



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة 20 اوت 1955 - سكيكدة
Université 20 Août 1955-Skikda
كلية العلوم



Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Présenté par :

- Lakehal Imane.
- Bouachari ZineEddine
- Medjrab Mouhamed Lamine

Préparation des colorants azoïques

Soutenu le : 06/07/2022

Membres du jury :

- | | | |
|---------------------|-------|--------------|
| -Dr BENABDERRAHMANE | (MCB) | présidente |
| -Dr CHABANE | (MCB) | Examinatrice |
| -Dr MELAIS | (MCB) | Encadreur |

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Avant tout, Nous tenons à remercier Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

*Un remerciement exceptionnel à notre encadreur **Dr. Mélaïs Nedjma** pour sa gentillesse, ses conseils et de nous avoir guidé pas à pas dans notre travail.*

Aussi nous tenons également à exprimer notre gratitude aux membres de jury Dr Benabderrahmane et Dr Chabane pour avoir accepté de juger et évaluer ce travail.

On tient aussi à remercier tout le personnel, les enseignants de département de chimie pour leur soutien inestimable.

Nous remercierons également les ingénieurs du laboratoire de nous avoir si bien accueillis au sein du Laboratoire de chimie au hall de Science Technologie à l'université de 20 Aout 1955 Skikda.

Enfin, grands merci à nos familles respectives et nos amis qui nous ont aidés. Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qu'ont collaborés de près ou de loin à la réalisation de ce projet

Dédicaces

*Je dédie ce travail tout d'abord à la mémoire de **mon père Rabe** puisse Dieu, le tout puissant, lui accorder le paradis !*

Aucune dédicace ne saurait exprimer (L'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous).

*A ma **chère mère** qui m'a toujours fort encouragé et aider dans la recherche du savoir durant tout mon parcours avec beaucoup de tendresse de dévouement de gentillesse d'amour.*

*A mes chères **sœurs, Wafa et Meriem***

A mes amis(e)

*A toute la famille **Lakehal et Boussis.***

IMEN

Dédicace

Dieu Merci

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents : mon père **Rachid** et ma chère mère **Aziza** pour leurs aide et leurs soutien tout au long de mes études et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.*

Et j'espère qu'un jour je serai capable de leur donner ou moins le minimum car quoiqu'on face on arrivera jamais à leurs rendre tout.

*A mes très chères sœurs : **Imane** , **Amina**, **Mariam**.*

*A mes frères : **Hamza**, **Bilal**, **Wlida***

*A ma chère sœur **Imane** et son mari **Sassi**,*

Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

*A mes binômes : **Zine** , **Imane***

Pour leur compréhension et leur sympathie, pour leurs indéfectibles soutiens et leurs patiences infinies qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.

*A mes chers amis: **Soufiane**, **Hossame**, **Wasim** , **Mokhtaer**, **Zine**, **Zinou** ,*

Tayabe** et **Khaled

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A toute ma famille

A toute la promo de chimie organique

A tous ceux que j'aime et je respecte

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : LES COLORANTS AZOÏQUES

Introduction.....	04
1- Histoire des couleurs.....	05
1-1-Colorants naturels.....	06
1-2-Colorants synthétiques.....	06
2- Généralités sur les matières premières des colorants.....	07
2-1- Les groupes chromophores.....	07
2-2- Les groupes auxochromes	07
3- Classification des colorants	07
3-1- Classification technologique.....	08
3-2- Classification chimique	10
4- Familles chimique des colorants.....	11
4-1- Colorant azoïques.....	11
4-2- Colorants anthraquinoïques.....	12
4-3- colorants indigoïdes.....	12
4-4- colorants triayhméthanoïques.....	13
4-5- colorants chloirne.....	13
5 – Applications industrielles.....	15
6- Colorants alimentaires.....	16
6-1-Répertoire des colorants alimentaires.....	16

7- Couleur des colorants	18
8- L'obtention d'un composé azoïque.....	20
8-1- Diazotataion.....	20
8-2 – Copulation.....	21
9- Structure et propriété des colorants azoïques.....	22
10- Familles des composés azoïques.....	23
10-1- Colorants monoazoïques	23
10-2- Colorants diazoïques	26
10-3- Colorants triazoïques et polyazoïques	28
11- Propriétés principale des azoïques.....	29

Chapitre II : PARTIE PRATIQUE:

II-1- SYNTHÈSE DES COLORANTS AZOÏQUES

Introduction	33
1- Les substrats chimiques utilisés	33
2- Méthodes spectroscopiques et appareillage d'analyse	34
2-1- Méthodes spectroscopiques	34
2-2-Appareillage d'analyse	35
3- Protocole expérimental utilisé	36
4-purification des produits	38
4-1- Recristallisation par refroidissent.....	38
4-2- Séparation Solide/ liquide.....	38
5- Les mécanismes des réactions	39
6- Les résultats expérimentaux et interprétation	42
6-1 – Colorants synthétisés par une copulation avec le 2- naphthol	42
Conclusion.....	50
Conclusion générale.....	56

LISTE DES FIGURES :

Figure I.1 : Grotte Chauvet Main négative rouge et contour partiel de mammout 30.000 ans	4
Figure I.2 : Perkin tient un écheveau teint à la mauvéine	5
Figure I.3 : Structure chimique du colorant mauve.....	5
Figure I.4 : Exemple des colorants naturels.....	6
Figure I.5 : Exemple des colorants synthétiques.....	6
Figure I.6 : Structure chimique d'hélianthine.....	12
Figure I.7 : Alizarine	12
Figure I.8 : Indigotier	13
Figure I.9 : Structure chimique de l'indigo.....	13
Figure I.10 : courbe d'absorbance de l'indigo.....	13
Figure I.11: vert de Malachite.....	13
Figure I.12 : Phtalocyanine green 36 et blue BN.....	15
Figure I.13 : Domaines des radiations électromagnétiques.....	18
Figure I.14 : Absorption et couleur.....	19
Figure I.15 : Réaction diazotation.....	20
Figure I.16 : réactivité générale des diazoniums.....	21
Figure I.17 : rouge lithol.....	25
Figure I.18: le jaune E102.....	25
Figure I.19: L'orange E110.....	26
Figure I.20 : le rouge E122.....	26
Figure I.21 : Colorant rouge congo.....	28
Figure I.22 : Colorant direct bleu.....	29
Figure I.23 : Colorant vert diazol B.....	29
Figure I.24 : tautomérie.....	30

Figure II.1 : Montage de Réaction Copulation.....	37
Figure II.2 : Filtration de 1-phenylazo-1-naphtol et 1-phenylazo -2-naphtol sur Büchner	39
Figure II.3 : mécanisme de Réaction 2- naphtol.....	41
Figure II.4 : Résultat de la plaque CCM.....	42
Figure II.5 : Cuve de CCM.....	43
Figure II.6 : spectre IR de 1-phenylazo-2-naphtol	44
Figure II.7 : spectre RMN ¹ H(.....MHz, solvant deutéré CDCl ₃ /M _e OD) du composé 1-phenylazo-2-naphtol	46
Figure II.8 : spectre RMN ¹ H(.....MHz, solvant deutéré CDCl ₃ /M _e OD) du composé 1-phenylazo-2-naphtol(Etalment)	47
Figure II.9 : spectre RMN ¹³ C(.....MHz, solvant deutéré CDCl ₃ /M _e OD) du composé 1-phenylazo-2-naphtol	49
Figure II.10 : Réaction de copulation 1-naphtol.....	50

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Classification technologique.....	09
Tableau I.2 : Répertoire des colorants alimentaires.....	16
Tableau II.1 : Les substrats chimiques utilisés.....	33
Tableau II.2 : Résultats expérimentaux de 1-naphtol et 2-naphtol.....	43

INTRODUCTION GÉNÉRALE

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, pharmaceutique ...etc. 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.¹

Le degré de fixation du colorant sur un support détermine l'intensité de la coloration. Certains radicaux chimiques, les autochromes, fixent avec efficacité le colorant, ils sont issus des groupes NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Les autochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants correspondants. L'addition d'un groupe autochrome à certains composés incolores peut produire la couleur.

La classification des colorants se fait en fonction du mode d'application sur les substrats et / ou de leur structure chimique. La seconde classification est fondée sur la nature du groupe d'atomes responsable de la coloration du composé, c'est-à-dire sur la nature du chromophore. Parmi les principales familles distinguées par le classement chimique, on a effectué notre recherche sur les colorants azoïques, ces derniers représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes et ils ont un domaine d'application très Large.²

¹ OTHMER K.; Encyclopedia of Chemical Technology; Vol.5; John Wiley and Sons; Encyclopédie Encarta; 2005.

² ABRAHART E.N.; Dyes and Their Intermediates; Ed Edward Arnolds; 1987.

Ils sont des composés contenant le groupement d'atome azo (-N=N-). De formule générale (R-N=N-R'). Ce groupe azo découvert vers 1860 par le chimiste anglais, né allemand, Johann Grises, peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour obtenir les diazoïques tris azoïques, etc.³

Ces composés sont obtenus en traitant des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation. Les composés du diazonium généralement instables sous leur forme pure et sèche. Ces composés peuvent participer à un grand nombre de réactions de variétés différentes et ont donc une grande importance en synthèse organique.

La réaction la plus importante faisant intervenir les composés diazoïques est la réaction de couplage diazoïque, c'est-à-dire la réaction entre le composé diazoïque et les composés aromatiques aniline ou phénol. La molécule diazoïque et l'autre molécule se condensent et forment une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un groupe diazoïque. Le composé ainsi formé est appelé composé azoïque ou colorant azoïque. Il est stable et coloré.⁴

Le travail qui va suivre est structuré en deux chapitres :

- Le premier chapitre traite les généralités sur les colorants et la présentation des azo-structures.
- Le second chapitre portera sur la synthèse d'une série de colorants azoïques susceptibles de présenter des propriétés pharmacologiques intéressantes et les études spectroscopique (RMN¹H, RMN¹³C , IR) .

Notre présentation sera couronnée par une conclusion générale.

³ . VENKATARAMAM K.; The Chemistry of Synthetic Dyes; Vol.III; John Xiley et Sons ; New York ; 1987.

⁴ MILI A. ; mémoire de magister en chimie université Mentouri Constantine ; 2009.

CHAPITRE I :
LES COLORANTS
AZOÏQUE

Introduction :

Dès les débuts de son aventure, l'homme a mis des couleurs dans sa vie. Peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives: l'homme a d'abord utilisé les pigments des «terres colorées», puis ceux des fibres végétales et animales.

Les colorants par définition sont des substances fortement colorées, ils peuvent être naturels (d'origine animale, végétale) ou synthétiques. Ces derniers sont actuellement les plus utilisés, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques reposent sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liées par un groupe azo (-N=N-). Ce groupe découvert vert 1860 par le chimiste anglais JOHAN GRIESS.⁵

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 av. J.-C., pour la préparation du rouge vermillon.⁶



Figure I.1 : Grotte Chauvet Main négative rouge et contour partiel de mammouth 30.000 ans

⁵ Encyclopédie " Universalis V.12 " CD ROM

⁶K.Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol.5, John Wiley and Sons, 1975.

Depuis le milieu du 19^{ème} siècle, les recherches menées ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces.⁷

1-Histoire des couleurs

Les historiens renvoient les premières utilisations des colorants il y a plus de 4500 ans. A cette époque, des teintures d'origine naturelle étaient utilisées pour teindre des pièces d'art. Les principales matières utilisées sont la Garance, la pourpre, la cochenille et l'indigo qu'est toujours exploité à nos jours.

Mais ce n'est qu'à partir du 19^{ième} siècle que les colorants ont fait l'objet d'étude chimique et l'année 1856 marque tournant dans la connaissance chimique des colorants, le chimiste anglais William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant appelé communément la mauve.

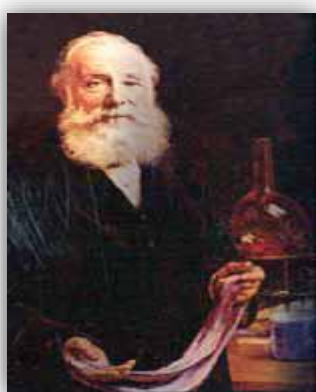
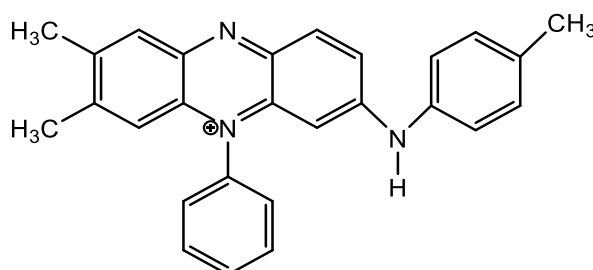


Figure I.2 : Perkin tient un écheveau teint à la mauvé



Le colorant mauve

Figure I.3 : structure chimique du colorant mauve

⁷ Encyclopédie " Hachett" CD ROM .

Par la suite un autre chimiste du nom de Gris procéda à la synthèse des premiers Colorants azotés en 1862. Ces expériences ont été couronnées en 1876 par l'obtention du Premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène) par le chimiste HKARO.

Ces connaissances ont permis au 20^{ième} siècle le développement d'une grande industrie de la fabrication des colorants qui a donné naissance à plus de 5000 colorants synthétiques.

La nature des colorants

On distingue deux grandes familles de colorants: les colorants naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

1-1-Colorants naturels

Ils sont obtenus à partir des méthodes faciles comme le chauffage ou le broyage d'extraits de matières minérales ou organiques. Ils sont très divers, dans les fleurs et les fruits, peuvent présenter des différences de couleur (rouge des roses, bleu des bleuets et La pourpre de Tyr).^{8,9}



Figure I.4 : Exemple des colorants naturels

1-2- Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène. À partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques qui, en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers.^{10,11}



Figure I.5 : Exemple des colorants synthétiques

⁸ <http://www.dotapea.com/>, excellents site sur les colorants.

⁹ M.A. Weaver and L.Shuyleworth, « Dyes and Pigments», 1982, pp. 81-85

¹⁰ <http://www.dotapea.com/>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures.

¹¹ M. Capon, C. Valette et V. Courilleau, « Chimie des couleurs et des odeurs », Ed., Cultures et Techniques,.

2- Généralités sur les matières premières des colorants

La théorie du pouvoir colorant a été introduite par WITT en 1876, à l'époque du grand essor des recherches sur les colorants de synthèse.

2-1- Les groupes chromophores

La théorie du pouvoir colorant doit son origine à l'observation suivant laquelle les composés colorés se décolorent quand ils réagissent avec l'hydrogène, en le fixant. Comme cette hydrogénation se produit dans les régions de la molécule des colorants qui présentent une liaison multiple, les molécules colorées doivent renfermer des groupes d'atomes insaturés responsables de la couleur (groupes chromophores). Effectivement, les colorants organiques sont ¹²:

- des dérivés éthyléniques, renfermant un ou plusieurs groupes (-C=C-);
- des dérivés carbonylés (-C=O);
- des dérivés nitrosés (-N=O);
- des dérivés nitrés -NO₂
- ou azoïques (-N=N-)

2-2- Les groupes auxochromes

Outre ces groupes insaturés, les molécules colorées doivent, pour être des colorants, renfermer également des groupes salifiables qui permettent leur fixation sur les substrats (groupes auxochromes) : il s'agit essentiellement de groupes acides (-COOH, -SO₃H, -OH, etc.) ou basiques (-NH₂, -NHR, -NR₂), qui peuvent ou non modifier la couleur du colorant. ¹³

3-Classification des colorants

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

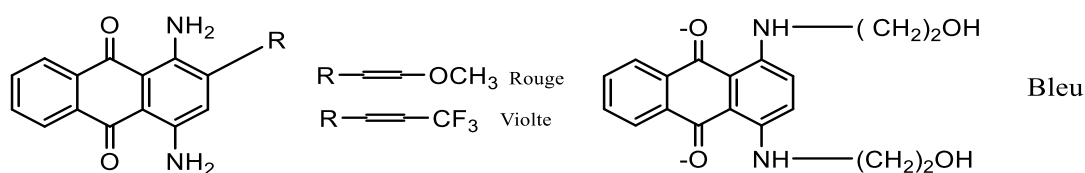
¹² R. Perrin et J.P. Scharff, « chimie industrielle », 1997, Masson, Paris.

¹³ K. Venkataraman., «The Chemistry of Synthetic Dyes», Vol.I I I. John Xiley andSons, New York, 1987.

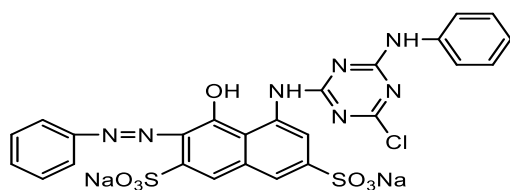
3-1- Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...). La confidentialité sur la composition chimique peut être préservée. Elle comprend trois éléments: le nom générique de la classe d'application; la couleur et le numéro d'ordre chronologique d'inscription au Couleur Index. , par exemple, Le Disperse Bleue 106, est un colorant de couleur bleue, de la classe d'application Disperse, insérée en 106^e position parmi les colorants bleus Disperse. Certaines classes d'applications sont plus spécifiques de secteurs d'utilisation. Les colorants Disperse et réactifs servent à teindre les textiles.¹⁴

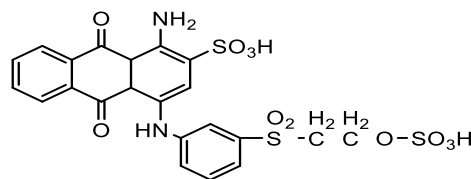
Les colorants textiles les plus utilisés dans le monde sont: les colorants disperse (des classes chimiques azoïques, anthraquinoniques et nitro), qui colorent essentiellement les fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.



Les colorants réactifs (de la classe chimique azoïque et phthalocyanine) qui colorent plus spécialement les fibres cellulosiques (mais aussi la soie, la laine et le polyamide). Les bases d'oxydation sont présentes dans les colorations capillaires. Les colorants des plastiques, peintures et encres sont essentiellement des pigments.



structure chimique du colorant rouge pour coton



structure chimique du colorant bleu brillant(remazole R)

Les Principales classes d'application des colorants, leurs caractéristiques et leurs utilisations sont rassemblées dans le tableau suivant ¹⁵ :

¹⁴ : M. Capon, C. Valette et V. Courilleau, « Chimie des couleurs et des odeurs », Ed., Cultures et Techniques

¹⁵ M. Benathmane, « Mémoire de Magister », 2005, Université MentouriConstantine.

Tableau 1.1 : Classification technologique des colorants

Classe d'application	Caractéristiques	Les utilisations
colorants acides métallifères ou non		Soie, laine, poils (mohair, cachemire...)
Composants azoïques d'accouplement : naphthols	Fabrication colorant solide avec fixation dans la fibre solide	Cellulosiques
colorants basiques		Acryliques
colorants développeurs		Coloration capillaire
colorants directs : substantifs	Application directe sur les fibres Dans des bains neutres ou alcalins grande réversibilité	Cellulosiques Soie
colorants dispersés	Très faiblement solubles dans l'eau	Polyester Acétate, triacétate de cellulose Polyamides Acryliques PVC Jamais sur fibres naturelles
Agents fluorescents	colorants blancs avec un pouvoir fluorescent qui donnent un aspect plus blanc	Toutes fibres
colorants alimentaires		Coloration des aliments
colorants formés <i>in situ</i>		
Mordants (au chrome)	Nécessité d'un traitement associé, avec un sel métallique pour former une combinaison solide	Laine Polyamides
colorants naturels	Présence de ces colorants dans la nature	
Base d'oxydation		Coloration capillaire
colorants réactifs	Liaison covalente avec les fibres Propriétés de brillance et de très bonne tenue au lavage	Cellulosiques Coton, lin, laine, soie Certains polyamides
colorants réducteurs	Servent à décolorer par destruction des colorants	

Soufre		Cellulosiques
colorants solubles dans les solvants		Matières plastiques
colorants de cuve	colorants insolubles appliqués sous forme soluble réduite puis réoxydés en forme insoluble après absorption par les fibres	Cellulosiques
Pigments	Insolubles dans l'eau (contrairement aux colorants) : coloration sans opération chimique de teinture	Toutes fibres textiles Plastiques Encres Peintures

Suite Tableau 1.1 : Classification technologique des colorants

3-2- Classification chimique

Les colorants dont la formule chimique est divulguée sont également classés dans le Couleur Index par un numéro de Couleur Index: « CI number ». À partir de la classification chimique du Couleur Index, sont classés les colorants en 10 classes.

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

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

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

Classe 4 - Dérivés de l'acridine (CI 46000-46999). Les composés étaient auparavant utilisés comme antiseptiques.

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

Classe 6 - Azines (CI 50000-50999).

Classe 7 - colorants anthraquinoniques (CI 58000- 72999). C'est la deuxième classe de colorants textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles.

Classe 8 - colorants indigoïdes (CI 73000-73999). Ils sont utilisés pour la teinture des textiles et sont également appelés « vat pigments » (ou pigments de cuve).

Classe 9 - Phtalocyanines (CI 74000-74999). Ils sont formés. Ils sont retrouvés dans les couleurs bleu turquoise et vert vif.

Classe 10 - Bases d'oxydation. Ce sont des composés aromatiques, utilisés comme intermédiaires dans les colorations permanentes des cheveux. Ils représentent les sensibilisants les plus puissants des colorations capillaires chez les coiffeurs et les clients se colorant les cheveux¹⁶.

4-Familles chimique des colorants

Les colorants les plus importants sont les colorants azoïques, comme par exemple le rouge Congo. Ces colorants représentent environ 50 p. 100 de la production mondiale des substances colorantes et ils ont un domaine d'application très large. Les autres colorants importants sont les colorants du triphénylméthane, comme le magenta et le violet de méthyle, les colorants de la phtaléine, les colorants aziniques, comme le mauve, et les colorants anthraquinoniques, comme l'alizarine. Une nouvelle famille importante de colorants est celle des phtalocyanines, de couleur bleue ou verte, qui ont une structure chimique semblable à celle de la chlorophylle.¹⁷

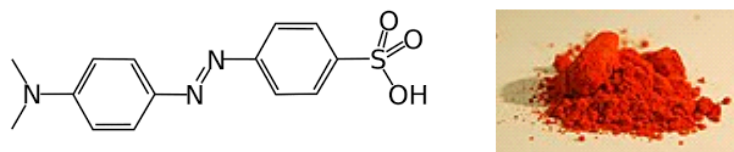
4-1- Colorants azoïques :

Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue. Tous ces colorants sont obtenus synthétiquement. Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque reliant deux noyaux benzéniques, les colorants azoïques résultant de la copulation diazoïque des amines aromatiques primaires.

Un exemple de cette famille est l'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO), orangé III ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). Il est préparé par la copulation de N,N-diméthylaniline et le diazoïque de l'acide sulfanilique (amine aromatique primaire).

¹⁶ Colour Index, Vol. 4, 3rd Ed., The Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK, 1971

¹⁷ H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française



Hélianthine

Figure I.6 : structure chimique d'Hélianthine

4-2- Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et aminos (-NH₂). On obtient des composés de toutes les teintes.¹⁸

L'alizarine peut être synthétisée à partir de l'antraquinone en appliquant les protocoles suivants :

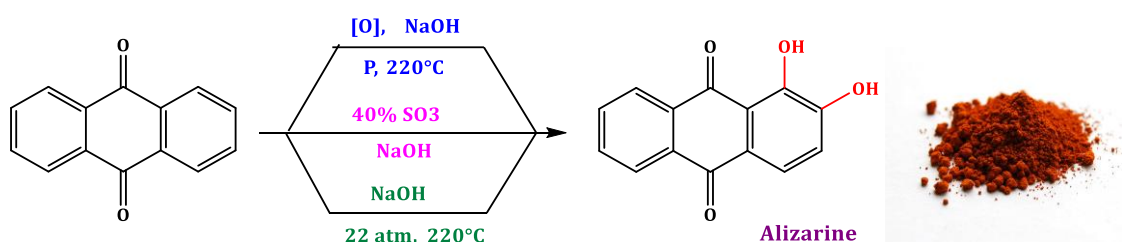


Figure I.7 : Alizarine

L'alizarine est utilisée dans la fabrication des laques colorés, en particulier les laques d'aluminium (des colorants complexes avec des métaux). Cette technique est appelée mordantage à l'alun.

4-3- Colorants indigoïdes

L'indigo est un colorant naturel obtenu à partir des plantes *Indigofera tinctoria* et *Isatis tinctoria*, qui sont utilisées pour colorer les textiles en Inde, en Chine et en Égypte depuis 4000 ans. Depuis sa découverte, la culture, l'extraction et l'utilisation de l'indigo se sont répandues dans le monde entier et le commerce de l'indigo est devenu un facteur économique important, atteignant un volume d'environ 8000 T en 1900.

¹⁸ K. Venkataraman, « The Chemistry of Synthetic Dyes », 1952 et 1971, Academic



Figure I.8 : Indigotier

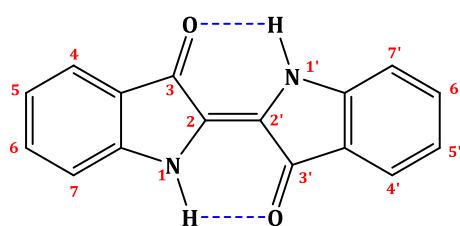


Figure I.9 : Structure chimique de l'indigo

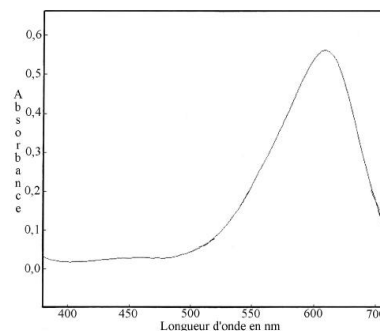


Figure I.10 : courbe d'absorbance de l'indigo

4-4-Colorant de triarylméthane Vert malachite

Les colorants arylméthaniques constituent l'une des plus anciennes classes de colorants synthétiques. Les premiers colorants de ce type ont été synthétisés en 1850 par Otto et Emil Fisher.

(ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert.

La présence de deux groupes diméthylamino par exemple dans le cation triphénylméthyle donne le **vert de Malachite** (ou vert d'aniline ou vert de diamant B).

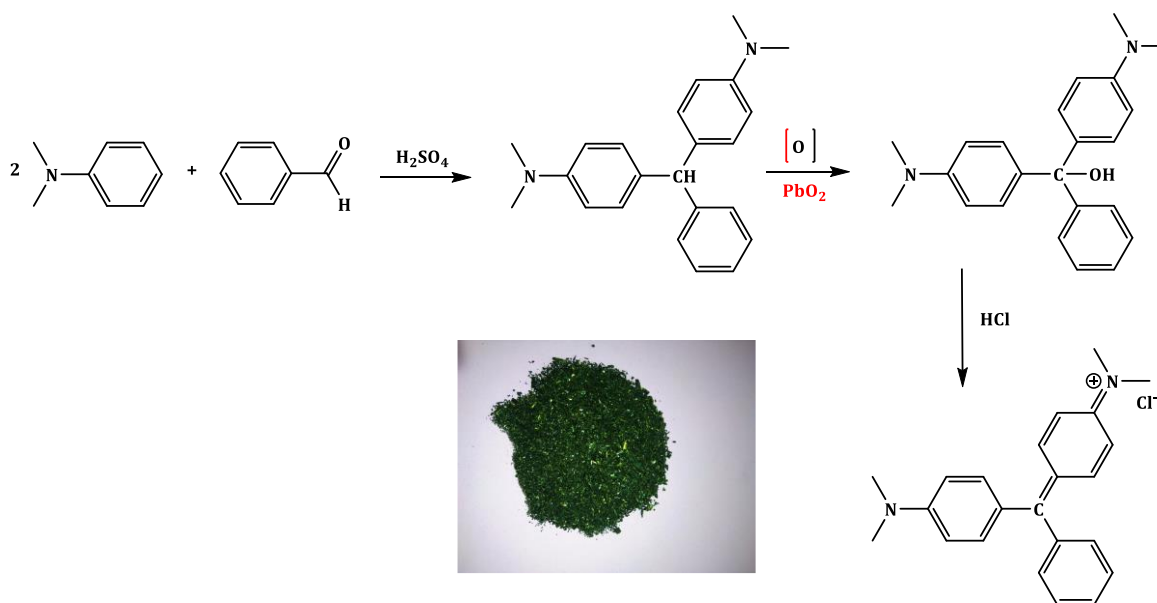


Figure I.11: vert de Malachite

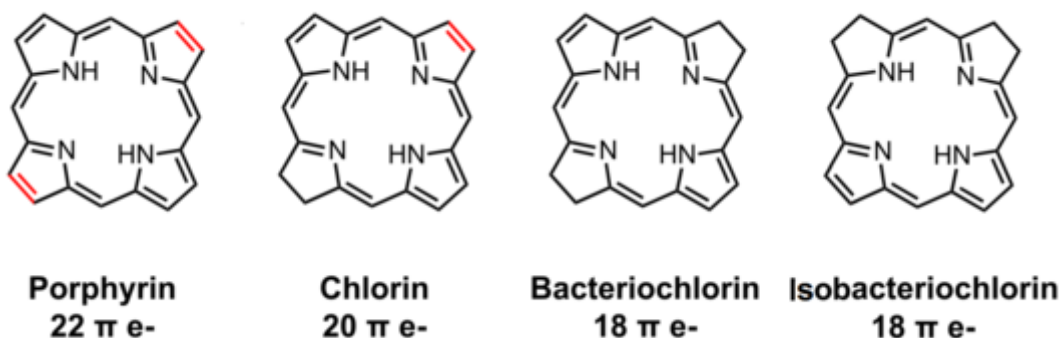
4-5- Colorants chlorine :

En chimie organique, la **chlorine** est un noyau aromatique hétérocyclique constitué de trois cycles pyrrole et d'un cycle azoline formant un macrocycle fermé par quatre ponts méthine. À l'inverse de la porphine, constituée de quatre cycles pyrrole et formant le

noyau des porphyrines, la chlorine n'est pas aromatique sur l'ensemble de sa circonférence. Un composé apparenté, dont le macrocycle compte deux pyrroles et deux azolines, est appelé bactériochlorine.

Les chlorophylles sont des chlorines qui chélatent un cation de magnésium Mg^{2+} au centre du macrocycle ; elles constituent la principale classe de pigments photosynthétiques dans les chloroplastes.

En raison de leur photosensibilité, les chlorines sont utilisées comme photosensibilisant en photochimiothérapie.



Structures comparées de la porphine, de la chlorine, de la bactériochlorine et de l'isobactériochlorine. Remarquer la différence dans l'emplacement des doubles liaisons C=C entre les deux isomères de bactériochlorine. Il y a deux électrons π (représentés par πe^-) pour chaque double liaison dans le macrocycle.¹⁹

Exemple : Phtalocyanine green 36 et blue BN: En raison de leurs stabilité, le vert et le bleu phtalocyanine sont utilisés dans les encres, les revêtements, l'emballage et de nombreux plastiques.

¹⁹ Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 » [archive], sur www.chem.qmul.ac.uk.

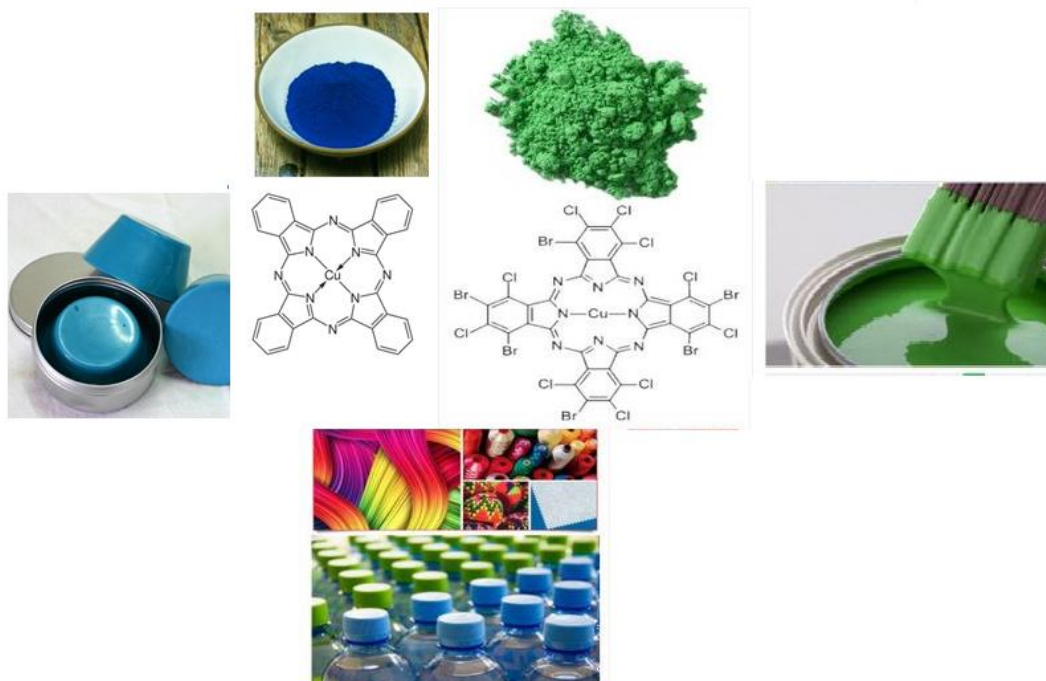


Figure I.12 : Phtalocyanine green 36 et blue BN

5-Applications industrielles :

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits mis en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (La gamme produite est complète, unique et identifiable. Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités)²⁰ .

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. 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).

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 t par an), notamment dans les

²⁰ J.-A Ghautier, J.-G. Kiger et F. Pellerin, «Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, **1964**.

conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre²¹.

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

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

6-colorants alimentaires

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse. On peut distinguer deux types de colorants alimentaires : les colorants hydrosolubles et les colorants liposolubles.

6-1-Répertoire des colorants alimentaires²² :

Tableau I 2 : Répertoire des colorants alimentaires

Code	Nom usuel	Origine	Utilisation	Effet(s) sur la santé
E 100	Curcumine	Extrait du curcuma	Moutarde, potages, produits laitiers	A forte dose, stimulent les sécrétions biliaires
E 101	Riboflavine	Origine végétale	Produits laitiers, pâtisserie, desserts	Bénéfique car c'est la vitamine B2
E 102	Tartrazine	Synthétique	Nombreux aliments et médicaments	Rend hyperactif, cancérigène, mutagène

²¹ Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., **1948**, p. 1441.

²² H. BOUGUERIA « Mémoire de Magister », **2007**, Université MentouriConstantine

E 104	Jaune de quinoléine	Synthétique	Liqueurs, boissons, bonbons	Cancérogène; interdit en Australie, U.S.A
E 110	Jaune-orangé S	Synthétique	Nombreux aliments	Rend hyperactif, cancérogène, tumeurs rénal chez les animaux. Cancérogène ?
E 120	Cochenille, Carmin	Origine animale	Apéritifs, charcuterie, produits laitiers	Risque d'intolérance mineure
E 122	Azorubine	Synthétique	Nombreux aliments	Rend hyperactif, cancérogénicité controversée
E 123	Amarante	Synthétique	Caviar seulement en France (très réglementé), interdite aux Etats-Unis	Rend hyperactif, cancérogène, dépôts calcaires dans les reins chez les animaux
E 124	Rouge cochenille	Synthétique	Nombreux aliments	Rend hyperactif, cancérogène
E 127	Erythrosine	Synthétique	Bonbons, fruits au sirop, fruits confits	Cancer thyroïde chez les animaux, influence sur les fonctions nerveuses
E 131	Bleu patenté V	Synthétique	Glaces, bonbons, liqueurs	Cancérogénicité non établie, interditen Australie
E 132	Indigotine	Synthétique	Nombreux aliments	Innocité très mal connue
E 140	Chlorophylle	Naturel végétal	Très rare en France	Considéré inoffensif
E 141	Cuivre + chlorophylle	Naturel + cuivre	Très rare en France	Problématique pour certaines maladies

E 142	Vert acide brillant	Synthétique	Bonbons, desserts, liqueurs	Serait cancérigène
E 151	Caramel	Naturel végétal (issu du maïs transgénique)	Nombreux aliments	Considéré comme inoffensif
E 151	Noir brillant BN	Synthétique	Bonbons, glaces	Rend hyperactif, diminue activité enzymes

7 – Couleur des colorants

La couleur est un phénomène fascinant, sensation visuelle associée aux longueurs d'onde de la lumière visible reçue par l'œil. Ou bien c'est l'impression produite sur l'œil par les diverses radiations constitutives de la lumière²³.

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

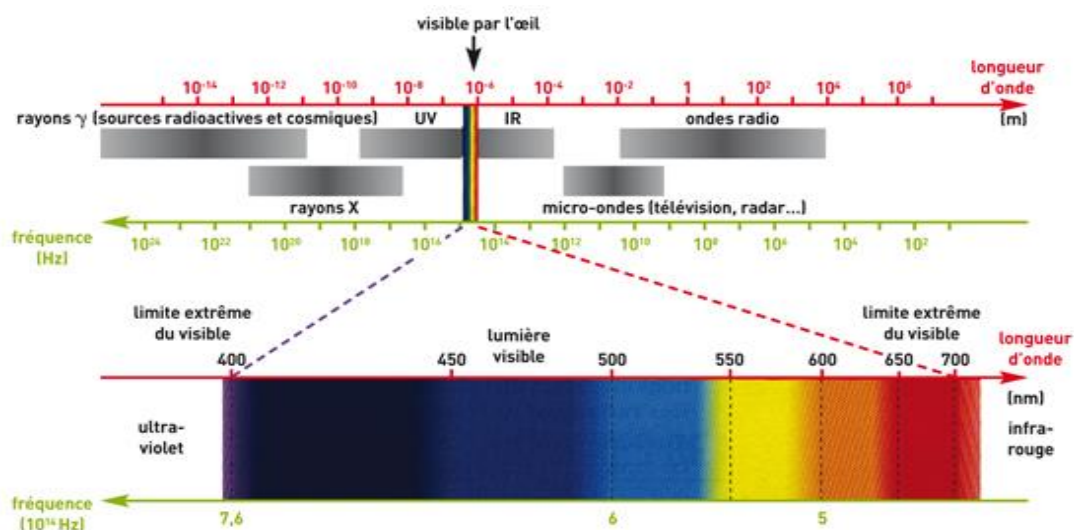


Figure I.13 : Domaines des radiations électromagnétiques

Le soleil a un rayonnement qu'on appelle le rayonnement électromagnétique. La lumière faite partie de ce rayonnement, elle est située sur une longueur d'onde particulière. Les

²³ M.L.Josien, N.Fuson, J.M.Lebas and T.M.Gregory, J.Chem.Phys.,1952,p.331.

couleurs se situent elles aussi sur une longueur d'onde qui leur est propre. Les longueurs d'onde se mesurent en mètre, la lumière qui se situe sur une bande très étroite se mesure en nanomètre.²⁴

Lorsque la lumière entre en interaction avec la matière, elle peut être réfléchie, transmise, absorbée ou diffusée. L'absorption d'une radiation lumineuse par les atomes ou les molécules provoque une transition entre un niveau d'énergie faible (état fondamental) et un niveau d'énergie plus élevé (état excité), Cet état, dit excité, est toujours instable et sa durée de vie est très courte. Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon.

• Absorption et couleur

La couleur est due aux ondes lumineuses. Lorsque le corps absorbe les rayons lumineux d'une certaine longueur d'onde, le corps est coloré. La couleur du corps sera la couleur complémentaire à celle correspondant à la longueur d'onde absorbée.

Pour connaître la couleur complémentaire d'une couleur donnée, on utilise un cercle chromatique : dans ce cercle, deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées.

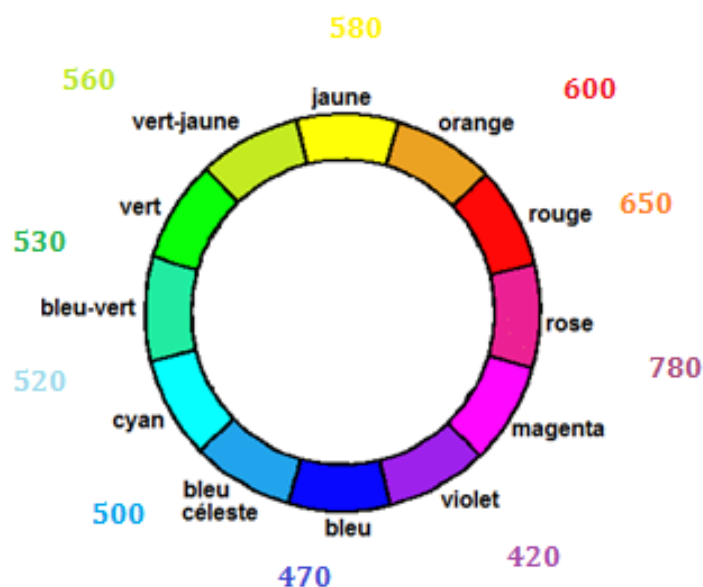


Figure I.14 : Absorption et couleur

²⁴ H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française.

8. Obtention d'un composé azoïque :

La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique et la copulation du sel diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine.

8.1 Diazotation

La diazotation correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines primaires pour former les sels de diazonium. La réaction se déroule à froid dans l'intervalle de température comprise entre 0-5°C (bain de glace).

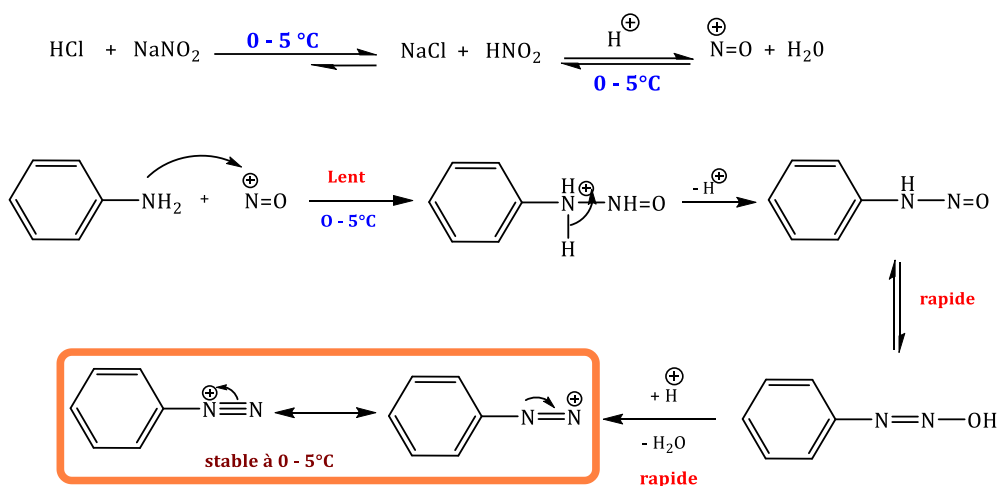
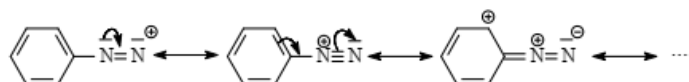


Figure I.15 : Réaction diazotation

Propriétés et réactivités des sels de diazoniums :

Les sels de diazoniums ont été découverts en 1858 par le chimiste Allemand Johann Peter Griess. Leur découverte avait alors révolutionné la chimie des colorants.

Dans la série aromatique, la stabilité des sels diazonium est due à la délocalisation de la charge positive par l'intermédiaire des électrons π du noyau :



L'absence de cette délocalisation dans les systèmes aliphatiques explique la grande instabilité des sels de diazonium de cette famille. En règle générale, les sels de diazonium ne sont pas isolés (à l'état sec, ils sont, en effet, des explosifs et peuvent déflager par suite d'un choc), mais préparés et utilisés en solution dans l'eau. Leurs solutions ne peuvent être conservées que pendant un temps limité, à basse température et en absence de lumière.

En raison de leur grande réactivité, les sels diazoniums permettent de réaliser plusieurs types de transformations. Leurs applications peuvent être résumées en trois grandes familles de réactions. Les réactions d'addition sur la fonction chimique diazonium (A), les substitutions du diazote (B) et les réductions du sel (C)

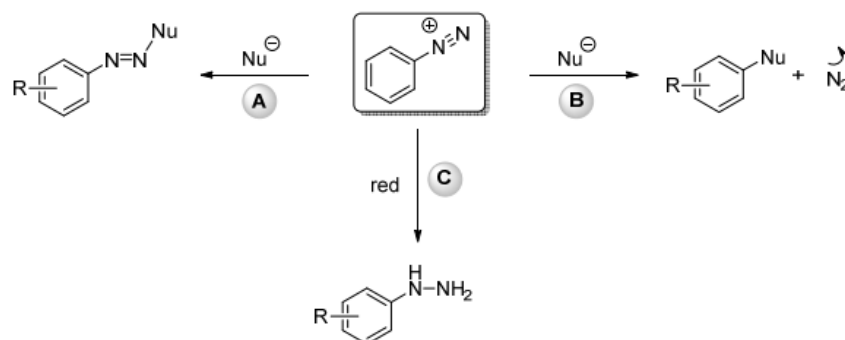


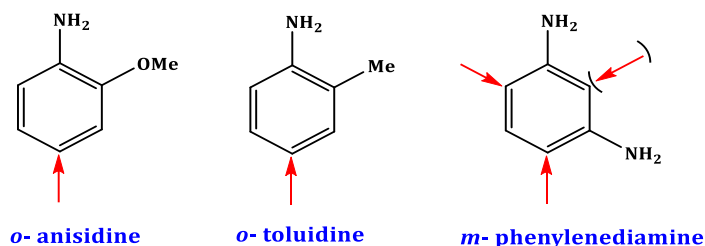
Figure I.16 : réactivité générale des diazoniums.

Les additions de nucléophiles comme les anilines tertiaires, les phénols et les aryles zinciques donnent lieu à la formation de fonctions azo. Cette réaction est notamment très utilisée pour la synthèse de colorants azoïques (*réaction de copulation*).

8.2 Copulation :

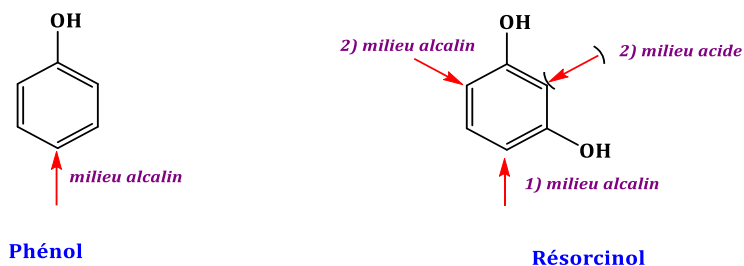
La réaction de copulation azoïque est une substitution électrophile du cation diazonium ArN^{2+} avec toute substance possédant un hydrogène activé. Les substances qui copulent avec les sels de diazonium sont : les phénols, naphhtols, aminophénols, aminonaphhtols....., la copulation est très dépendante du pH :

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



Les flèches indiquent la position habituelle de couplage.

✓ Avec les dérivés phénols, les copulations sont habituellement effectuées dans une solution **alcaline** :



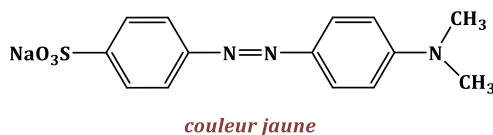
Le résorcinol est également important ; le couplage se produit d'abord dans la position-4 et puis selon le pH auquel le deuxième couplage est fait, à savoir : pH 5-8, la position-2; pH > 8, position-6.

9. Structure et propriétés des colorants azoïques :

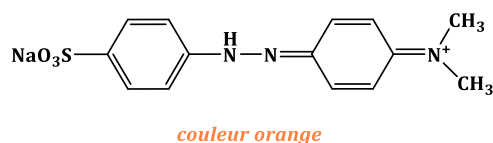
Les colorants azoïques peuvent exister sous deux formes : tautomérie benzylique et quinonique, la prédominance d'une forme dépend de la structure chimique du colorant et du milieu où se trouve. L'existence de la structure quinonique entraîne toujours l'approfondissement de la couleur, ce phénomène est la base de la théorie des indicateurs.

Exemple du méthyl orange :

- *La forme benzylique :*

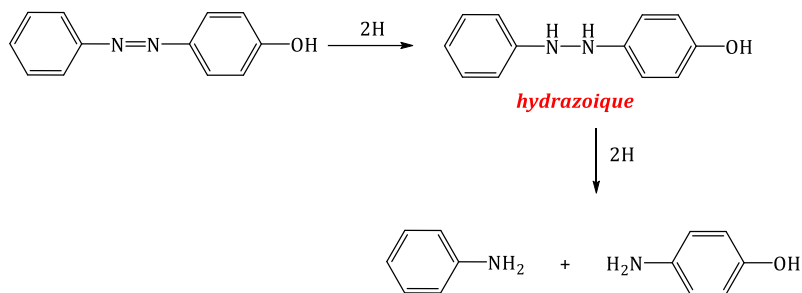


- *La forme quinonique :*



Certains colorants azoïques n'existent que sous la forme benzylique, parmi les propriétés chimique des azoïques, leur réduction aboutie à la formation des amines initiales avec la destruction du groupement azoïque.

La réduction passe par un intermédiaire stable de forme des hydrazoïques.



Dans l'industrie textile, on utilise cette réaction pour réaliser les motifs blancs sur les tissus colorés.

10. Familles des composés azoïques :

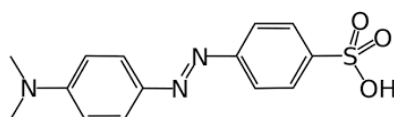
Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de liaisons azo qu'on trouve dans leurs molécules :

10.1- Colorants monoazoïques :

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale : $X-N=N-Y$ (X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques).

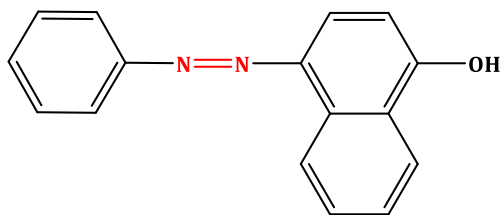
Quelques exemples :

1) Un exemple de cette famille est l'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO), orangé III ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). Il est préparé par la copulation de N,N-dimétylaniline et le diazoïque de l'acide sulfanilique (amine aromatique primaire).



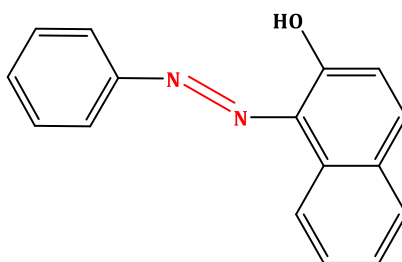
Hélianthine

2) La copulation du diazoïque de l'aniline avec l' α -naphthol conduit au brun organol :



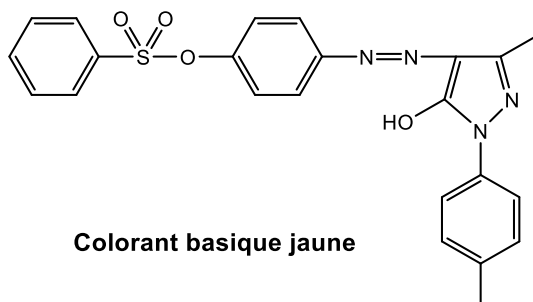
4- hydroxynaphtalène azobenzène

3) La copulation du diazoïque de l'aniline avec le β-naphtol conduit au jaune Soudan ou Sudan I :



2- hydroxynaphtalène azobenzène

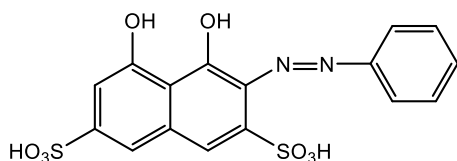
4) Un autre exemple récent, est le colorant basique jaune utilisé pour la coloration dans la masse de l'acétate de cellulose et qui présente une bonne solidité à la lumière et au lavage.



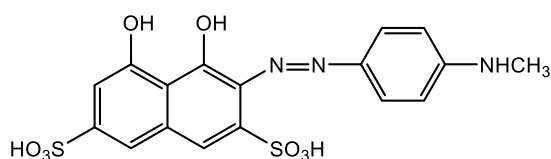
Colorant basique jaune

5) Pour préparer ces colorants, on utilise les dérivés de l'aniline comme diazoïque et le composé naphténiq comme copulant, et les nuances de ces colorants sont plus profonde que celle de colorants de type benzène azo-benzène.

Le remplacement de l'aniline par ses dérivés provoque un effet bathochrome permettant d'obtenir les colorants bleu violet.



Colorant rouge acide



Colorant bleu

6) Le [naphht-2-ol](#) se couple avec un [électrophile](#) 2-aminonaphtalène-1-sulphonique pour produire un colorant rouge-orange intense ([rouge lithol](#)), et la forme [tautomère hydrazone](#) est la forme la plus stable observée_:

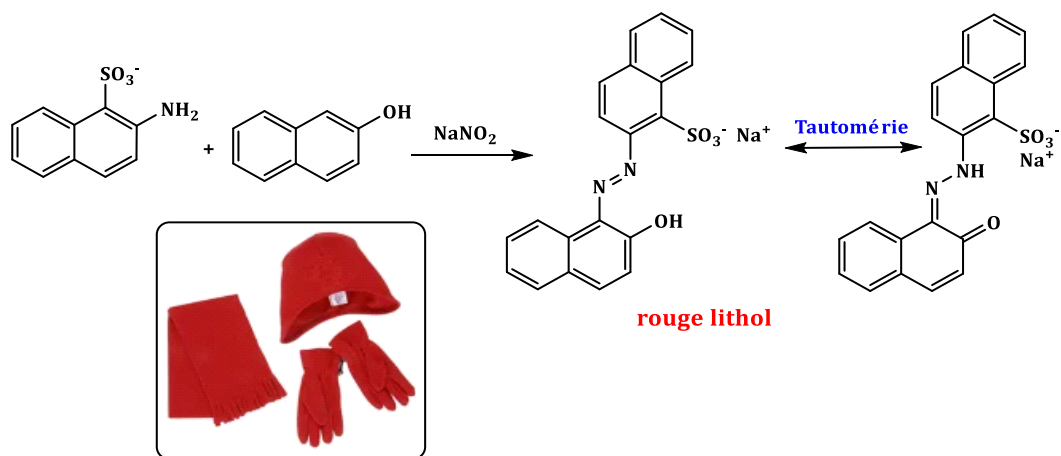


Figure I.17 : rouge lithol

7) Des colorants alimentaires : On trouve aussi des colorants alimentaires parmi les colorants azoïques :

■ Le [jaune E 102](#), la tartrazine :

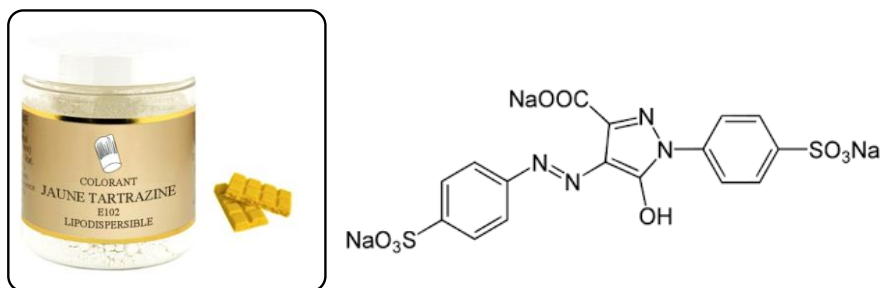


Figure I.18: le jaune E102

■ L'orange [E 110](#), le jaune orangé sunset (ou jaune orangé S ou jaune 6) ; il est aussi utilisé comme colorant de certains parfums.

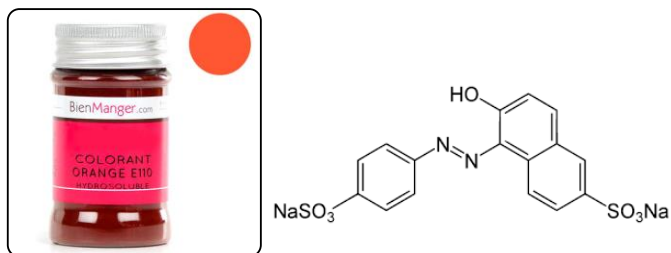


Figure I.19: L'orange E110

Le rouge E 122, l'azorubine (ou carmoisine)

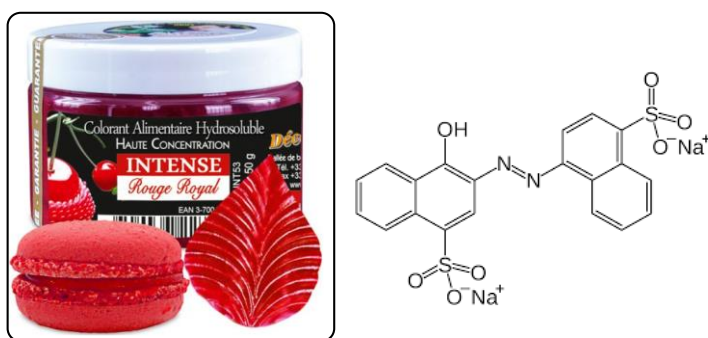


Figure I.20 : le rouge E122

10.2- Colorants diazoïques :

Ce sont des colorants qui contiennent deux groupes azoïques, ils font partie des colorants azoïques directs (une grande affinité pour les cotons).

En fonction de leurs méthodes de synthèse, on les divise en trois groupes, dans lequel la flèche part de l'amine diazotée et aboutit au copulant :

- ✓ Diazoïques primaires ou symétriques : $D \rightarrow C \leftarrow D'$
- ✓ Diazoïques secondaires asymétriques : $(D \rightarrow C) \rightarrow C'$
- ✓ Diazoïques secondaires symétriques : $C \leftarrow D \rightarrow C'$

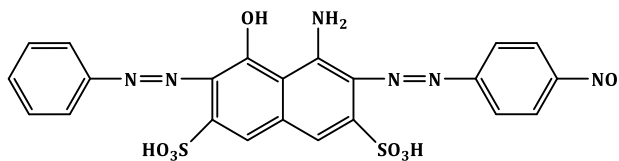
- **Diazoïques primaires ou symétriques : $D \rightarrow C \leftarrow D'$:**

Ce sont des colorants qui résultent de la copulation de deux moles de diazoïques sur un même copulant ($D \rightarrow C \leftarrow D'$). Dans cette série figurent surtout les dérivés de la résorcine et de la m-phénylénédiamine ; la plupart du temps, ils sont bruns, verts, bleus mats et noirs.

L'ordre et les conditions des deux copulations successives ne sont pas indifférents.

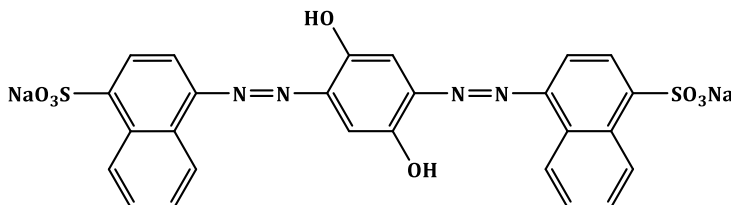
Exemples :

1)



Colorant acide bleu

2)



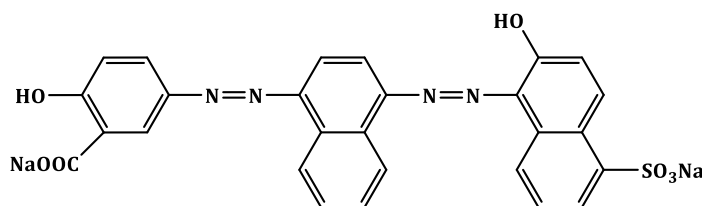
Colorant brun pour laine

- Diazoïques secondaires asymétriques : $(D \rightarrow C) \rightarrow C'$

On nomme diazoïques secondaires ceux qui résultent de la diazotation d'un aminoazoïque suivie d'une copulation sur un second composant :

Exemples :

1)



Colorant violet acide

- Diazoïques secondaires symétriques : $C \leftarrow D \rightarrow C$

Si **D** contient deux groupes amine primaire, il peut parfois subir deux diazotations et conduit alors à des diazoïques primaires ($C = C'$ ou $C \neq C'$), les dérivés benzilines sont les plus utilisés.

Exemple : La copulation du bis-diazoïque de la benzidine avec l'acide naphthionique donne

le rouge Congo, qui a été préparé par Boettiger en 1884. Ces colorants, obtenus à partir de la benzidine et d'autres diamines, représentèrent un réel progrès comme colorants pour tissus car ils permettaient de teindre directement le coton sans "mordant".

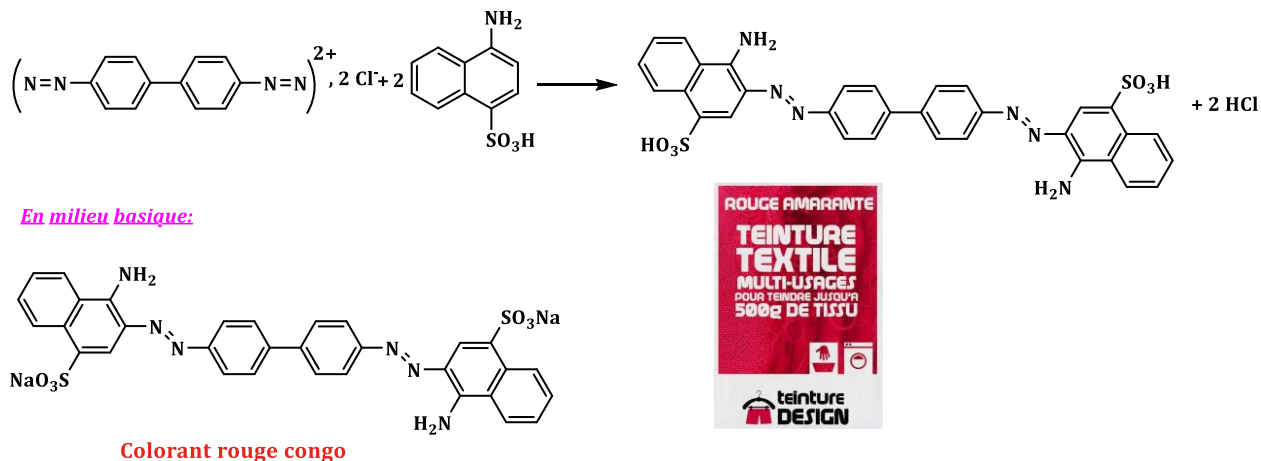
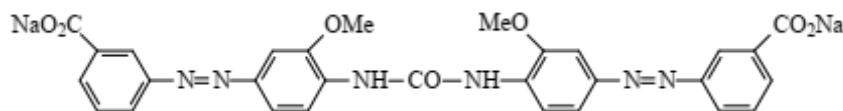
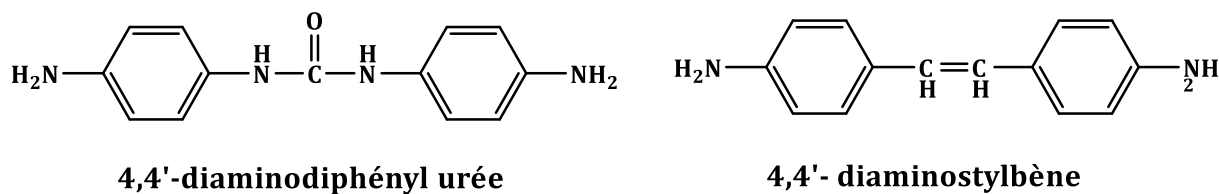


Figure I.21 : Colorant rouge congo

Les dérivés benzidines sont cancérigènes, pour diminuer leur effet, ils ont utilisé :

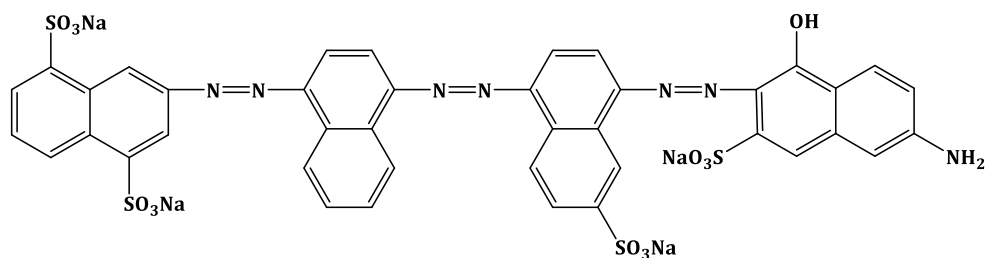


colorant jaune

10.3- Colorants triazoïques et polyazoïques :

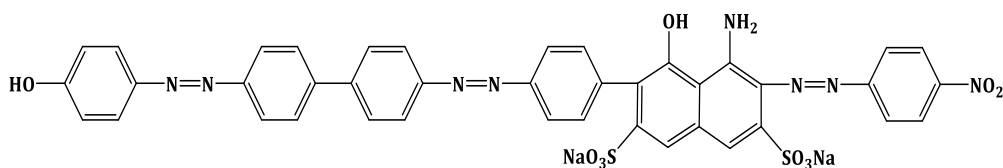
Pour réaliser des nuances profondes (vert, brun ou noir), il faut introduire un troisième groupe azo (-N=N-) dans la molécule, la plupart sont des colorants directs et sont généralement utilisées pour la teinture du cuir.

Deux exemples sont largement répandus sont :



Colorant direct bleu

Figure I.22 : Colorant direct bleu



Colorant vert diazol B

Figure I.23 : Colorant vert diazol B

11. Propriétés principales des azoïques :

Tautomérie:

Le nom tautomérie est formé du préfixe grec tauto- qui signifie « le même », et de -mérie, qui vient du suffixe grec -mère, qui veut dire « partie de ».

La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et Coll. L'étude a été réalisée sur un colorant orange obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphtoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque avec R=H et l'hydrazone avec R=H. A l'époque, ils ont supposé, à juste titre, qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie.

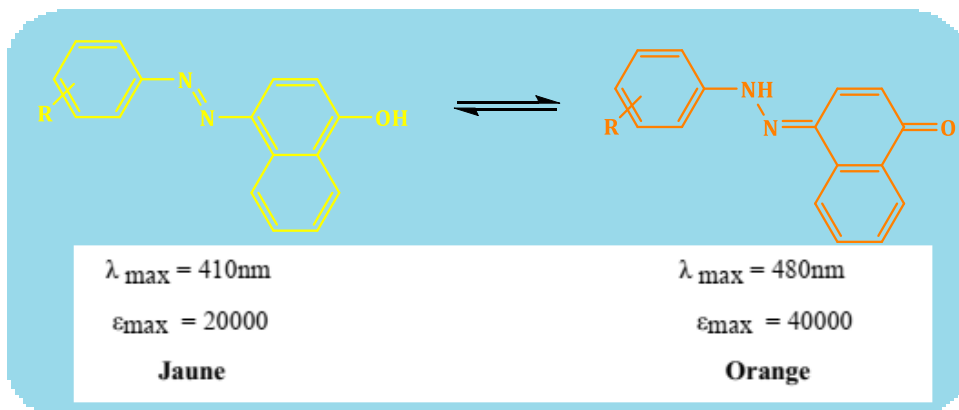
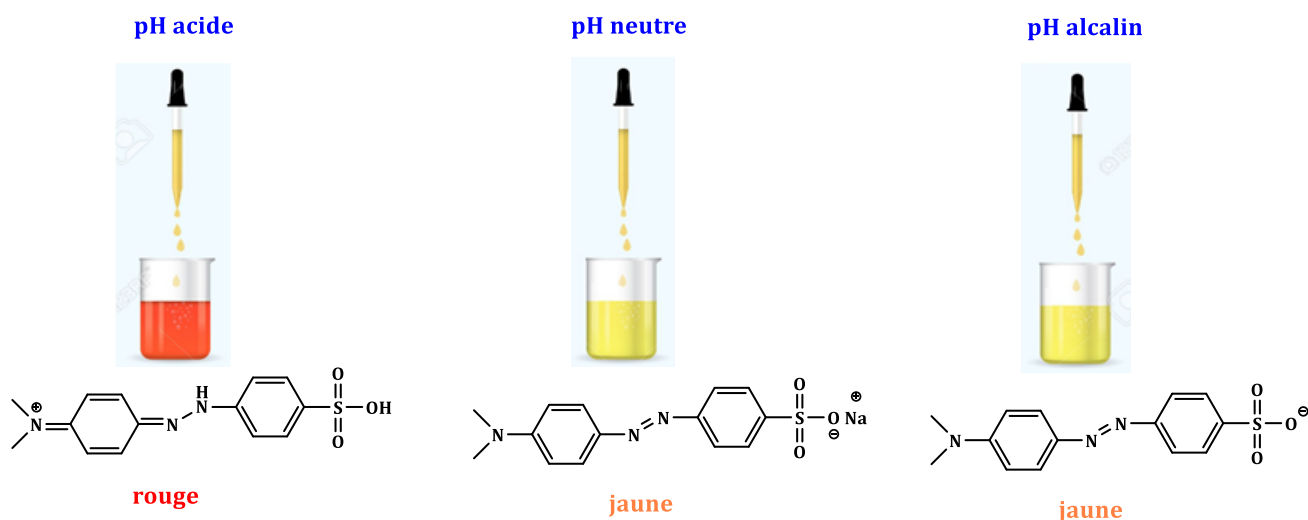


Figure I.24 : tautomérie.

L'utilisation la plus familière du tautomère de protonation des colorants azoïques s'observe dans les indicateurs colorés.



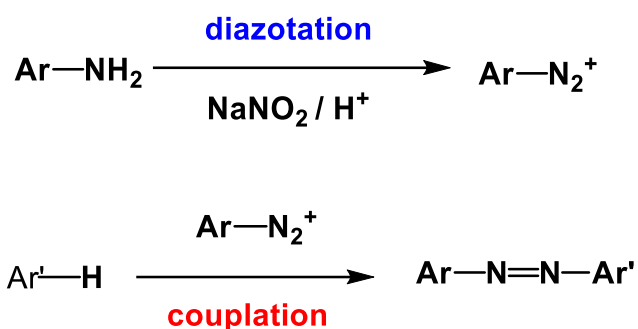
PARTIE PRATIQUE :
SYNTHÈSE DES COLORANTS

II-1-SYNTHESE DES COLORANTS AZOÏQUES

Introduction :

La préparation des colorants azoïques est suivie des différentes méthodes basées sur la création du groupement azo $N=N$, la plus courante comporte les deux étapes successives:

- ✓ La diazotation d'une amine aromatique primaire pour former le sel de diazonium.
- ✓ La copulation du sel de diazonium obtenu avec un substrat aromatique (2- naphthol ou 1- naphthol) ²⁵.



1-Les substrats chimiques utilisés :

Composés de départ	Formule	M (g/mol)	Pf (°C)	Densité
2-Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144,18	122-123	/
1-Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144,18	93-95	/
Aniline	C ₆ H ₇ N	93,13	-6	1.022

Tableau II 1 : Les substrats chimiques utilisés

* Réactifs

- Nitrite de sodium NaNO₂ (M = 69g/mol)
- Hydroxyde de sodium NaOH (M = 40g/mol)
- Acide chlorhydrique concentré (HCl 12 M)
- Ether de pétrole
- L'eau distillée
- 1- Naphtol
- 2 -Naphtol
- Aniline

²⁵ M. Ravaille, « Chimie Générale », 1968, Ed., Baillièrre, Paris

2- Méthodes spectroscopiques et appareillage d'Analyse :

2-1- Méthodes spectroscopiques :

La plupart des méthodes spectroscopiques reposent sur un principe commun : une source d'énergie fournit une onde électromagnétique qui est dirigée sur la substance à étudier. Suivant le domaine de longueur d'onde utilisé, cette radiation absorbée par le cristal ou la solution (I.R., R.M.N.....), l'absorption variera avec la longueur d'onde utilisée : l'intensité et la position de l'absorption dans le spectre pourront donc être mises en corrélation avec des caractéristiques structurales de la molécule et permettront ainsi de localiser les atomes les uns par rapport aux autres à l'intérieur d'une molécule. Bien souvent ces méthodes fournissent aussi des indications précieuses sur les caractéristiques des liaisons interatomiques- géométrie, force, polarité et permettent ainsi d'interpréter ou de prévoir la réactivité des molécules.

- **Domaine Infrarouge :**

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendant fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique, véritable empreinte digitale de la molécule. de ce fait, l'infrarouge est surtout utilisé en analyse qualitative.²⁶

- **Résonance magnétique nucléaire :**

La résonance magnétique nucléaire permet en particulier l'étude de l'environnement de noyaux possédant un moment magnétique non nul : ^1H , ^{13}C , etc. Placé dans un champ magnétique, un noyau d'hydrogène peut occuper deux niveaux d'énergie entre lesquels des transitions peuvent être induites par irradiation. L'absorption de cette énergie par le proton se traduit par un signal de résonance dont la position (le déplacement chimique, exprimé en ppm) est caractéristique de l'environnement du proton en question.^{27,28}

²⁶ G. Socrates, « Infrared characteristic group frequency », 1980, Ed., Wiley Interscience, P. 17, 73.

²⁷ D.L.Pavia, G.M.Lampan, G.S.kriz, « Introduction to spectroscopy », Third ed.

²⁸ M.L. Martin and G.J. Martin, « Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire », 1971, Ed., A. Zoulay, 40.

2-2- Appareillage d'analyse

- **Spectromètre IR :**

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

- **Spectromètre RMN.**

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

- **Chromatographie sur Couche Mince (CCM) :**

La chromatographie sur couche mince (CCM) se base sur le phénomène d'adsorption par dépôt d'un mélange liquide sur un support solide finement divisé (phase stationnaire). De sorte que les constituants du mélange sont entraînés via un solvant (phase mobile) par capillarité le long du support. Cette technique analytique rapide et peu coûteuse reste à elle seule insuffisante pour l'identification du produit mais elle apporte des renseignements permettant de s'orienter sur la structure moléculaire.

Dans notre étude, la CCM a été réalisée sur des plaques en Aluminium recouvertes de gel de silice Merck 60F254 (épaisseur : 0,25 mm) avec un éluant constitué d'un mélange acétate d'éthyle/éther de pétrole : 80/20 (v/v). La révélation des tâches se fait à l'aide d'une lampe UV à 254 nm.

Chaque composé est défini par son R_f , qui correspond à sa migration relative par rapport au solvant. Il permet donc de s'assurer de la nature d'un composé en le comparant avec un produit de référence :

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le composé}}{\text{distance parcourue par le front du solvant}}$$

A retenir, que la CCM à elle seule reste insuffisante pour identifier un produit mais elle permet la séparation de différentes substances dans un but d'analyse ou de purification.

- **Point de fusion :**

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Köfler.

- **Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-vis) :**

La spectroscopie UV-vis est une technique très commune dans les laboratoires, basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée : ultraviolet (200-400 nm), visible (400-750 nm) ou proche infrarouge (400-750 nm). Elle est très intéressante pour étudier les systèmes conjugués et aromatiques, et vérifier la présence de substituant sur un noyau aromatique. Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR. Néanmoins, on l'utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques et le plus souvent dans un but quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution via la loi de :

$$\text{Beer-Lambert: } A_{\lambda} = \log I/I_0 = \varepsilon_{\lambda}.l.C$$

Avec : I/I_0 est la transmittance de la solution (sans unité), A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), ε est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. C est la concentration de la solution (mol.L^{-1})

Les mesures de l'absorbance ont été enregistrées sur un appareil de marque Shimadzu de type UV-1605, dans des cellules en quartz Suprasil Hellma. L'estimation sur les erreurs expérimentales est de 2 nm sur le maximum des bandes de 5% pour les coefficients d'extinction molaire. Les produits ont été dissous dans le chloroforme à une concentration de 10^{-4} M.

3- Protocole expérimental utilisé :

➤ **Diazotation :**

Cette réaction doit s'effectuer en dessous de 5°C . on va préparer un mélange réfrigérant de glace et de sel 0,02 mole d'aniline a été dissout dans une solution de 6 ml d'acide chlorhydrique concentré (12M) et 6 ml d'eau distillée, et laisser refroidir le mélange en dessous de 5°C sous agitation magnétique.

Pendant ce temps on prépare une solution de nitrite de sodium en dissolvant 0,02 mole de nitrite de sodium dans 8 ml d'eau glacée, puis verser lentement cette solution dans le mélange précédent. Une agitation modérée permet de produire la réaction de diazotation et former le sel de diazonium.



➤ **Copulation :**

Dans un ballon de 250 ml, 0,02 mole de naphthol a été dissous dans 100 ml d'eau distillé et 16 ml d'hydroxyde de sodium (NaOH 10%).

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

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

Les produits résultants sont filtrés sous vide et lavés avec l'eau glacée puis laissés sécher à l'air libre pendant une nuit.²⁹



Figure II 1 : montage de Réaction Copulation

²⁹ M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », 1976, P.U.F

4-purification des produits

La recristallisation est une technique de purification destinée à séparer un produit cristallin précieux des impuretés indésirables dissoutes dans la liqueur mère. En termes simples, la recristallisation est le procédé où une matière cristalline à l'état solidifié est redissoute puis recristallisée afin de produire des cristaux d'une taille, d'une forme et d'une pureté donnée, au rendement défini. Les mécanismes sous-jacents, la dissolution et la recristallisation permettent aussi de réduire l'énergie interne des cristaux, pour atteindre un meilleur équilibre énergétique global et obtenir un polymorphe stable. La recristallisation est généralement utilisée à dessein pour optimiser les cristaux et les procédés. Une recristallisation incontrôlée peut entraîner la formation indésirable d'hydrates et de solvates, ou la transformation en polymorphes.

4-1.Recrystallisation par refroidissement

Cette méthode de recristallisation est recommandée pour les systèmes soluté/solvant faiblement solubles à température ambiante et dont la solubilité augmente fortement en fonction de la température. Le soluté peut être dissous en grande quantité à haute température. Avec sa faible solubilité à basse température, le refroidissement contrôlé permet de déclencher la recristallisation. La recristallisation par refroidissement n'est pas adaptée aux solutés thermosensibles qui se décomposent à haute température.

4-2 -Séparation solide/liquide

Dans la plupart des procédés de recristallisation, le produit désiré se constitue de particules solides, qui doivent être séparées de la liqueur mère par filtration. Pour que la filtration soit efficace, les exigences minimales à remplir sont :

1. Cristaux en suspension avec un faible nombre de particules fines ;
2. Matériau filtrant adapté ;
3. Force d'entraînement (pression ou vide) ;
4. Equipement filtrant (pour collecter le fluide et retenir le gâteau de filtration).

Lors de la synthèse des colorants azoïques et après filtration, les produits sont généralement nettoyés avec un antisolvant qui s'évapore facilement, afin d'ôter les résidus de liqueur mère et de faciliter le séchage.

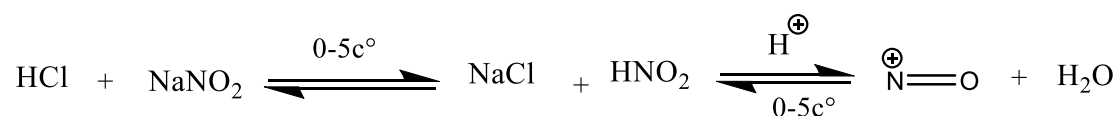


Figure II 2 : Filtration de 1-phenylazo-1-naphtol et 1-phenylazo -2-naphtol sur Büchner

5-Les mécanismes des réactions

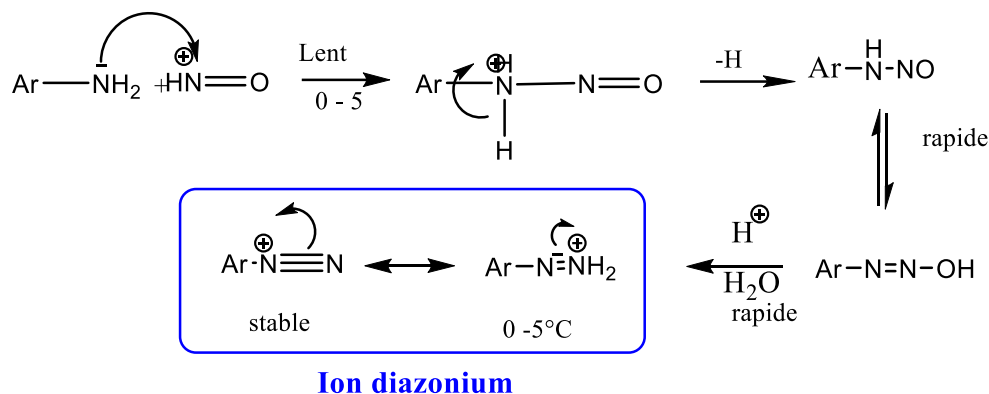
A- Diazotation :

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



Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de NO^+ sur l'amine aromatique primaire qui conduit dans un premier temps à la N-nitrosoamine, puis par

réarrangement interne acido-basique (milieu acide) conduit enfin au cation diazonium aromatique correspondant.³⁰



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

B- Copulation :

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

➤ Activation du copulant :

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



➤ Copulation avec 2-naphthol :

Le schéma réactionnel général de synthèse est :

³⁰ P. Grecias, « Chimie Organique : cours et exercices d'application », Technique et documentaire, Lavoisier, p.358, pp.456-457.

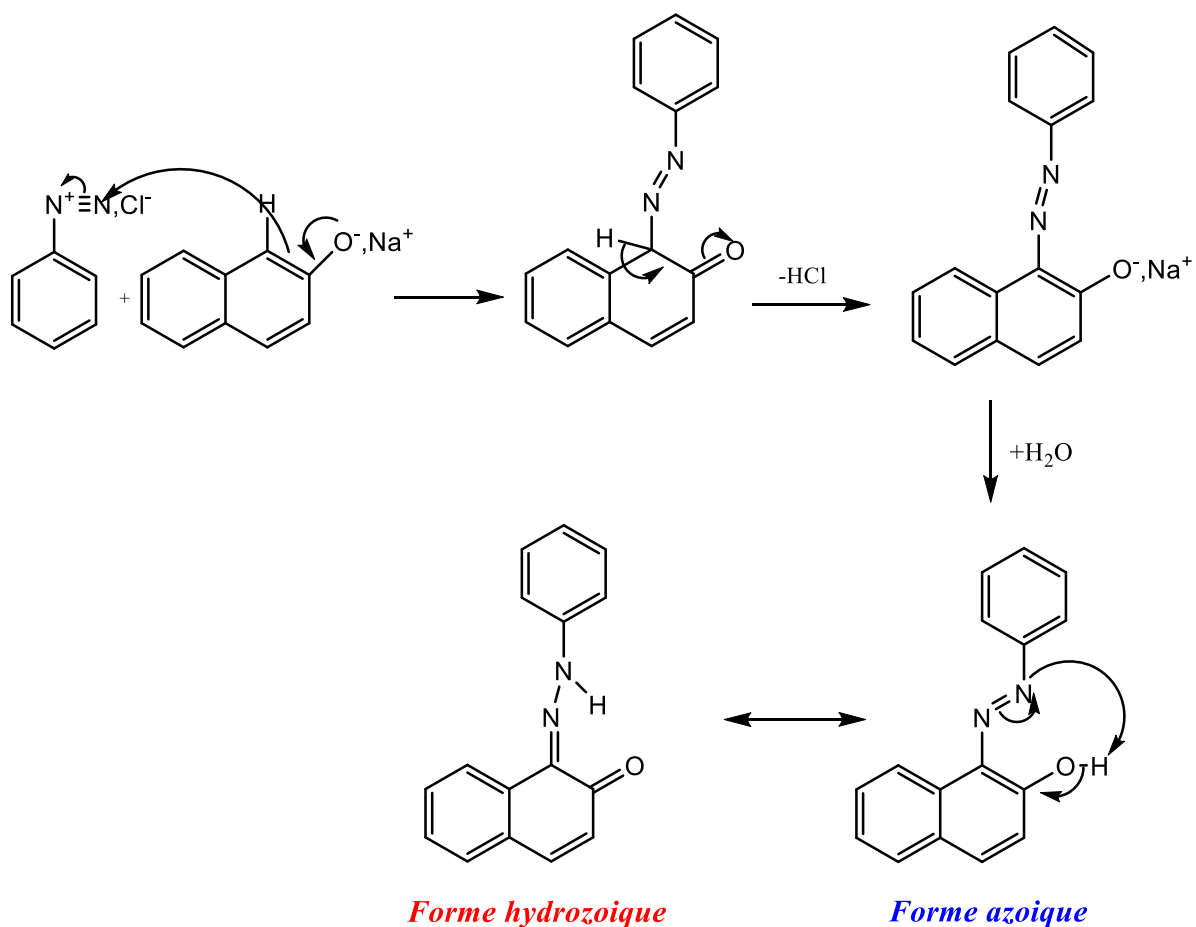
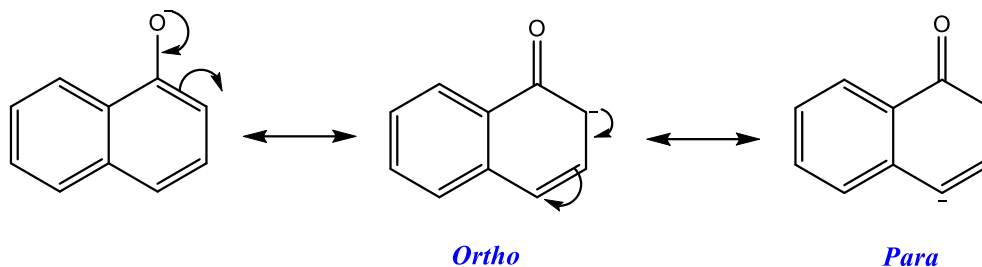


Figure II 3 : Mécanisme de Réaction 2- naphtol

➤ **Copulation avec 1- naphtol :**

Lorsque' on réalise une copulation sur le 1-naphtol, on constate qu'il y a une formation simultanée des trois isomères *Ortho*, *Méta* or *Para* avec des proportions différentes :

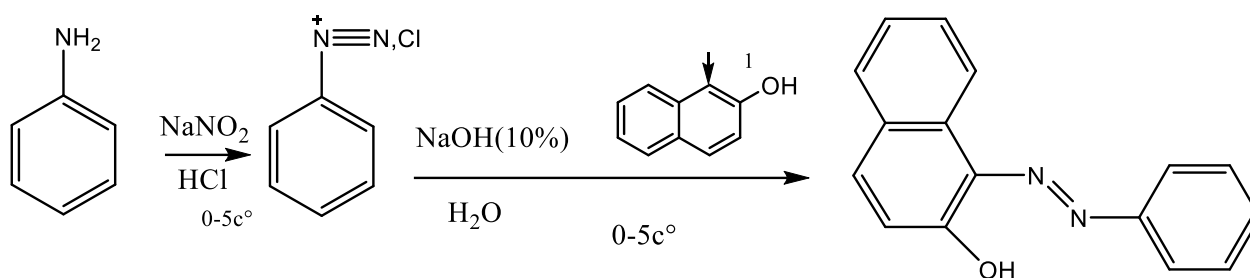
- ✓ *Ortho* et *Para* sont la majoritaire grâce l'effet d'orientation
- ✓ On observe une très faible proportion pour le dérivé *Méta*



6- Résultats expérimentaux et l'interprétation :

6-1 – Colorants synthétisés par une copulation avec le 2- naphtol:

Le 2-naphtol couplera avec le sel de diazonium en position 1



Résultat de CCM :

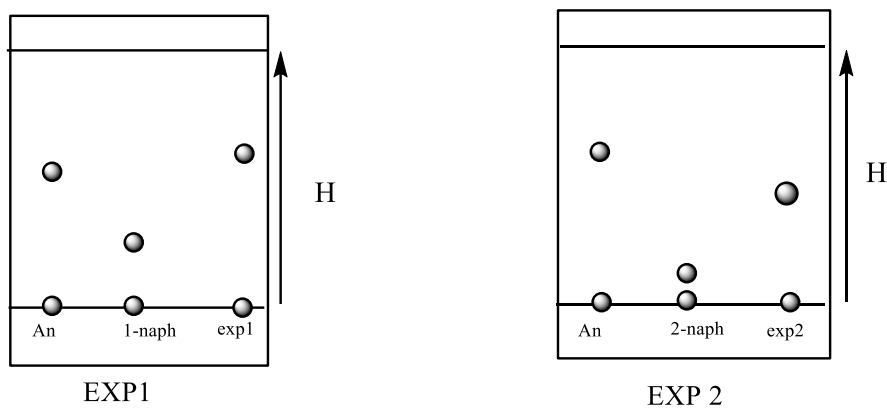


Figure II 4 : Résultat de CCM

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le composé}}{\text{distance parcourue par le front du solvant}}$$

Les résultats du R_f , rendement réactionnel et point de fusion sont réunis dans le tableau suivant :

Tableau II 2 : Résultats expérimentaux de 1-phenylazo-1-naphtol et 1-phenylazo -2-naphtol

Substrat	R _f	Rdt (%)	P _f (C°)
1-phenylazo-1-naphtol	0.30	67.60	190
1-phenylazo 2-naphtol	0.51	74.41	128C°



Figure II 5: Cuve de CCM

✓ Analyse des Spectre :

Pour le 2-naphtol :

◆ Analyse infrarouge

Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques.

Le spectromètre IR du colorant synthétisé à partir d'une copulation avec le 2-naphtol et suivant la propriété tautomérie donne des bandes de vibration des groupes :

Le groupe (C=O) entre 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} , La fonction alcool (O_H), bande faible vers 3600 cm^{-1}

Les bandes de vibration aromatique ((C=C) vers 1600 cm^{-1} avec (C_C) entre 1475 cm^{-1} et 1500 cm^{-1}), avec une bande de vibration de H aromatique observé vers 3050 cm^{-1} .

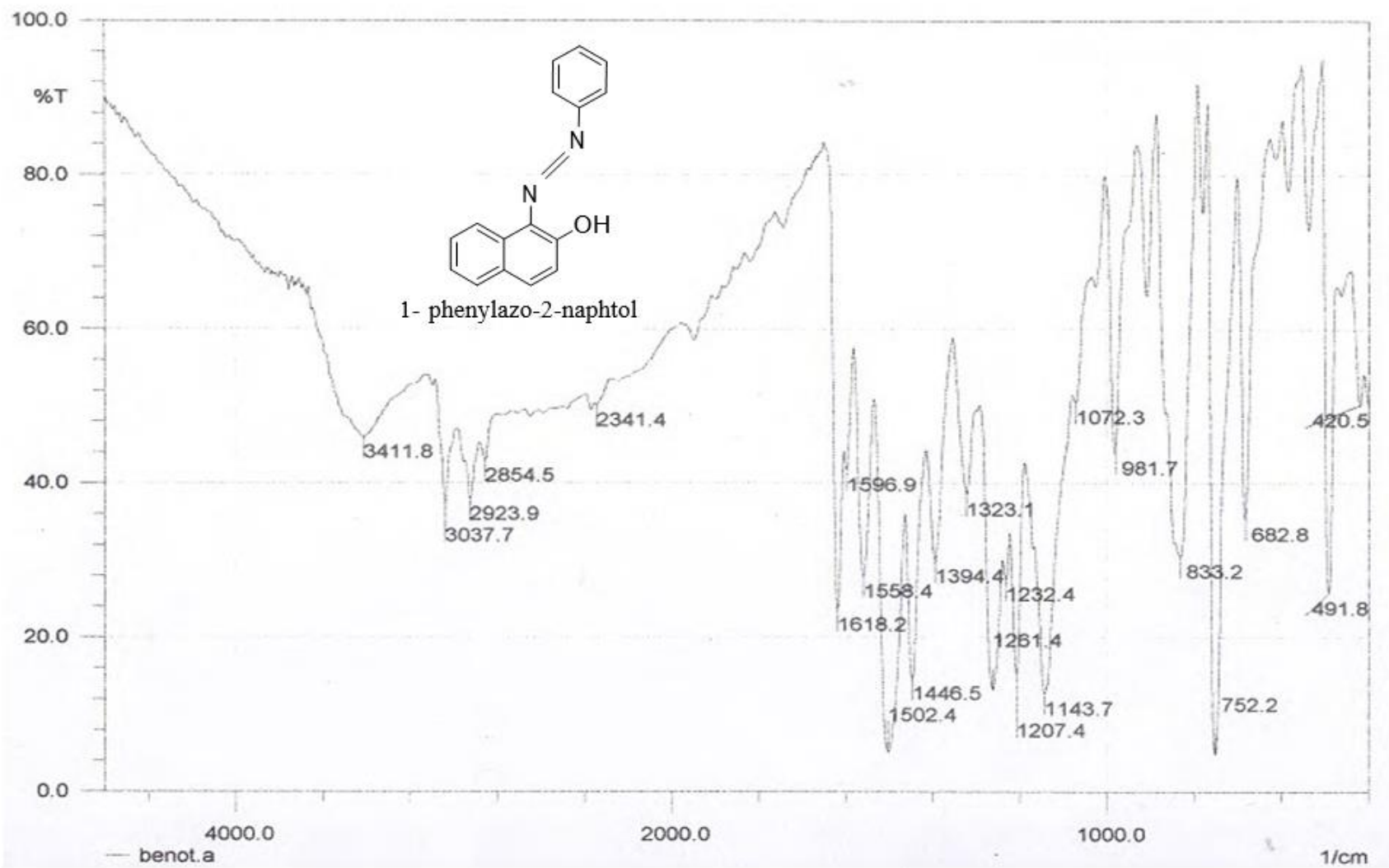


Figure II.6 : spectre IR de 1-phenylazo-2-naphtol

◆ Analyse RMN¹H

L'analyse du spectre RMN¹H (figure II.7) montre la présence des signaux caractéristiques de 1-phenylazo-2-naphtol reconnaissable par :

- ✓ Un double d'intégration 1H autour $\delta_{\text{H}} = 6,90$ ppm ($d ; j = 9,48$ Hz) correspondant au proton H-6 [Ref]./ au groupe C-H6
- ✓ Un double d'intégration 1H autour $\delta_{\text{H}} = 8,6$ ppm ($d ; J = 9,41$ Hz) attribuable au proton H-11 [Ref].

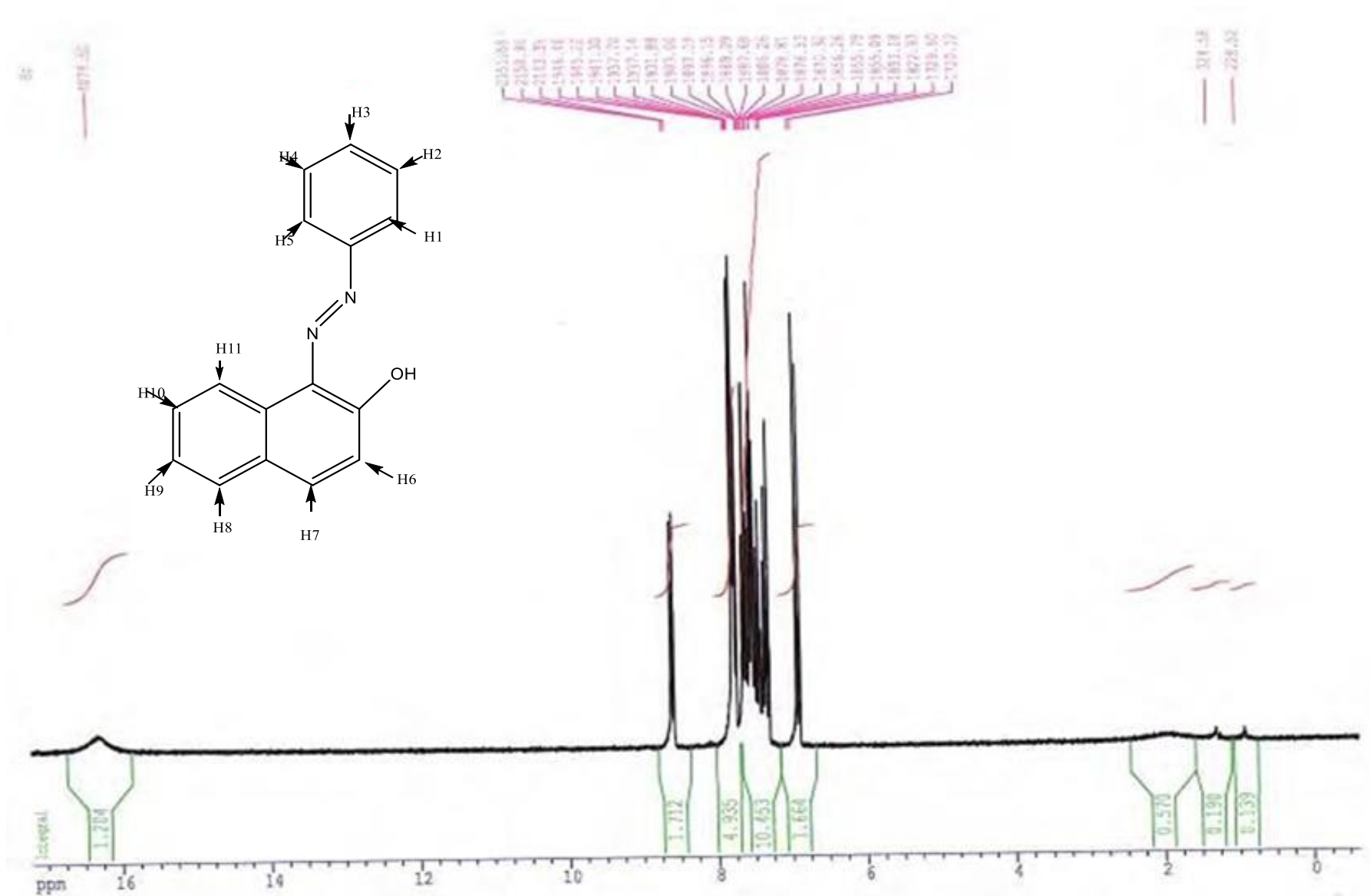


Figure II.7 : spectre RMN ¹H(9,48 MHz, solvant deutéré CDCl₃/Me₂OD) du composé 1-phenylazo-2-naphtol

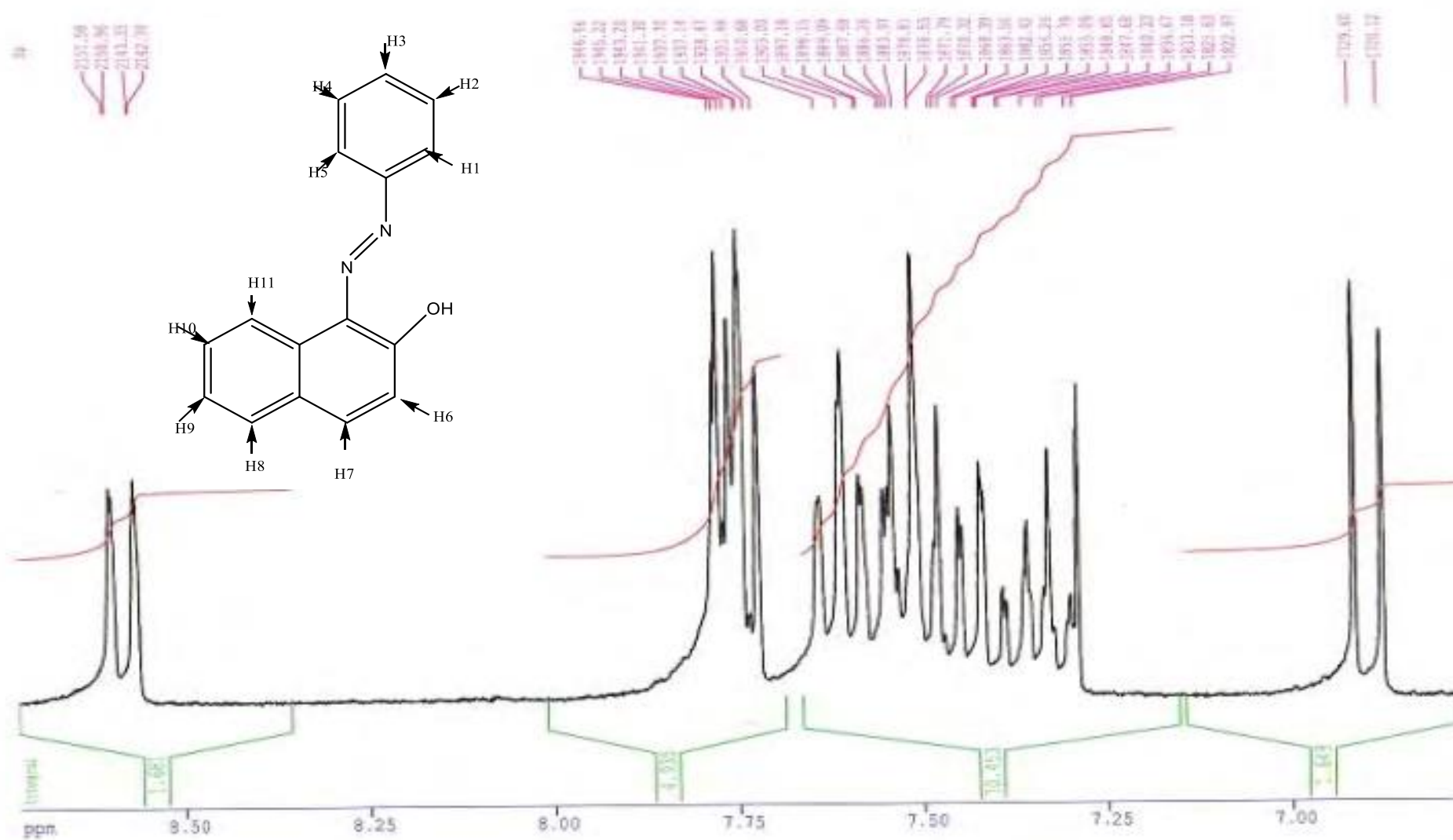


Figure II.8 : spectre RMN ^1H (9,41 MHz, solvant deutéré $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$) du composé 1-phenylazo-2-naphtol(Etalment)

◆ Analyse RMN¹³C

L'examen du spectre relatif à l'expérience RMN¹³C enregistré dans le MeOD (Figure II.9) montre la présence de 16 atomes de carbones. Ce qui confirme qu'il s'agit bien du 1-phenylazo-2-naphtol. l'ensemble des carbones de ce composé sont répartis comme suit. :

Un signal à $\delta_c = 156,2$ ppm caractéristique d'un groupement carbonyle.

Un signal à $\delta_c = 144,5$ ppm caractéristique d'un groupement C-N

Un signal à $\delta_c = 126$ ppm caractéristique d'un groupement C-C-H₁₁

Un signal à $\delta_c = 172$ ppm caractéristique d'un fonction C-OH

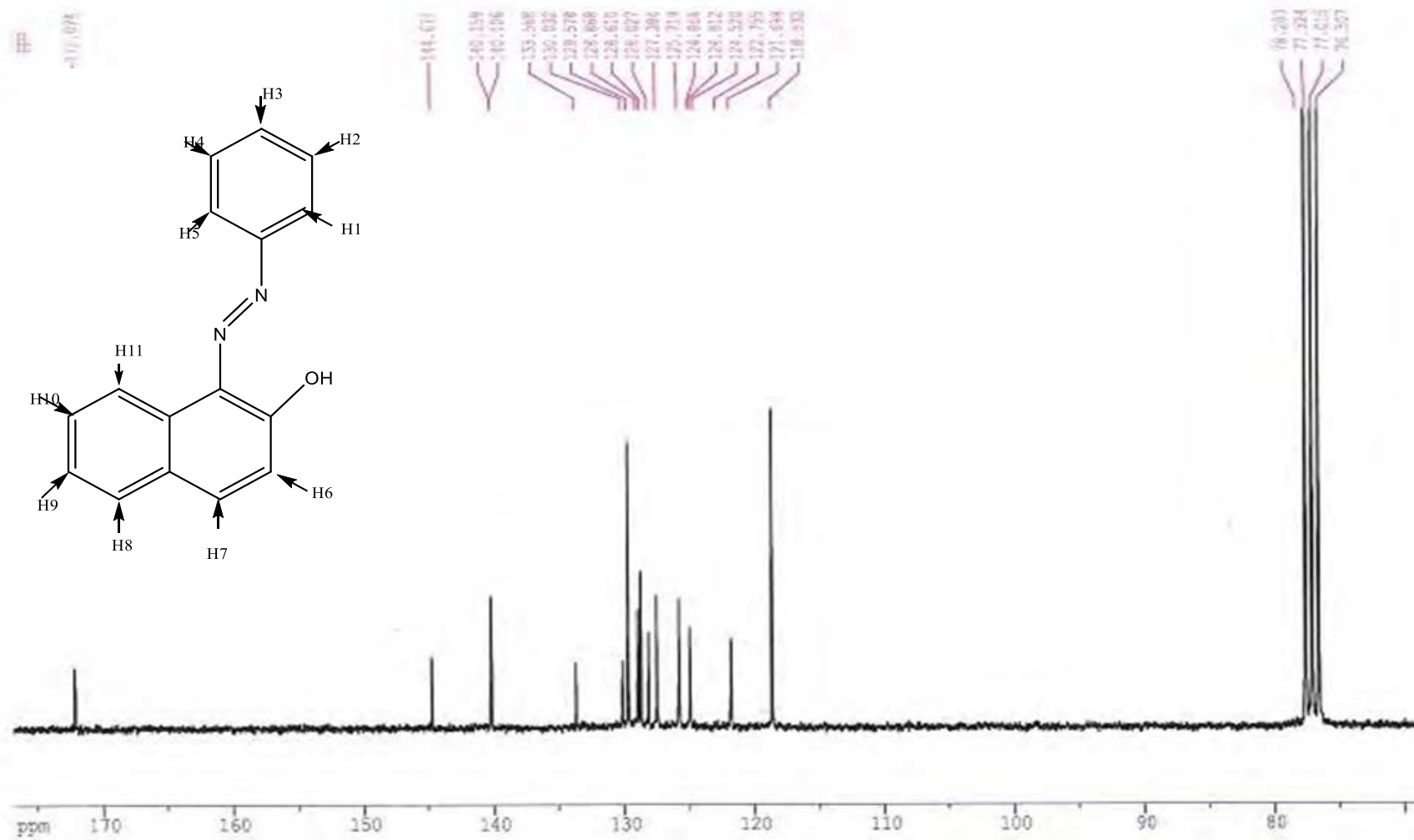


Figure II.9 : spectre RMN ¹³C(.....MHz, solvant deutéré CDCl₃/M_eOD) du composé 1-phenylazo-2-naphtol

Pour le 1-naphtol :

La copulation avec le 1-naphtol donne un mélange de trois colorants, car et en même temps le sel de diazonium se divise en trois partie.

Une partie couplera avec Le 1-naphtol en position 2 , la deuxième en position 3, et la dernière en position 4.

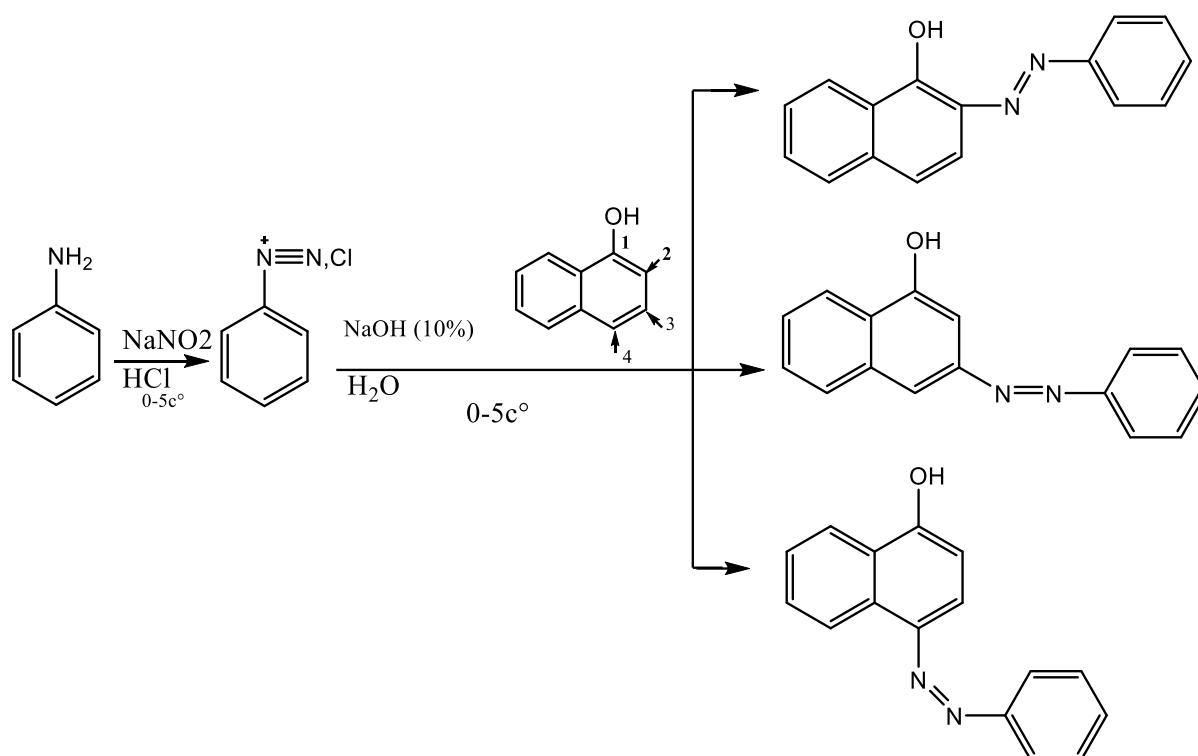


Figure II 10 : Réaction de copulation 1-naphtol

Conclusion :

Les colorants azoïques constituent une famille importante de colorants dont la synthèse a commencé vers 1860 en Allemagne et en Angleterre. Le composé de base est l'aniline ou l'un de ses dérivés. Les deux couleurs azoïques sont préparés en deux étapes à partir de l'aniline et le 1-naphtol ou le 2-naphtol.

Au cours de cette partie expérimentale, nous avons pu synthétiser deux colorants azoïques, avec la création du groupement azo $\text{N}=\text{N}$ à partir de l'aniline et le 2-naphtol pour préparer le 1-phénylazo-2-naphtol avec un rendement de 74,41% d'un part, et à partir de l'aniline et le 1-naphtol d'autre part, mais comme on a obtenu un mélange de 3 isomères, malheureusement, nous n'avons pas pu séparer ce mélange.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ Encyclopédie " Universalis V.12 " CD ROM
- ² K.Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol.5, John Wiley and Sons, 1975
- ³ Encyclopédie " Hachett" CD ROM .
- ⁴ <http://www.dotapea.com/>, excellents site sur les colorants.
- ⁵ M.A. Weaver and L.Shuyleworth, « Dyes and Pigments», **1982**, pp. 81-85
- ⁶ <http://www.dotapea.com/>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures.
- ⁷ M. Capon, C. Valette et V. Courilleau, « Chimie des couleurs et des odeurs », Ed., Cultures et Techniques,.
- ⁸ R. Perrin et J.P. Scharff, « chimie industrielle », **1997**, Masson, Paris.
- ⁹ K. Venkataraman., «The Chemistry of Synthetic Dyes», Vol.I I I. John Xiley and Sons, New York, **1987**.
- ¹⁰ M. Capon, C. Valette et V. Courilleau, « Chimie des couleurs et des odeurs », Ed., Cultures et Techniques
- ¹¹ M. Benathmane, « Mémoire de Magister », **2005**, Université MentouriConstantine.
- ¹² Colour Index, Vol. 4, 3rd Ed., The Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK, **1971**
- ¹³ H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française
- ¹⁴ K. Venkataraman, « The Chemistry of Synthetic Dyes », **1952** et **1971**, Academic
- ¹⁵ Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 » [archive], sur www.chem.qmul.ac.uk.
- ¹⁶ J.-A Ghautier, J.-G. Kiger et F. Pellerin, «Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, **1964**.
- ¹⁷ Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., **1948**, p. 1441.
- ¹⁸ H. BOUGUERIA « Mémoire de Magister », **2007**, Université MentouriConstantine
- ¹⁹ M.L.Josien, N.Fuson, J.M.Lebas and T.M.Gregory, J.Chem.Phys., **1952**, p.331.

- ²⁰ H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française.
- ²¹ M. Ravaille, « Chimie Générale », **1968**, Ed., Baillière, Paris
- ²² G. Socrates, « Infrared characteristic group frequency », **1980**, Ed., Wiley Interscience, P. 17, 73.
- ²³ D.L.Pavia, G.M.Lampan, G.S.kriz, « Introduction to spectroscopy », Third ed.
- ²⁴ M.L. Martin and G.J. Martin, «Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire», 1971, Ed., A. Zoulay, 40.
- ²⁵ M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », **1976**, P.U.F
- ²⁶ P. Grecias, « Chimie Organique : cours et exercices d'application », Technique et documentaire , Lavoisier , p.358 , pp.456-457.
- ²⁷ [OTHMER K.; Encyclopedia of Chemical Technology; Vol.5; John Wiley and Sons; Encyclopédie Encarta; 2005.
- ²⁸ ABRAHART E.N.; Dyes and Their Intermediates; Ed Edward Arnolds; 1987.
- ²⁹ VENKATARAMAM K.; The Chemistry of Synthetic Dyes; Vol.III; John Xiley et Sons ; New York ; 1987
- ³⁰ MILI A. ; mémoire de magister en chimie université Mentouri Constantine 2009.

Conclusion Générale

Ce travail traite les applications des azo-composés, et de leurs dérivés, et comprend deux chapitres essentiels repartis comme suite :

Le premier chapitre " les colorants azoïques " : donne une représentation des différents colorants avec leurs propriétés et leurs utilisations, en précisant la définition de la couleur et s'articule sur le plan expérimental à l'application de la réaction classiques " diazotation et copulation ".

Le deuxième chapitre " synthèse des colorants azotiques " ; présente une série de synthèse de deux colorants azoïques par la diazotation d'une amine primaire aromatique (aniline) suivie par la copulation avec 2- naphthol et le 1- naphthol, la création du groupement azo $N=N$ a été effectuée à partir de l'aniline et le 2-naphthol pour préparer le 1-phénylazo-2-naphthol avec un rendement de 74,41% d'un part, et à partir de l'aniline et le 1-naphthol d'autre part, mais comme on a obtenu un mélange de 3 isomères, malheureusement, nous n'avons pas pu séparer ce mélange.

Les analyses des structures obtenues a été réalisées par les diverses techniques spectrométriques usuelles IR, RMNH1 et RMNC13

RÉSUMÉ

Ce travail présente une synthèse des azo-composés, et de leurs dérivés, et comprend deux chapitres essentiels repartis comme suite :

Le premier chapitre " les colorants azoïques " : donne une représentation des différents colorants avec leurs propriétés et leurs utilisations, en précisant la définition de la couleur et s'articule sur le plan expérimental à l'application de la réaction classiques " diazotation et copulation ".

Le deuxième chapitre " synthèse des colorants azoïques"; présente une série de synthèse de quelques colorants azoïques par la diazotation d'une amine primaire aromatique (aniline) suivie par la copulation avec 2-naphtol et le 1-naphtol.

Les analyses des structures obtenues a été réalisées par les diverses techniques spectrométriques usuelles IR, RMN¹H et RMN¹³C et spectroscopie infrarouge.

ABSTRACT

This work treats the synthesis of the azo-compounds, and of their derivatives, and understands two essential chapters left like continuation:

The first chapter " azo-composed ": one starts with a representation of the different dyes with their properties and uses, consistent by a definition of the color until oneself arrives to study the way classics" dizotation and copulation" to prepare a stain azoïque.

The second chapter " synthesis of azoic dyes "; it is the experimental part, one presents a set of synthesis of the few azo-dyes by the diazotation of an amino primary aromatic (anilin) followed by the copulation with 2-naphtol and the 1-naphtol, the gotten products onesummer used like substrata of departures for the survey chromatography.

So the analyses of the final structures make by the various spectrometric methods IR, RMN¹H , RMN¹³C and infrared spectroscopy .

ملخص

يتناول هذا العمل توليفات مركبات الأزو ومشتقاتها، ويتضمن فصلين أساسيين موزعين على النحو التالي:

الفصل الأول "أصباغ الأزو: يعطي تمثيلاً للأصباغ المختلفة بخصائصها واستخداماتها ، ويحدد تعريف اللون ويعبر تجريبياً مع تطبيق التفاعل الكلاسيكي "التنقيط والجماع".

الفصل الثاني "التوليف للأصباغ ". يقدم سلسلة من توليف بعض أصباغ الأزو عن طريق ديازة أمين عطري أولي متبوعاً بالاقتران مع 2-نافثول و 1-نافثول ، تم استخدام المنتجات التي

تم إجراء تحليلات الهياكل التي تم

الحصول عليها بواسطة تقنيات قياس

الطيف المعتادة المختلفة IR و NMR¹H و NMR¹³C والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.