérisation se produit spontanément dans certaines molécules et dans certaines conditions. L'isomérisation de la liaison azoïque (-N=N-) entre la configuration E plus stable thermiquement et la forme Z métastable est la clé des applications intéressantes de l'azobenzène. [21]

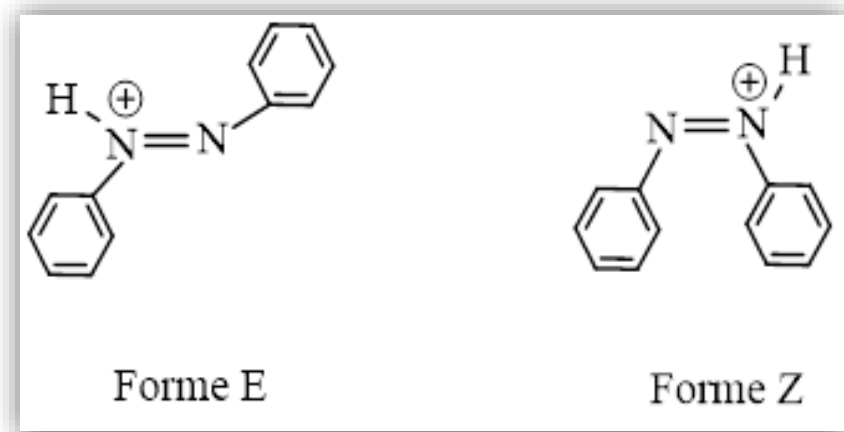


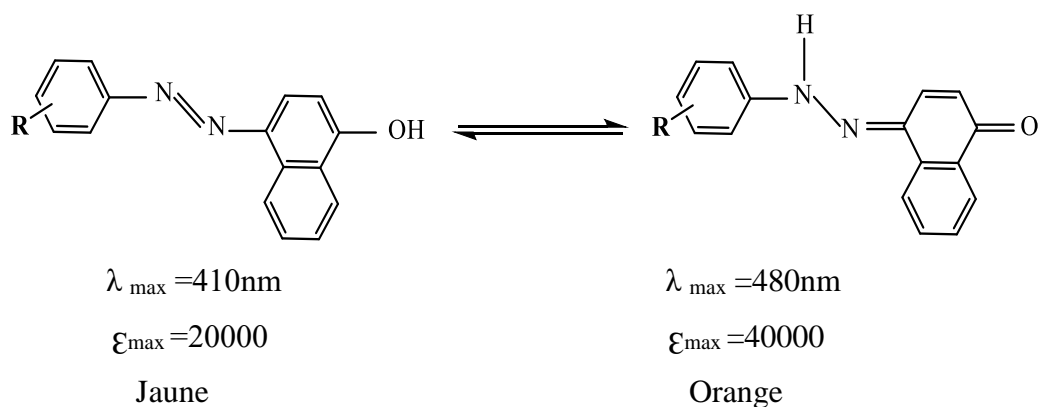
Figure I.5 : Les conformations Trans/Cis d'un azobenzène.

I.2.7.2. Tautomérie :

Les colorants azoïques peuvent théoriquement subir les types de tautomérie suivants :

- azoïque/hydrazone, pour les structures hydroxyazoïques.
- azoïque/imino pour les colorants aminoazoïques.
- lorsque les colorants azoïques sont protonés azoïques/ammonium.

Les colorants orange obtenus en couplant le chlorure de benzènediazonium avec le 1-naphtol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4 naphthoquinone ont été étudiés. Les produits résultants sont des colorants azoïques $R=H$ et des hydrazones $R=H$. À l'époque, il était juste de supposer qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales, la tautomérie : [22]



Chapitre I : Généralité, structure et application des colorants

La découverte a incité les chercheurs à investir dans la recherche Tautomérie : azo/hydrazone ; ce phénomène est non seulement intéressant mais aussi Extrêmement important Pour les colorants azoïques commerciaux car les tautomères présentent différentes couleurs, différentes propriétés (par exemple, résistance à la lumière), différents profils toxicologiques et différentes forces de teinture. [23]

I.2.7.3. La solvatochromique :

La solvatochromie correspond à un changement de couleur d'un composé mis en solution dans différents solvants. En général, on entend influence de la couleur d'un colorant par la polarité croissante d'un solvant par le solvatochromie. On différencie entre le Solvatochromie négatif qui provoque un décalage hypsochrome, et le Solvatochromie positif qui entraîne un effet bathochrome. [24]

❖ Effets dus aux solvants :

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution, diffèrent lorsqu'on change de solvant. C'est une des raisons qui rendent les bibliothèques de spectres UV difficilement exploitables. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté/solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité. L'étude de ces modifications permet de tirer quelques règles générales. [25] [26]

❖ Principales classes de solvants :

Selon la classification de Parker, on peut classer les solvants organiques en deux grandes classes : [27]

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

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

• La constante diélectrique (ϵ) :

Le constant diélectrique indique la capacité, d'un solvant, à séparer les charges.

• Le moment dipolaire (μ) :

Le moment dipolaire dépend de la distance qui sépare deux charges. Les solvants aprotiques sont donc séparés en deux catégories, les solvants aprotiques apolaires (ϵ et μ sont faibles) et aprotiques polaires (ϵ et μ sont élevés).

❖ Loi de l'absorption moléculaire :

Les lois de l'absorption ont d'abord été formulées vers 1730 par Lambert puis Bouguer et sont ensuite étendues aux solutions de concentrations variables par Beer aux environs de 1850. Nous allons dans ce qui suit discuter la loi de Beer-Lambert [28]. Soit t la fraction de l'intensité d'une radiation monochromatique transmise à travers un milieu homogène absorbant d'épaisseur l et de concentration c . la loi de Beer peut s'écrire :

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

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

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

t : transmittance.

I_0 : intensité incidente.

I : intensité transmise.

l : épaisseur du porte échantillon (cellule)

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

$$D = \epsilon_1 c_1 l_1 + \epsilon_2 c_2 l_2 + \dots$$

I.2.8. Techniques utilisés :

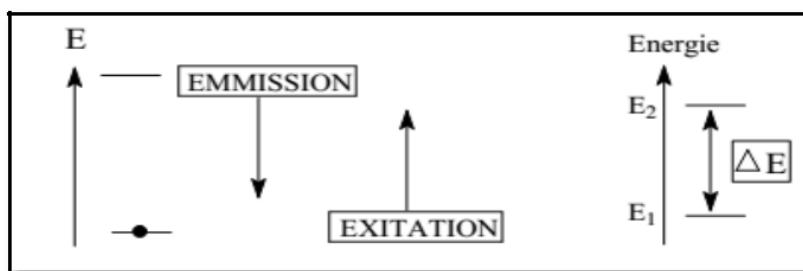
Il existe plusieurs méthodes spectroscopiques permettant la caractérisation des complexes de coordinations.

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

Ce sont des techniques basées sur l'interaction entre un photon et un atome, un groupe d'atomes ou plus généralement une molécule. L'énergie du photon est absorbée par

Chapitre I : Généralité, structure et application des colorants

la molécule qui se retrouve alors dans un état excité. Selon l'énergie du photon, plusieurs types de processus d'excitation peuvent être engagés. [29]



L'électron de sa couche interne passe du niveau fondamental à niveau d'état excité : C'est l'absorption.

Lorsque l'électron redescend, il émet de l'énergie sous forme lumineuse (photon) : C'est l'émission.

I.2.8.1. Spectrométrie UV-Visible :

La spectroscopie d'adsorption UV-Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative [30]. Elle est reposée sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique. Si la matière possède des propriétés d'absorption dans ce domaine, l'interaction du rayonnement UV-visible avec celle-ci peut engendrer des modifications dans leurs états énergétiques par des transitions électroniques au cours desquelles les électrons passent de leurs niveaux énergétiques fondamentaux vers des niveaux d'énergie supérieures après absorption d'énergie (photons).

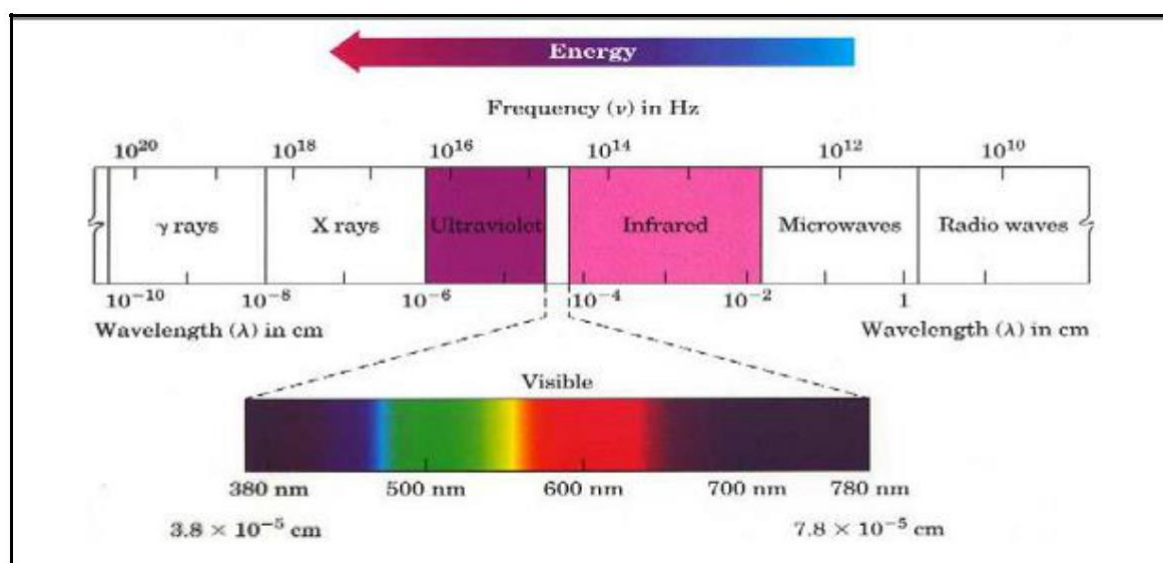


Figure I.6 : Le spectre électromagnétique.

Chapitre I : Généralité, structure et application des colorants

Les spectres U.V visible provenant des excitations électroniques sont obtenus à partir des composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées, ils correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption.

I.2.8.1.1. Principe :

L'absorption d'énergie lumineuse par des composés dans la région UV-visible correspond à des transitions des électrons d'orbitales de l'état fondamental vers des orbitales d'un état excité d'énergie supérieure. L'énergie est fournie par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde doit satisfaire à la relation :

$$E = h c / \lambda = h \nu \text{(Relation de PLANK)}$$

Où, h : constante de PLANK.

C: Vitesse de la lumière.

E : l'énergie d'onde.

λ : longueur d'onde.

ν : fréquence.

Lorsqu'un rayonnement mono-chromatique traverse un milieu matériel transparent qui est une solution (suffisamment diluée), une partie de son énergie peut être absorbé par ce dernier.

$$A = \text{Log } I/I_0 = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{(Loi de Beer-Lambert)}$$

Où, A : l'absorbance (sans unité).

ϵ : coefficient d'absorbance (ou coefficient d'extinction molaire) ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$).

l : longueurs de la cuve en cm.

C : concentration de la solution en mol. L^{-1} .

I et I_0 : intensité du rayonnement dans l'UV avant et après le passage dans le milieu absorbant, respectivement.



Figure I.7 : Appareille spectrophotomètre.

I.2.8.2. La spectroscopie IR :

La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation d'emploi courant qui permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures de certaines molécules simples. Les spectres infrarouges d'absorption proviennent de l'absorption des photons dans la région infrarouge grâce aux transitions entre deux niveaux vibratoires de la molécule à l'état électronique fondamentale. [31]

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

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel, un astronome anglais, il mesure la température dans chaque zone du spectre lumineux, il constate que les bleus et les verts réchauffent moins que les rouges.

Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1} ; ce qui correspond à des énergies situées autour de 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400- 10 cm^{-1}). Mais ce n'est qu'en 1924 qu'on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. [32]

L'absorption d'une radiation IR aura pour effet de faire vibrer la molécule en modifiant les angles et les longueurs des liaisons.

On distingue deux modes de vibrations : vibrations d'élongation (ou allongement) et vibration de déformation.

Remarque : Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules.

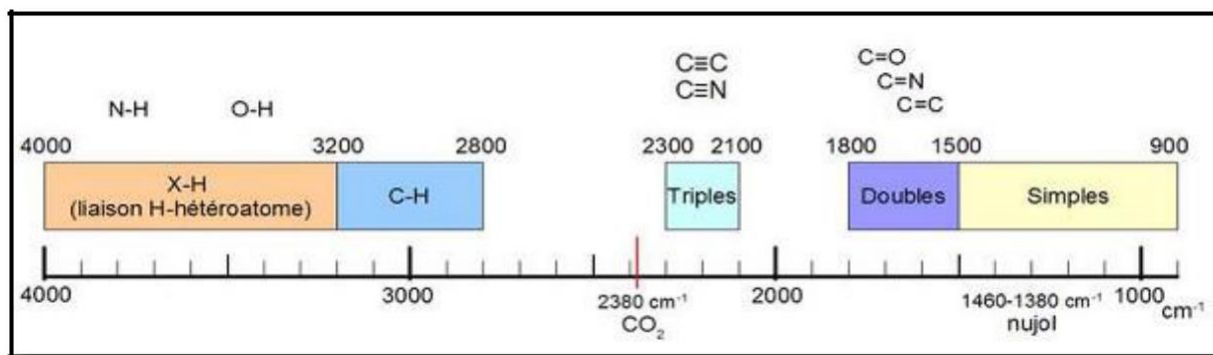


Figure I.8 : Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

I.2.8.2.1. Principe de la spectroscopie IR :

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du milieu infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} . [33]

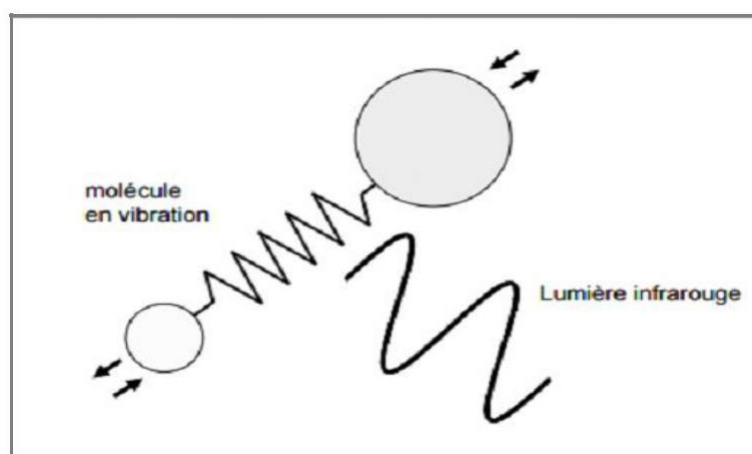


Figure I.9 : Vibration d'une molécule sous l'effet des radiations. [34]

Conclusion :

La recherche effectuée dans le cadre de ce travail cible les colorants azoïques, qui représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes. Ces composés synthétiques organiques sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores.

Dans ce travail, présenté en deux chapitres, nous présenterons, en première chapitre, le rôle et l'importance des colorants. Le deuxième chapitre commencera par la description de la voie de synthèse qui nous a conduits à l'obtention de quelques dérivés d'azonaphtols, avec l'identification des groupements majeurs de ces dérivés par la spectroscopie infra rouge, la méthode de préparation de ces colorants utilisée dans leur synthèse avec quelques voies de synthèse importantes citées dans la littérature. Une seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude solvatochromique des propriétés d'absorption électronique en termes de relation de corrélation entre la polarité du solvant et les effets structuraux des azo-composés synthétisés.

CHAPITRE II :
« Synthèse et étude
solvatochromique
d'azo structure »

Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure

II.1. Synthèse et caractérisation spectroscopique :

II.1.1. Préparation d'une série des colorants azoïques :

Introduction :

Nous développerons dans cette première partie de ce chapitre 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 avec le β -naphtol.

Dans laquelle les colorants obtenus seront traités par la méthode spectroscopique : IR.

II.1.2. Matériels utilisés :

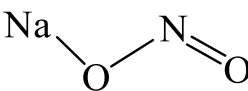
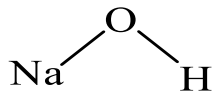
❖ Verreries et appareils utilisés :

Ballons Bicol de 100ml -Becher de 50ml -Verre de montre -Cristallisoir -Erlenmeyer -Pipette de 10ml -Eprouvette graduée -Pro-pipette -Entonnoir -Fioles de 25ml -Papier filtre -Spatule -Barreau magnétique -Balans -Agitateur magnétique -Système de filtration sous vide-Spectromètre UV-Visible -Spectromètre IR.

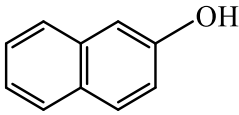
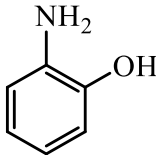
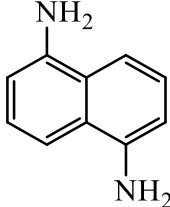
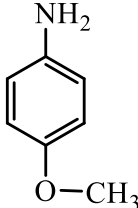
❖ Les produits de départ utilisés et caractéristiques :

Les différents produits, réactifs et solvants utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Les différents produits et réactifs utilisés.

Composés	Formule Brute	La structure	Masse molaire (g/mol)	La densité
Acide chlorhydrique	HCl	H—Cl	36.46	1.18
Nitrite de sodium	NaNO ₂		68.99	2.17
Hydroxyde de sodium	NaOH		39.99	2.13

Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure

β -Naphthol	$C_{10}H_8O$		144.17	1.22
2-hydroxyphenyl	C_6H_7NO		109.13	1.32
1,5-diaminophenyl	$C_{10}H_{10}N_2$		158.2	1.13
4-methoxyphenyl	C_7H_9NO		123.15	1.07

II.1.3. Mode opératoire :

« L'expérience a été réalisée sous hôte ».

Une solution de 6ml d'acide chlorhydrique [HCl 12M] et 6 ml d'eau distillée et à une température comprise entre 0 et 5°C, on dissout 0,02 mole d'une amine aromatique primaire. Le mélange est placé dans un ballon bicol de 100ml, munit d'un barreau magnétique surmonté d'une ampoule à brome. On ajoute 0,0214 mole de nitrate de sodium [NaNO₂ (M = 69 g\mole)] préalablement dissout dans 8ml d'eau glacée. Le mélange réactionnel sous une agitation modérée de 30mn a permis la formation du sel de diazonium.

On ajoute cette solution goutte à goutte à une solution de β -naphthol dissout dans 16ml d'hydroxyde de sodium (10%) [NaOH (M = 40 g\mole)] et 100ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure.

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

Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure

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

❖ Schéma de la manipulation :

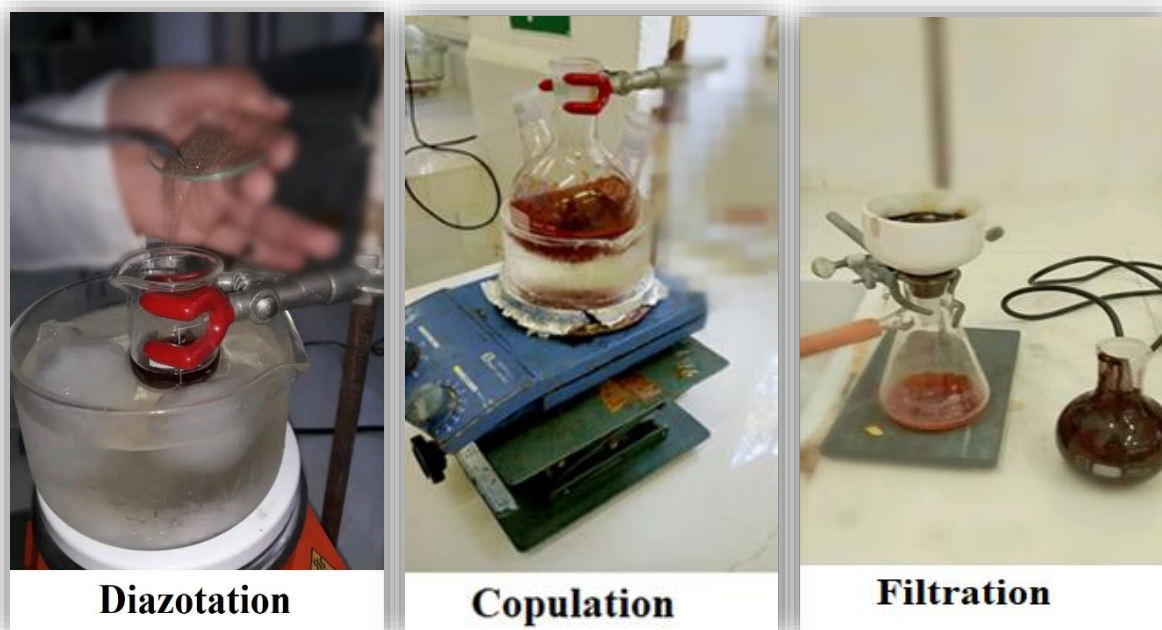
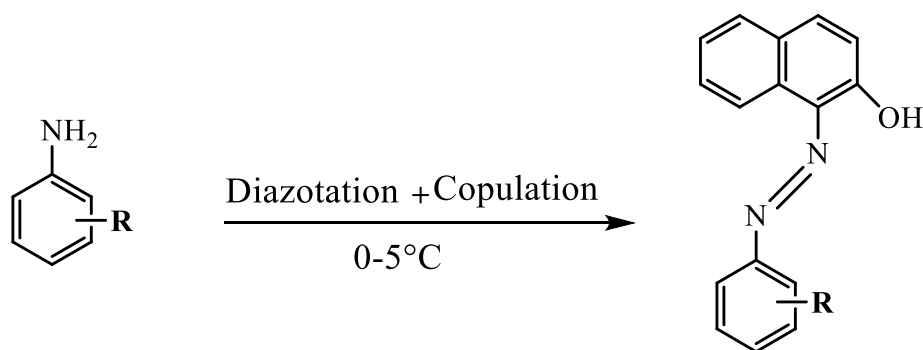


Figure II.1 : Les étapes de la manipulation.

Le schéma réactionnel général pour les différentes étapes de la synthèse des colorants obtenus sont représentés ci-dessous :



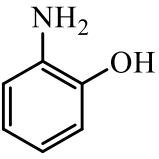
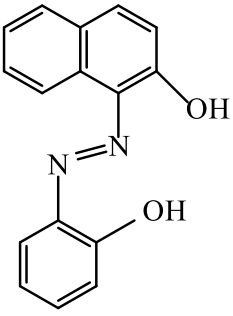
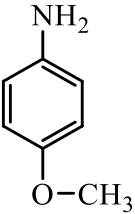
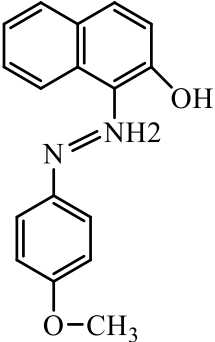
Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure

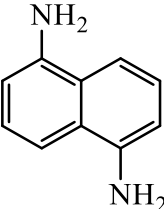
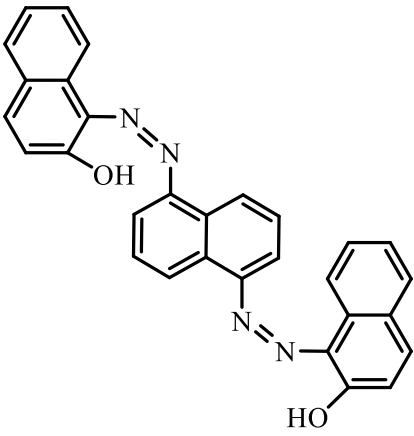
II.1.4. Résultats expérimentaux et interprétation :

- Résultats

Les colorants obtenus sont rassemblés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Composés azoïques obtenus.

Le produit de départ	Le colorant obtenu	Notation	P _f (°C)	R (%)	La couleur
 2-hydroxy phenyl	 1-(2-hydroxyphenylazo- 2naphthol)	Colazo-1 $C_{16}H_{12}N_2O_2$	110	67,9	Marron
 4-methoxy phenyl	 1-(4-methoxyphenylazo- 2naphthol)	Colazo-2 $C_{17}H_{14}N_2O_2$	153	43	Rouge

 <p>1,5-diamino-phenyl</p>	 <p>1-(5-diaminophenylazo-2-naphthol)</p>	<p>Colazo-3</p> <p>$C_{30}H_{20}N_4O_2$</p>	<p>138</p>	<p>38</p>	<p>mauve</p>
---	--	--	------------	-----------	--------------

• **Interprétation**

➤ **Analyses infrarouge IR :**

La figure II.2 montre le spectre IR de composé colazo-1(1-(2-hydroxyphenylazo-2-naphthol)) sur le spectre, nous pouvons relever l'existence de plusieurs groupements fonctionnels de colorant.

A partir des fréquences de vibration de bandes détectées sur le spectre IR du composé colazo1 (Figure II.2), nous pouvons signaler l'attribution des fonctions suivantes aux structures du colorant obtenus :

- N-H caractériser à la vibration de groupement amine : 3317.92 cm^{-1} .
- O-H attribué à un hydroxyle : 3234.04 cm^{-1} .
- C=C et C-C attribué au cycle aromatique : 1591 cm^{-1} et 1519.63 cm^{-1} .
- C-O (aromatique) attribué à la fonction alcool aromatique : 1093.01 cm^{-1} .
- C=O (aromatique) attribué à la fonction aldéhyde aromatique : 1617.99 cm^{-1} .
- C=N et C-N attribué au groupement amine constituant le lien entre deux aromatiques : 1569.78 cm^{-1} et 1153.69 cm^{-1} .

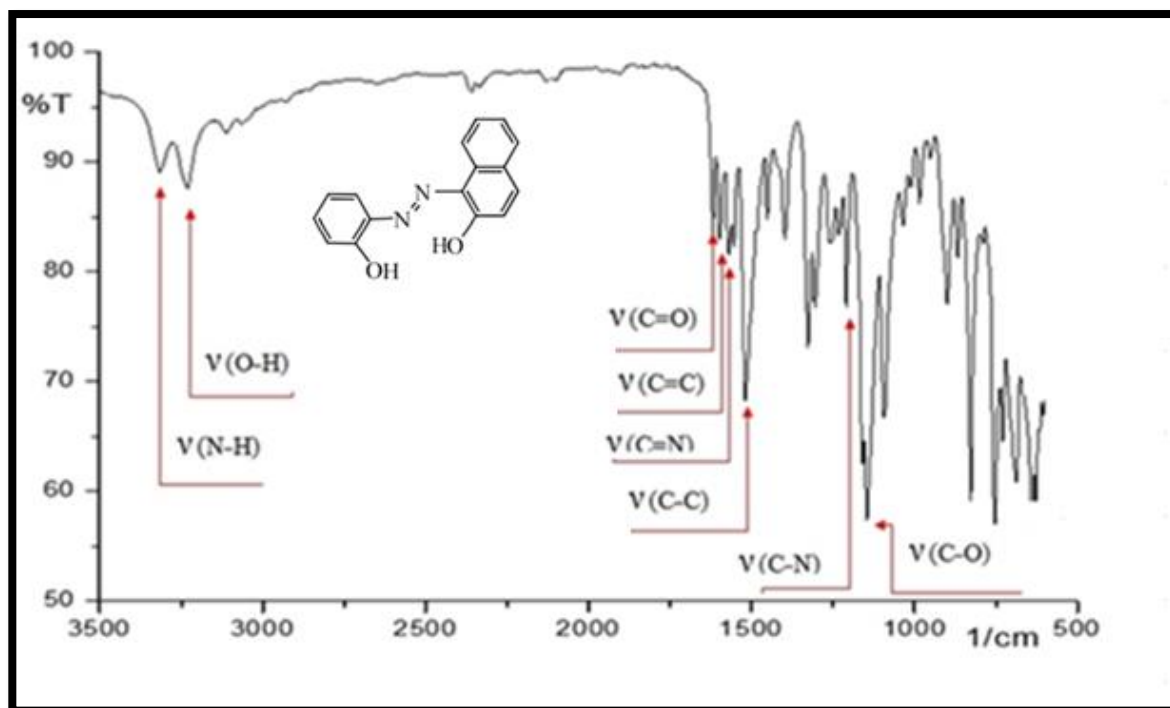
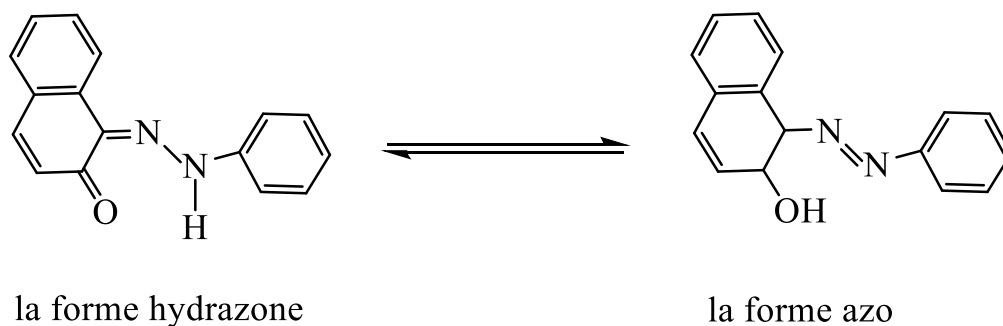


Figure II.2 : Spectre IR du Colazo-1 (1-(2-hydroxyphenylazo)-2-naphthol).

L'existence de toutes ces différentes bandes permet d'affirmer que ces composés sont globalement formés de deux formes tautomères en équilibre :



Le tableau II.3 montre les bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels de colorant colazo-1(1-(2-hydroxyphenylazo)-2-naphthol) (ν en cm^{-1}).

Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure

Tableau II.3 : Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels de colorant colazo-1 (1-(2-hydroxyphenylazo-2naphthol)).

Mode de vibration(ν)	N-H	O-H	C=C	C-C	C=O	C-O	C=N	C-N
ν mesuré (cm^{-1})	3317.92	3234.04	1591.63	1617.99	1093.01	1569.78	1153.69	753.06

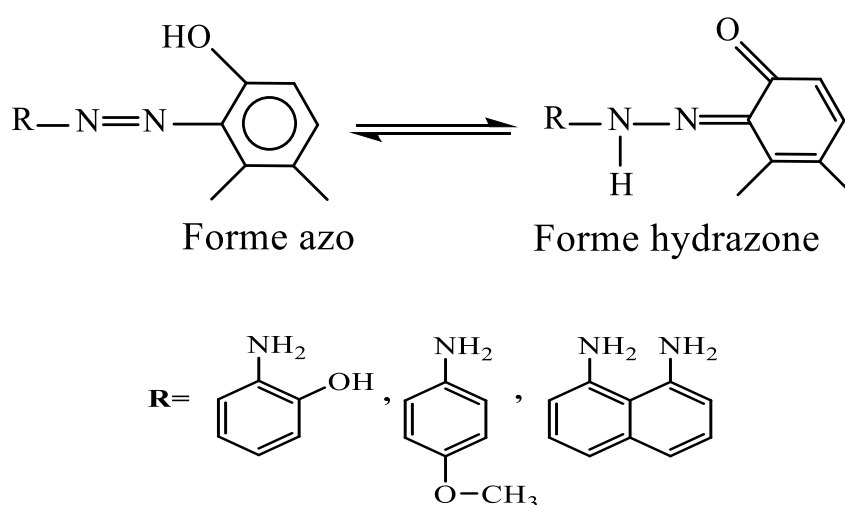
Nous concluons que les données obtenues de cette analyse contribuent à élucider les structures chimiques du colorant étudié. En effet, les fonctions relevées sur le spectre IR constituent les principales fonctions de la molécule du colorant.

II.2. Étude solvatochromique des propriétés d'adsorption électronique :

Introduction :

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on a réalisé une étude solvatochromique sur les azo-composés préparés pour déterminer les contributions de différentes formes tautomères coexistâtes d'une solution diluée (10^{-4}) ainsi que l'effet des solvants sur le spectre d'absorption électronique.

Chacun des azo-composés obtenus précédemment est mis en solution dans une série de solvants organiques, il s'établit alors un équilibre entre les formes azo et hydrazone dont les structures théoriquement possibles- peuvent être schématisé comme suit : [35]



Les intervalles d'absorptions caractéristiques des deux formes tautomères en équilibre, donnés par la littérature, se situent respectivement dans les zones UV-Visibles suivantes : [36]

Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure

Forme	Zone de λ_{\max}
Azo	300 – 335 nm
Hydrazone	460 – 520 nm

II.2.1. Préparation des solutions :

Une série de solutions 10^{-4} M des composés : Colazo-1, Colazo-2 et Colazo-3 sont minutieusement préparées à température ambiante (25°C) et conservées dans une série de solvants rigoureusement anhydres et pour avant l'enregistrement de leurs spectres UV-Visible.

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

Tableau II.4 : Caractéristiques physiques des solvants utilisés. [37]

Solvants	Nature	Polarité	μ (D)	Liaison hydrogène	Limite de transparence
DMSO	Polaire aprotique	16.4	3.96	10.20	268 nm
DMF	Polaire aprotique	13.7	3.82	11.30	/
Acétone	Polaire aprotique	10.4	2.88	7.00	330nm
Acétate d'éthyle	Polaire aprotique	5.3	1.78	7.20	/
Méthanol	Polaire portique	12.3	1.70	22.3	205nm
Ethanol	Polaire portique	8.8	1.69	19.4	210nm
Dichlorométhane	Polaire aprotique	7.3	1.60	6.2	245 nm
Chloroforme	Polaire aprotique	3.1	1.04	5.70	/
Cyclohexane	Apolaire aprotique	00	0.00	0.20	/
n-hexane	Apolaire aprotique	00	0.00	0.00	/

Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure

II.2.2. Absorption maximale et densité optique des formes azo et hydrazone :

Les λ_{\max} en nanomètre (nm) et les densités optiques (D.O) des bandes d'absorption U.V-Visible caractéristiques des deux formes tautomères respectives azo et hydrazone pour chacun des azo-composés considérés dans les différents solvants sont rassemblés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Maximum d'absorption λ_{\max} en (nm) et densité optique des formes azo et hydrazone des composés considérés.

Composés		Colazo-1		Colazo-2		Colazo-3	
Solvants	Forme	λ_{\max}	D-O	λ_{\max}	D-O	λ_{\max}	D-O
DMSO	Azo	334	0.634	330	1.135	333	0.756
	Hydrazo	505	0.324	489	3.264	510	0.789
DMF	Azo	334	0.807	328	0.993	332	4.186
	Hydrazo	501	0.455	487	2.818	482	4.456
Acétone	Azo	331	0.360	327	1.036	325	1.152
	Hydrazo	486	0.182	484	2.564	500	1.378
Acétate d'éthyle	Azo	332	0.133	325	0.805	330	0.999
	Hydrazo	482	0.065	482	1.866	500	1.348
Ethanol	Azo	331	0.451	325	0.202	330	0.875
	Hydrazo	507	0.275	484	0.434	506	0.833
Méthanol	Azo	330	0.147	325	0.342	330	0.608
	Hydrazo	506	0.090	484	0.777	505	0.584
Dichloromethane	Azo	329	0.575	318	0.471	329	0.400
	Hydrazo	474	0.313	484	0.991	509	0.554
Chloroforme	Azo	330	0.170	330	1.075	329	0.700
	Hydrazo	474	0.081	488	2.814	514	0.968
Cyclohexane	Azo	328	0.514	325	0.221	328	0.739
	Hydrazo	462	0.258	480	0.384	499	0.929
n-hexane	Azo	328	0.264	322	0.096	328	0.387
	Hydrazo	461	0.135	477	0.170	499	0.622

L'examen des intensités maximales des spectres d'absorption U.V-Visibles dans l'éthanol des différents composés considérés fait principalement apparaître que Figure II.3 :

-Le composé Colazo-1 : 1-(2-hydroxyphenylazo- 2naphtol) en solution éthanol présente une bande d'absorption à 331nm avec une intensité de 0.451 et une autre à 507nm avec une intensité de 0.276.

-Pour le composé Colazo-2n: 1-(4-methoxyphenylazo-2naphtol) les bandes correspondantes sont situées respectivement à 324nm ; 484nm avec des intensités 0.203,0.434 respectivement dans le même solvant.

Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure

- Et pour le composé Colazo-3 : 1-(5-diaminophenylazo-2naphtol) dans l'éthanol présente une bande d'absorption à 330nm avec une intensité de 0.875 et une autre à 506nm avec une intensité de 0.833.

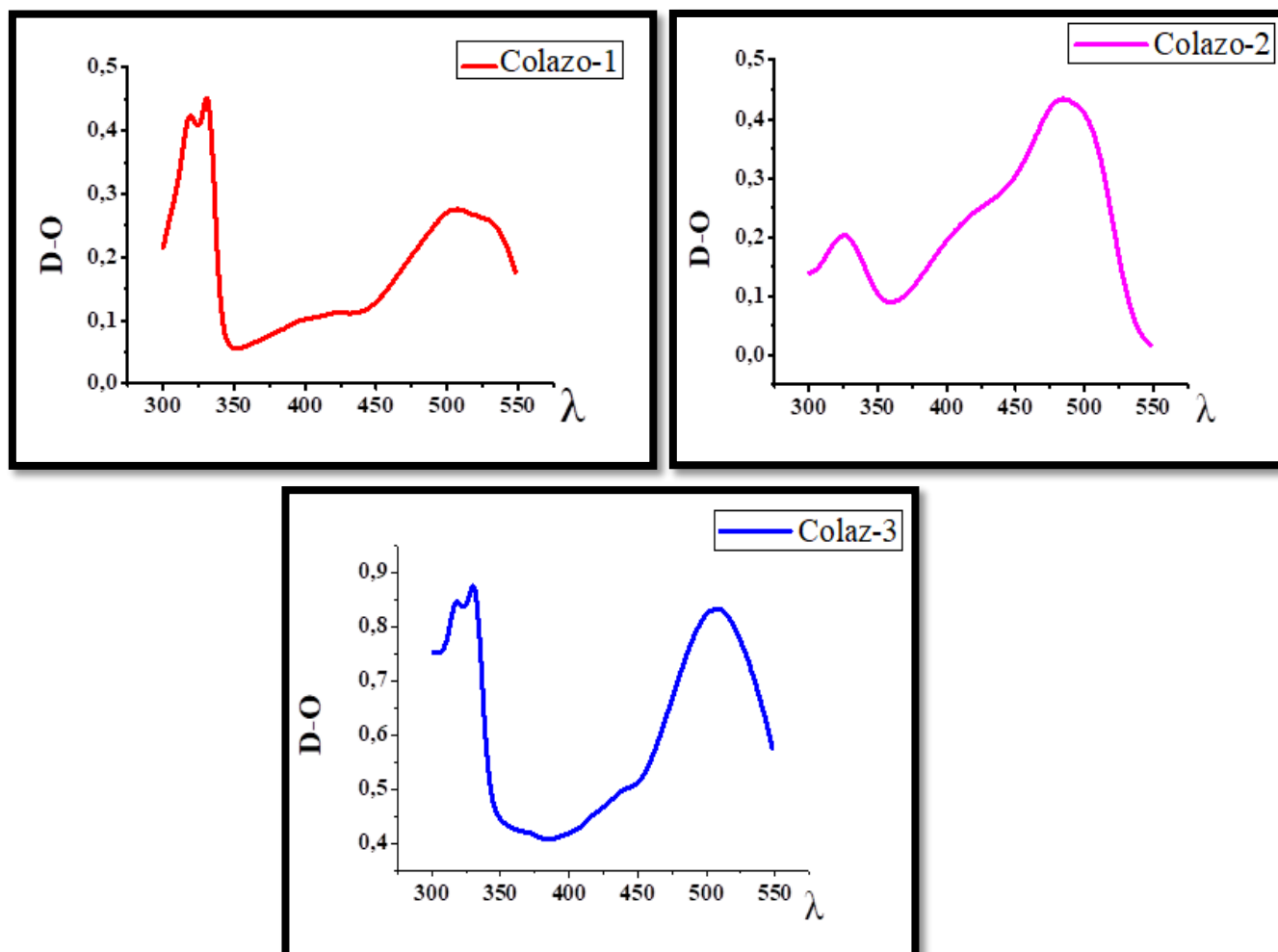
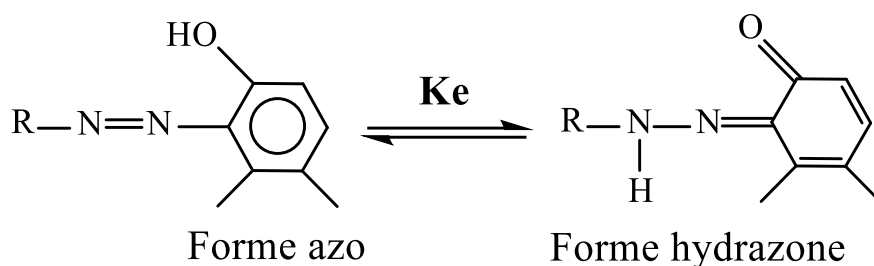


Figure II.3 : Aspect de l'allure des spectres U.V-Visible du Colazo-1, Colazo-2 et Colazo-3 dans l'éthanol.

II.2.3. Etude quantitative des proportions azo-hydrazone :

L'étude et l'évaluation quantitative des proportions respectives des formes tautomères azo et hydrazone, à partir des intensités relatives des bandes d'absorption U.V-Visible, à 25°C de l'équilibre : [38]

Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure



La méthode de calcul utilisée pour déterminer les pourcentages relatifs des deux formes tautomères est la suivante : [39] [40]

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

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

$$[azo] + [hydrazo] = c = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

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

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

D.O : densité optique.

ε : coefficient d'extinction molaire.

C : concentration en mol/l.

L : l'épaisseur de la cellule = 1 cm.

[azo] : concentration de la forme azo.

[hydrazo] : concentration de la forme hydrazone.

Le calcul de proportions des deux formes tautomères obtenues pour chacun des azo-composés considérés, dans une série de solvants de polarité variable, a conduit à l'obtention des résultats regroupés dans le tableau ci-dessous :

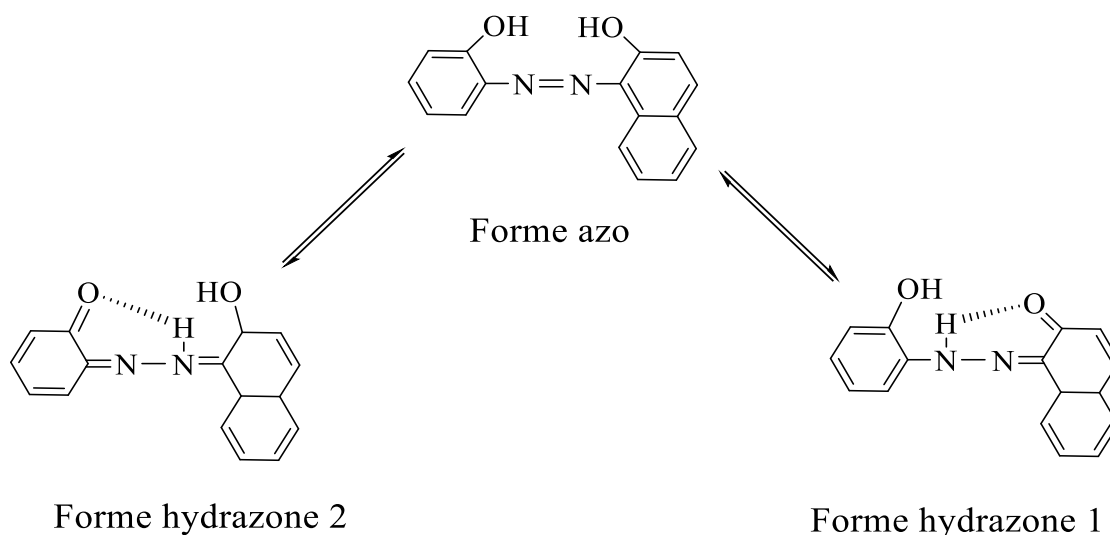
Tableau II.6 : Variation des formes azo et hydrazone en fonction du solvant à 25 °C.

Solvant	Composés					
	Colazo-1		Colazo-2		Colazo-3	
	Azo %	Hydrazo %	Azo %	Hydrazo %	Azo %	Hydrazo %
DMSO	66	34	40	60	49	51
DMF	64	36	26	74	48	52
Acétone	66	34	29	71	45	55
Acétate d'éthyle	67	33	30	70	43	57
Méthanol	62	38	31	69	51	49
Ethanol	62	38	32	62	51	49
Dichlorométhane	65	35	32	68	42	58
Chloroforme	68	32	29	71	42	58

Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure

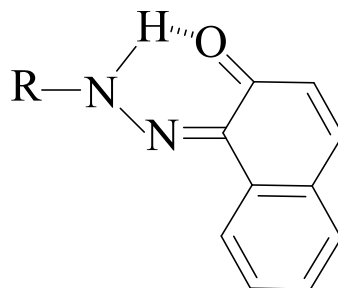
Cyclohexane	67	33	37	63	44	56
n-hexane	66	34	36	64	38	62

On constate que pour le composé azoïque Clazo-1, la forme azo est toujours majoritaire par rapport à la forme hydrazone correspondante dans l'ensemble des solvants utilisés. On justifie cette observation par la présence d'une autre deuxième forme tautomère plus stable.



Au contraire dans le composé Colazo-2 la forme hydrazone est toujours majoritaire par rapport à la forme azo correspondante dans l'ensemble des solvants utilisés.

En effet, cette constatation est justifiée par l'étendue de la conjugaison et de la chélation par liaison hydrogène conduisant à une structure cyclique décompressée de stabilité plus grande :



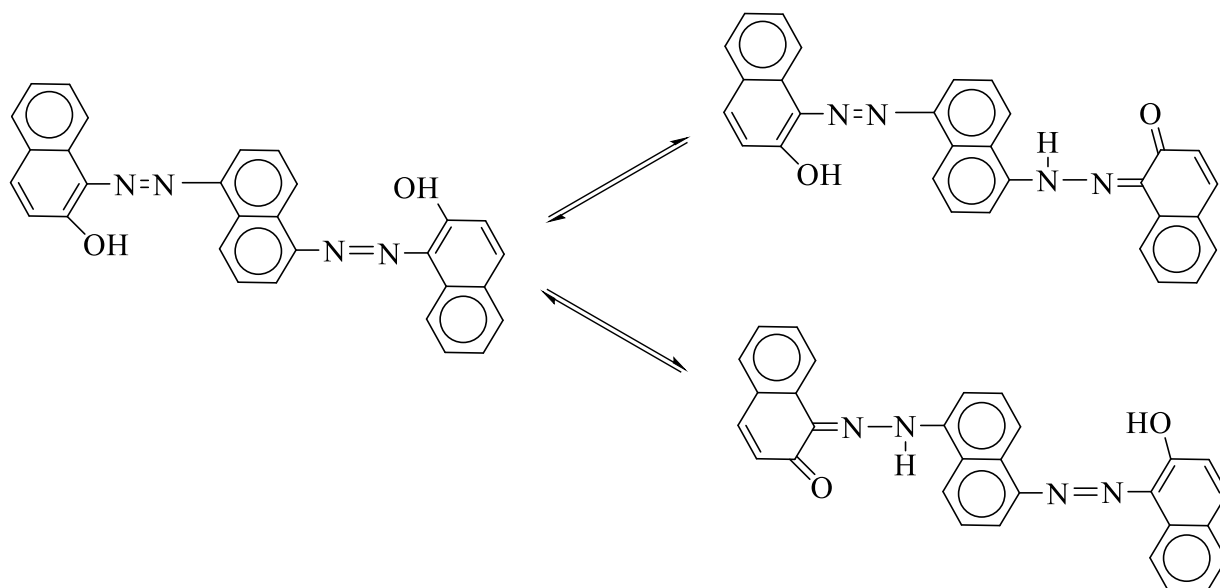
Cette structure est semblable à celle trouvée dans la littérature. [41]

Dans le composé Colazo-3 on observe que les proportions des deux formes tautomères sont sensiblement identiques, on peut expliquer cette égalité par la nature structurale de ce

Chapitre II : Synthèse et étude solvatochromique d'azo structure

composé qui est diazoïque à résidus latérales similaires porteurs de groupes hydroxyles.

L'équilibre mis en jeu est le suivant :



II.2.4. Effet combiné soluté-solvant-spectre d'absorption :

En effet l'action ou l'influence du solvant sur le spectre d'absorption électronique d'une substance est connu depuis longtemps. Hantzsch a baptisé le phénomène de la variation de la position, de l'intensité et de la forme des bandes d'absorption d'un composé en fonction du solvant impliqué sous la dénomination de « solvatochromie ». [42] [43]

La représentation quantitative de la longueur des ondes en fonction de la polarité des solvants pour chacun des trois composés considérés, conduit à l'obtention de courbes à variation régulière dont les allures sont illustrées par la figure II.4.

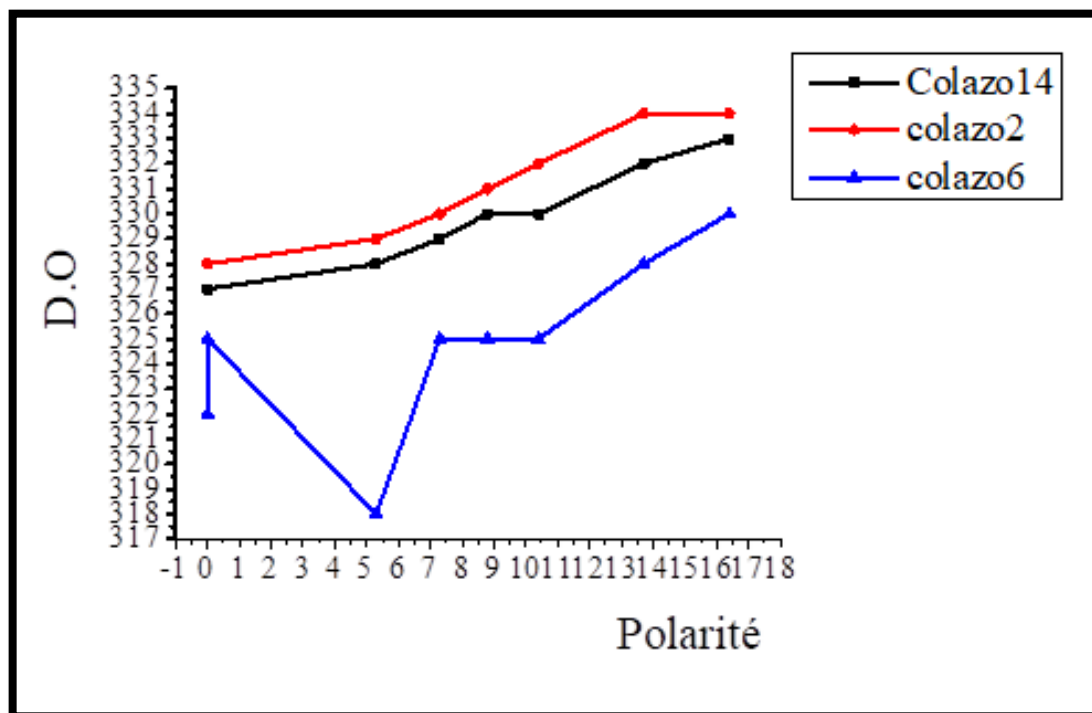


Figure II.4 : Courbes représentatives de D-O en fonction de la polarité des solvants.

D'après les différentes courbes précédentes relatives aux trois composés on peut dire que la longueur des ondes d'absorption subit une variation bathochrome croissante en fonction de la polarité de solvant.

Conclusion
générale

CONCLUSION GENERALE

Les colorants azoïques sont une des classes chimiques les plus importantes de ce domaine. Ils représentent environ 60% de colorants organiques existants sur le marché. Ils sont utilisés pour teindre les fibres naturelles et synthétiques présentes dans la nourriture, les confiseries, les cosmétiques et les boissons.

La fabrication des colorants azoïques est appelée processus de Diazotation par lequel une amine aromatique se transforme en un élément de diazonium qui réagit à son tour avec un composant de couplage.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'articule autour des synthèses de quelques colorants azoïques et l'étude de leurs caractérisations spectroscopiques ainsi l'étude solvatochromique.

En premier lieu, nous avons préparé une série de dérivés d'azonaphtol en utilisant la méthode de diazotation classique suivie par une copulation sur les dérivés de naphthols.

Une caractérisation des produits obtenus a été réalisée par la méthode spectroscopique IR.

Ensuite, on a exposé une étude solvatochromique des propriétés d'absorption électronique en terme relation et corrélation entre l'influence du solvant et les effets structuraux des azo-composé synthétisés.

Ces composés sont le siège d'un équilibre chimique entre deux formes tautomères azo et hydrazone dont les proportions sont relativement quantifiées et évaluées par une étude des variations des valeurs de la constante d'équilibre K_e en fonction de la polarité du solvant utilisé, qui ont montrés que la forme hydrazone est souvent prépondérante par rapport à la forme azo.

L'analyse des résultats laisse apparaitre que l'intensité des bandes d'absorption subit une variation bathochrome croissante en fonction de la polarité de solvant.

*Références
bibliographiques*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : K. Hubner. "History – 150 Years of mauveine". *Chemie in unserer Zeit*. 274–275, (2006).
- [2]: P.F.Gordon,P.Gregory, *Organic Chemistry in Colour*,Springer- Verlag, Berlin, (1983).
- [3]: F. Jones. Some innovative use of dyes. *Review of progress in coloration*, Soc. Of dyers and colorists, pp.20-32, (1989).
- [4]: H. Labhart, *Helv. Chim. Acta* 40 1410. (1957).
- [5]: K. Hunger «*Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*», (2003).
- [6]: H. Zollinger, *Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Weinheim, New York, (1987).
- [7]: W. Yao and X. Qian, *Dyes and Pigments*, Vol. 48, N°1, pp.43-47, (2001).
- [8]: C. I.Pearce, J. R Lloyd and J. T. Guthrie: a review, *Dyes and Pigments*, pp.179-196, (2003).
- [9]: K. Venkataraman,*The Chemistry of Synthetic Dyes*. Academic Press: New York, NY, USA,Volume 2, pp. 707–710. (2012).
- [10]: F.P.Vandeseer, *Anaerobic azo dye reduction*, Wageningen University, Pays-Bas (2002).
- [11]: A. S. Ozen, P. Doruker and V. Aviyente, "Effect of Cooperative Hydrogen Bonding in Azo-Hydrazone Tautomerism of Azo Dyes", *J. Phys. Chem. A.*, vol. 111, pp. 13506 – 13514. (2007).
- [12]: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr, Sect. A: Found. Crystallogr*, 64, 112-122. (2008).
- [12]: K. Hunger «*Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*», (2003).
- [13]: C. W. Greenhalgh, J. L. Carey, D. F. Newton, *Dyes and Pigments* 1 103. (1980).
- [14] : C. Dulak, « *Les Matières colorantes : évolutions et perspectives* », in *L'Industrie textile*, no 1215, pp. 78-84, nov. (1990).
- [15]: F. Serratos and J. Xicart, « *Organic Chemistry in Action: The Design of Organic Synthesis* », second, Elseviers Publishers, p.58, (1996).
- [16]: A.I.Vogel, « *Practical Organic Chemistry* », third, pp.946-952, (1991).
- [17]: P. Bersier, L. Valpina, H. Zubler, *Chem. Ing. Tech.* 43 1311. (1971).
- [18]: K. Hunger «*Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*», p. 162-164. (2003).
- [19] : K. Hunger «*Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*», (2003).
- [20] : M. Hedayatullah, *Les colorants synthétiques*, France, Presses universitaires, (1976).
- [21]: J. Kelemen, G. Kormany and J. Rihs, *Dyes and Pigments*, Vol.3, p.249, (1982).
- [22]: A.I.Vogel, « *Practical Organic Chemistry* », third, pp.946-952, (1991).

- [23]: T. Jesionowski, M. Pokora, W. Tylus, A. Dec and A. Krysztafkiewicz, *Dyes and Pigments*, Vol.57, N°1, pp.29-41, (2003).
- [24]: <http://de.wikipedia.org/wiki/Solvatochromie>.
- [25]: S.H. Kim , K.S. Ock , J.H. Kim , K.N. Koh and S.W. Kang ,*Dyes and Pigments*, Vol.48, N°1, pp.1- 6, (2001).
- [26]: P. F. Gordon & P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer-Verlag, Berlin, (1983).
- [27]: A.J. Parker, *Chem. Rev.* 69 (1969).
- [28]: K.Maclaren, « *The Colour Science of Dyes and Pigments* », Adam Hilger Ltd.,Boston, (1985).
- [29] :L. Duberthet « *Le Soleil et la Peau. Pour la Science* ». pp. 44-50. (1996).
- [30]: Z. Otwinowski and W. Minor, *Methods Enzymol*, 276, 307- 326. (1997).
- [31]: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr, Sect. A: Found. Crystallogr*, 64, 112-122. (2008).
- [32]: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 837- 838. (1999).
- [33]: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 32 , 115-119. (1999).
- [34]: G. Socrates, « *Infrared Characteristic Group Frequency*». (1980).
- [35]: W. Yao and X. Qian, *Dyes and Pigments*, Vol. 48, N°1, pp.43-47, (2001).
- [36]: A.I.Vogel, « *Practical Organic Chemistry* », third Ed., pp.946-952, (1991).
- [37]: J. Leonard , B. Lygo and G. Procter , « *Advanced Practical Organic Chemistry* », 2 nd .Ed., Chapman and Hall, New York,(1996).
- [38]: K. Hubner. "History – 150 Years of mauveine". *Chemie in unserer Zeit.* 274–275, (2006).
- [39]: T. Jesionowski, M. Pokora, W. Tylus, A. Dec and A. Krysztafkiewicz, *Dyes and Pigments*, Vol.57, N°1, pp.29-41, (2003).
- [40]: C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd revised and enlarged edition, VCH, Weinheim, p, 75. (1990).
- [41]: F. Serratosa and J. Xicart, « *Organic Chemistry in Action: The Design of Organic Synthesis* », second Ed., Elseviers Publishers, p.58, (1996).
- [42]: M. Wang, K. Funabiki, M. Matsui, *Dyes and Pigments*, pp. 57, 77-86, (2003).
- [43]: T. Jesionowski, M. Pokora, W. Tylus, A. Dec and A. Krysztafkiewicz, *Dyes and Pigments*, Vol.57, N°1, pp.29-41, (2003).

ANNEXE :
Spectre IR

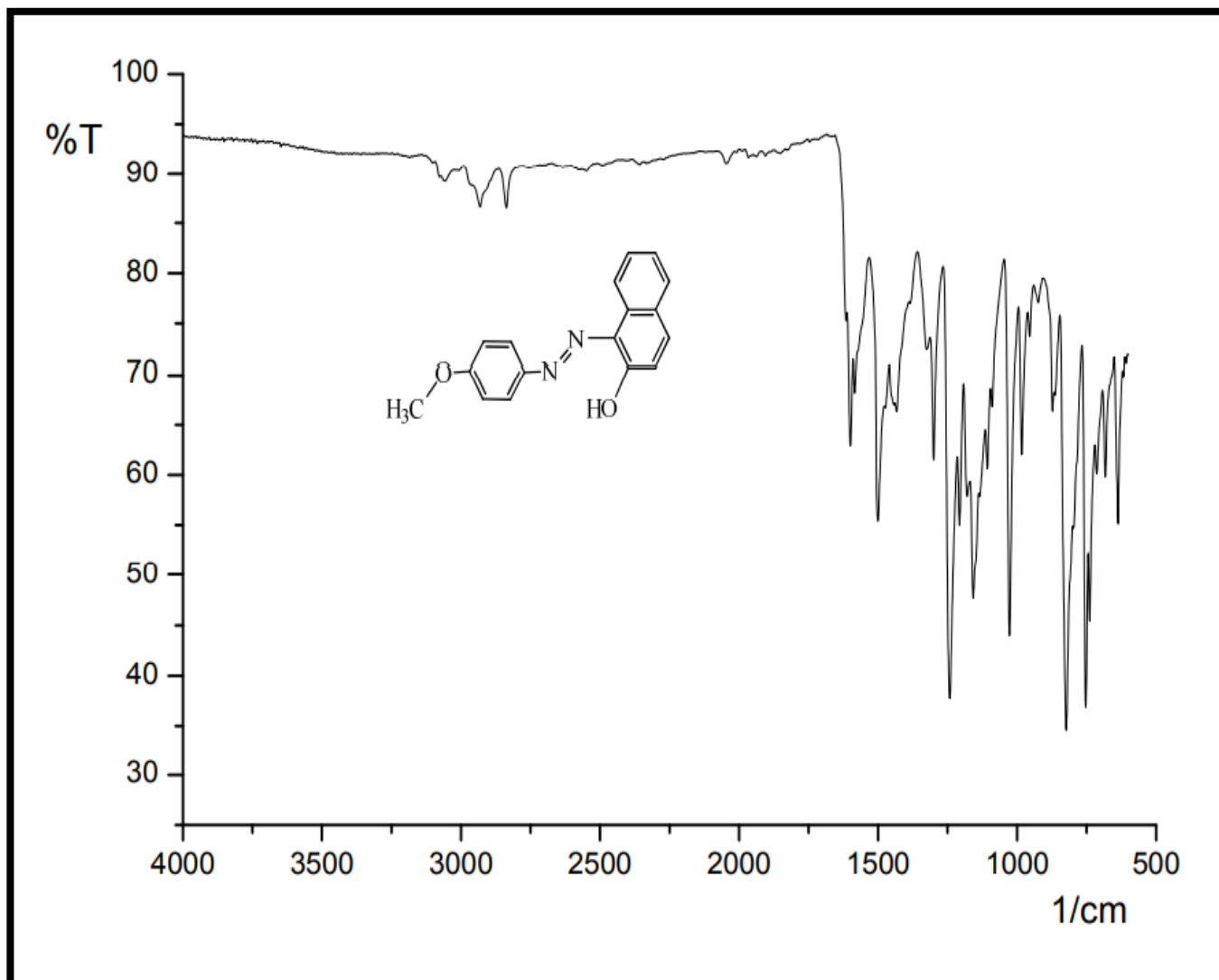


Figure 01: Le spectre IR du Colazo-2 (1-(4-methoxyphenylazo-2naphthol)).

Résumé

Résumé

Cette mémoire de master intitulé : « **Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de composés tinctoriaux** » et consacré à l'étude des colorants azoïques, qui constituent une classe particulière de la chimie dont l'importance l'intérêt restent encore de nos jours considérables. 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 renfermant le chromophore -N=N- subdivisée comme suit :

Le premier chapitre : est consacré à un aperçu bibliographique mettant en relief une vue historique et 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 de préparation basée sur la réaction de diazotation-copulation.

Le deuxième chapitre, une première partie est portée à la synthèse de quelques colorants azoïque, suivi d'une étude caractéristique des structures obtenues par la méthode spectroscopique usuelles : IR.

Ensuite, une seconde partie est consacrée à l'étude solvatochromique d'une série de structures préparées et purifiées illustrée par les courbes correspondantes mettant en relief les variations quantitatives des différentes formes tautomères coexistâtes en terme relation et corrélation entre l'influence du solvant et les effets structuraux des azo-composé synthétisé.

Finalement une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus à travers l'étude de différents paramètres expérimentaux et caractéristiques de quelques substances colorantes azoïques.

Mots clés : Synthèse, azoïques, Diazotation, copulation, chromophores, solvatochromie, l'équilibre azo-hydrazone, analyse spectroscopique IR.

Abstract

Abstract

This work untitled: "**Solvatochromic characterization of the azo-hydrazone equilibrium of dye compounds**" and devoted to the study of azo dyes, which constitute a particular class of chemistry whose importance and interest still remain today considerable. The dye industry is nowadays a permanent sector of investigation that continues to develop. The content of this thesis presents a modest contribution to the study of some substances containing the chromophore -N=N- subdivided as follows:

The first chapter: is devoted to a bibliographical overview highlighting a historical view and a general presentation of natural and synthetic coloring substances, their classification and application, as well as the main physic-chemical properties of azo structures in particular and their method of preparation based on the diazotization-copulation reaction.

The second chapter, a first part is brought to the synthesis of some azo dyes, followed by an analytical study characteristic of the structures obtained by the usual spectroscopic method: IR.

Then a second part is devoted to the solvatochromic study of a series of prepared and purified structures illustrated by the corresponding curves highlighting the quantitative variations of the different coexisting tautomeric forms in terms of the relationship and correlation between the influence of the solvent and the structural effects azo-compound synthesized.

Finally, a general conclusion summarizes the main results obtained through the study of different experimental parameters and characteristics of some azo coloring substances.

Key words: Synthesis, azo compounds, diazotization, copulation, chromophores, solvatochromism, azo-hydrazone equilibrium, IR spectroscopic analysis.

المُلخَص

ملخص

رسالة الماجستير هذه بعنوان:

« Caractérisation solvatochromique de l'équilibre azo-hydrazone de Composé Tinctoriaux »

ومخصص لدراسة أصباغ الازويك، والتي تشكل فئة معينة من الكيمياء التي لا تزال أهميتها واهتمامها حتى اليوم. تعد صناعة الأصباغ في الوقت الحاضر قطاعًا دائمًا للتحقيق يستمر في التطور. يقدم محتوى هذه الرسالة مساهمة متواضعة في دراسة بعض المواد المحتوية على حامل الكروموفور -N=N- مقسمة على النحو التالي:

الفصل الأول: نظرة تاريخية وعرض عام لمواد التلوين الطبيعية والاصطناعية، وتصنيفها وتطبيقها، بالإضافة إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية الأساسية لهياكل الازويك على وجه الخصوص وطريقة الحصول عليها.

الفصل الثاني: الجزء الأول تم عرضه على تركيب بعض أصباغ الازويك، تليها دراسة تحليلية لخصائص التراكيب التي تم الحصول عليها بالطريقة الطيفية المعتادة: الأشعة تحت الحمراء. بعد ذلك يتم تخصيص جزء ثان دراسة بالأشعة فوق البنفسجة لسلسلة من البنئ المحضرة والموضحة بمنحنات تبين التغير الكمي لمختلف الهيئات المتواجدة في حالة توازن قطبية المذيب. أخيرا تلخص النتيجة العامة النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها من خلال دراسة المعلمات التجريبية المختلفة وخصائص بعض مواد تلوين الازو.

الكلمات المفتاحية: اصناع، مركبات الأزوتية، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.