

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 :

- Benabdi Meriem
- Boumali Zina

Thème

**Synthèse et étude structurale d'organo-chélates
tinctoriaux**

Soutenu le : 02/07/2023

Devant le jury composé de :

Dr. H. Bouhali	MCB	Univ. de skikda	Présidente
Mr. M ^{ed} . A. Benaouida	MCB	Univ. de skikda	Rapporteur
Dr. S. Ouilia	MCB	Univ. de skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2022/2023.



Dédicace

*Je remercie Dieu qui ma donner la chance, le pouvoir et la patience de
continuer mes études,*

Je dédie ce travail à :

*La source d'amour, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ma
mère **Rabia**,*

*Mon support dans ma vie, celui qui s'est sacrifiée pour me voir réussir et
ma dirigé vers la gloire, mon père **Kamel**,*

*Mes dédicaces s'adressent également à ma chère sœur **Wissem** et mon
frère **Ilyes**,*

*Mes chers neveux **Israa** et **Anas**,*

*Mes chers amis **Rim** et **Lamia**,*

*A mon binôme "**Zina**" qui m'a accompagné tout au long de ce travail,*

*A mes collègues de la spécialité chimie des matériaux promotion
2022/2023*

MERIEM



Dédicace

Au nom de dieu le tout puissant et le très miséricordieux par la grâce du
quel

J'ai pu réaliser ce travail que je dédie à :

Ceux qui ont tout sacrifié pour moi

*Mes chers parents "**Hadjira**" et "**Hamou**" pour qui j'exprime
ma sincère reconnaissance pour leur soutien moral, et leur encouragement
tout au long de mes études même dans les moments difficiles, ils ont
toujours été présent lorsque j'avais besoin d'eux, que dieu les protèges .*

*Ma source de bonheur ma sœur **Soumia**,*

*Mes chers frères **Mohamed Lamine, Hocine, Abdelali, Adem**,*

*Mon cher neveu **Arslan**,*

*Mon fiancé **Abdelkader**,*

*A mon binôme "**Meriem**" qui m'a accompagné tout au long de ce travail,*

A mes collègues de la spécialité chimie des matériaux promotion

2022/2023.

ZINA

Remerciement

Tous d'abord nous remercions ALLAH pour nous avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.

*Nous tenons à remercier vivement Monsieur **Dr. MOHAMED AMINE BENAOUIDA**, Maître de Conférences à l'Université 20 Aout 1955 de Skikda, qui a accepté de nous encadrer dans ce travail passionnant et intéressant et à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils dont il nous a fait part au cours de la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions sincèrement **Dr. H. BOUHALI**, maître de Conférences à l'Université 20 Aout 1955 de Skikda, qui nous ont fait l'honneur ce jury et qu'il trouve ici l'expression de nos profonde reconnaissance.*

*Nous tenons à remercier Madame **Dr. S. OULIA**, maître de Conférences à l'Université 20 Aout 1955 de Skikda, d'avoir accepté d'être membre de jury et de 'avoir fait honneur d'examiner nos travail.*

*Nos prochains remerciements s'adressent à toutes les personnes des services communs de la faculté des sciences de l'Université 20 Aout 1955 de Skikda, qui sont intervenues de près comme de loin, dans la réussite de ce travail. Nous pensons notamment au service du département de chimie et spécialement le chef de département de chimie madame **N. BENACHOUR** et madame **C. BEN HAMIDECHE**, chef de parcours sans oublier tout le personnel de la scolarité.*

*Nous adressons nos remerciements, aux membres de laboratoire : **NORA** et **SAMIRA** les ingénieurs des laboratoires des sciences de la matière. Pour leurs aides très précieuse.*

*Nous remercions l'équipe de l'Unité de recherche de chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (**URCHEMS**) de l'Université frères Mentouri Constantine 1. Nous remercions également le Professeur **H. MERAZIG**, directeur de l'Unité de Recherche CHEMS. Mes prochains remerciements s'adressent à l'ensemble des enseignants ayant contribué à ma formation durant notre cycle d'étude.*

Enfin un grand merci à nos parents pour leurs soutiens et les encouragements qu'ils nous ont apportés.

TABLE DE MATIÈRE

Table des matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
CHAPITRE 1	
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :	
<i>Généralités sur les colorants et leurs complexes</i>	
Partie 1 : Généralités sur les colorants	
1. Historique sur les colorants	4
2. Définition	4
3. Classification des colorants	5
4. Les colorants azoïques	5
4. 1 Généralité	5
4. 2 Préparation des colorants azoïques	6
4. 2. 1 Diazotation	6
4. 2. 2 Copulation	7
4. 3 Propriétés des composés azoïques	8
4. 3. 1 Propriété physico –chimique	8
4. 3. 2 Structures et réactivité des azoïques	9
5. L'application industrielle	10
6. Les colorants azoïques métallifères	11
6. 1 Généralités	11
6. 2 Caractéristique chimique	11
6. 3 Applicabilités	11
Partie 2 : Composés de coordination	
7. Généralités sur les complexes	13
7. 1 Définition d'un complexe	13

7. 2 Classifications des complexes	13
7. 2. 1 Complexes simples	13
7. 2. 2 Complexes mixtes	13
7. 2. 3 Complexes mononucléaires	14
7. 2. 4 Complexes polynucléaires	14
8. Les métaux de transition	14
8. 1 Définition	14
8. 1. 1 Le cuivre	14
8. 1. 2 Le cobalt	15
8. 1. 3 Le nickel	15
8. 2 Caractéristiques des métaux	15
9. Les ligands	16
9. 1 Types des ligands	16
9. 1. 1 Ligands type X (Radicalaire)	16
9. 1. 2 Ligands type L	17
9. 2 Les ligands chélatants	17
9. 2. 1 Ligands monodentates	17
9. 2. 2 ligands polydentates	17
10. Les différentes géométries des complexes	17
10.1 Complexe de coordinence 01	18
10. 2 Complexe de coordinence 02	18
10 .3 Complexe de coordinence 03	18
10. 4 Complexe de coordinence 04	19
10. 5 Complexe de coordinence 05	20
10. 6 Complexe de coordinence 06	20
11. Application des complexes organométalliques	21
11.1 Les complexes métalliques en catalyse	21
11. 2 Les complexes en chimie des solutions	21

11. 3 En médecine	21
Références bibliographiques	22
CHAPITRE 2 : Etude expérimentale	
« SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE ET RÉSOLUTION STRUCTURALE D'AZO- COMPLEXES »	
1. Introduction	26
2. Synthèse d'un colorant azoïque	26
2. 1 Protocole expérimental utilisé	26
2. 1. 1 Diazotation	26
2. 1. 2 Copulation	26
3. Synthèse des complexes par voie solvothermale	27
4. Etude préliminaire par diffraction des RX sur Monocristal	28
4. 1 Diffraction des rayons X (DRX)	28
4. 2 Appareillage	28
5. Interprétation et discussion des spectres	30
5. 1 L'analyse spectroscopie UV-visible	30
5. 1. 1 Pour Colorant Colazo 2	30
5. 1. 2 Pour Complexe bis [1-(o-tolydiazényl) naptalèn-2-ol] de nickel Ni	31
5. 2 Analyse spectroscopie IR	32
6. Etude structurale du complexe bis[1-(o-tolydiazényl) naphthalèn-2-ol] nickel (II)	34
6. 1 Enregistrement des intensités	34
6. 2 Résolution et affinement de la structure	36
6. 3 Description de la structure	36

6. 4 Unité asymétrique	37
6. 5 Environnement de l'atome de nickel	37
7. Etude des interactions intermoléculaires (C-H... π et liaisons hydrogène)	40
7. 1 Etude des liaisons hydrogène	40
7.2 Etude des Interactions C-H... π	41
7. 3 Les interaction C-H... π intermoléculaire	42
Références bibliographiques	44
Conclusion générale	45
Annexe	
Résumé	

LISTE DES FIGURES

&

LISTE DES TABLEAUX

Liste des figures :

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Partie 1 : GÉNÉRALITÉ SUR LES COLORANTS	
Figure 1 : Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères	12
Figure 2 : Structures moléculaires de colorant à complexes métallifères	12
Partie 2 : Composés de coordination	
Figure 3 : Ligand de type X	16
Figure 4 : Ligand de type L	17
Figure 5 : Le complexe de coordinence 1	18
Figure 6 : Exemples complexes de coordinence	18
Figure 7: Géométrie complexe coordinence 3	19
Figure 8 : composé de coordinence 4	19
Figure 9 : composé de coordinence 05	20
Figure 10 : composé de coordinence six-octaèdre	20
CHAPITRE 2 : Etude expérimentale	
« SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE ET ÉTUDE STRUCTURALE D'AZO- COMPLEXE »	
Figure 1 : Synthèse du complexe	28
Figure 2 : Diffractomètre automatique à quatre cercles Bruker APEX II de l'unité de recherche CHEMS de l'université Mentouri Constantine 1	29
Figure 3 : Vue de l'ensemble du diffractomètre Bruker Apex II	30
Figure 4 : Spectre UV-Visible du Colazo 2	31
Figure 5 : Spectre UV-Visible du complexe Bis [1-(o-tolydiazenyl) naphtalèn-2-ol] Nickel (II)	32

Figure 6 : Spectre IR du colorant synthétisé Colazo 2	33
Figure 7 : Représentation du complexe Bis[1-(o- tolyldiazényl) naphtalèn-2-ol] Nickel(II)	37
Figure 8 : Environnement du nickel (II) : angles et distances de liaisons	38
Figure 9 : Planéité parfaite de la sphère de coordination plan carré	38
Figure 10 : L'écart entre les cycles du ligand	39
Figure 11 : Liaisons hydrogène intramoléculaire dans le complexe	41
Figure 12 : Interaction C-H- π intramoléculaire dans le complexe [(C ₁₇ H ₁₃ N ₂ O) ₂ Ni]	42
Figure 13 : Interaction C-H... π intermoléculaire dans le complexe [(C ₁₇ H ₁₃ N ₂ O) ₂ Ni]	43

Liste des tableaux

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Partie 1 : GÉNÉRALITÉ SUR LES COLORANTS	
Tableau 1 : Classification des colorants	5
CHAPITRE 2 : Etude expérimentale « SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE ET RÉSOLUTION STRUCTURALE D'AZO- COMPLEXES	
Tableau 1 : Les colorants synthétisé	27
Tableau 2 : Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels du Colazo 2 et du complexe Ni-L ₂	34
Tableau 3 : Données cristallographiques	35
Tableau 4 : Condition d'enregistrement	35
Tableau 5 : Les résultats des affinements	36
Tableau 6 : Principaux liaisons (Å) et angles (°) autour du Nickel dans le complexe	39
Tableau 7 : Liaisons hydrogène intramoléculaire	40
Tableau 8 : Liaisons C-H... π intermoléculaire	43

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, les colorants synthétiques sont de plus en plus importants en raison de leur facilité de production, de leur production rapide et de leur grande variété de couleurs.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques sont les plus largement utilisés (60 à 70 %). Qui sont employé pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères.

On nomme « azoïques » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N = N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N = N-$). [1]

Les complexes organométalliques et les complexes de coordination sont utilisés dans plusieurs domaines d'application et de ce fait, un grand nombre de recherches ont été consacrées à l'étude de ces composés. [2]

La chimie organométallique a réalisé une grande avancée, après la découverte du ferrocène où les chimistes organométalliques ont permis l'élimination de la barrière existante entre la chimie organique et la chimie inorganique en traitant tous les composés inorganiques et organiques à un niveau moléculaire. [3]

Ce mémoire de master "Synthèse et étude structurale organo-chélates tinctoriaux" est une étude sur les colorants azoïques, et expose la méthode de synthèse et la caractérisation des complexes Ni (II) préparés à partir de ligands azoïques synthétiques, comprenant deux chapitres principaux, comme suit :

Le premier chapitre est divisé en deux parties et ne présente pas les résultats de cette étude ; il relie plutôt le sujet aux connaissances actuelles et introduit plusieurs concepts importants afin de bien comprendre le reste de la mémoire.

La première partie donne un aperçu des colorants, en particulier des colorants azoïques, des voies de synthèse importantes, des propriétés physiques et chimiques et de leurs applications. Nous concluons avec les colorants métallifères et leurs propriétés et applications.

La deuxième partie présente des informations générales sur les composés de coordination, les ligands et les métaux de transition, ainsi que diverses géométries et applications de complexes.

Le chapitre 2, basé sur la synthèse de complexes bis-[1-(o-tolyldiazényl) naphthalèn-2-ol] Ni (II) à partir de ligands azoïques synthétiques, a ensuite été caractérisé par des méthodes spectroscopiques

Introduction générale

couramment utilisées : UV-Vis, IR, et la structure du composé résultant a été étudiée par diffraction des rayons X.

Enfin, une conclusion générale souligne les principaux résultats.

Introduction générale

Références bibliographiques:

- [1] H.B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Rev. Sci. L'eau*. 24 (2011) 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- [2] M. Schlosser, ed., *Organometallics in Synthesis: A Manual*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1994. <https://doi.org/10.1002/9781118750407>.
- [3] Mokhtari Rosa, Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, mémoire de magister en chimie de l'environnement, université mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2012.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : GÉNÉRALITÉS SUR LES COLOROANTS ET LEUR COMPLEXES

PARTIE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS

Partie 1 : Généralités sur les colorants

1. Historique sur les colorants

Avant le milieu du XIXe siècle, pratiquement tous les colorants provenaient d'animaux, végétaux ou minéraux et devaient fréquemment être expédiés des distances considérables et étaient soumis aux aléas de la nature. [1]

Le grand changement des colorants est venu suite à la découverte de la Mauvéine par William Henry Perkin, en 1856, alors qu'il tentait de trouver une voie pour synthétiser la Quinine, un médicament utilisé pour guérir le paludisme, fléau de nombreux pays tropicaux. Bien que la Mauvéine ne maintien pas un produit commercial pendant quelques années, il a conduit au développement d'un énorme nouvel industrie, surtout en Europe, une domination qui a duré jusqu'à presque la fin du 20ème siècle.[2]

De nos jours, les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale des colorants synthétiques organiques est estimée à 700 000 tonnes. [3]

2. Définition

Les colorants sont des composés organiques d'un assemblage de trois groupes essentiels dans leurs molécules : le chromophore, l'auxochrome et la matrice. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corp, ou par transmission ou diffusion.[4]

La théorie chromophore et auxochrome est proposée comme une méthode simple pour expliquer l'origine de la couleur dans les molécules du colorant, bien qu'il manque de justification théorique rigoureuse. Les plus importants chromophores, sont définis, sont le carbonyle (C=O), diazoïque (-N=N-) azométhine (-CH=N) et nitro (NO_2). D'autres groupes augmentent l'intensité du colorant et déplacent l'absorption vers des longueurs d'onde de lumière plus longues, y compris les groupes hydroxyle (OH) et amino (NR_2).[5]

3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur structure chimique et de leurs domaines d'application. La classification chimique et la classification tinctoriale sont les deux catégories que nous distinguons. Cependant, en raison de la complexité de la nomenclature de la structure chimique. La catégorisation chimique est basée sur la nature du regroupement des chromophores et de la tinctoriale sur la caractéristique des regroupements auxochrome ou même sur les domaines d'application.[6][7]

Le tableau 01 regroupe les deux classifications.

Tableau 1 : Classification des colorants

Classification chimiques	Classification tinctoriale
Colorants azoïques	Colorants acides ou anioniques
Colorants anthraquinoniques	Colorants basiques ou cationiques
Colorants indigoïdes	Colorants développés ou azoïques insolubles
Colorants xanthènes	Colorants de cuve
Colorants phtalocyanines	Colorants réactifs
Colorants nitrés et nitrosés	Colorants directs
	Colorants à mordants
	Colorants dispersés

4. Les colorants azoïques

4.1 Généralité

Les colorants azoïques ont été une étape importante dans le développement de l'industrie chimique, car ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [8]. Ils sont les plus utilisés et représentent plus de 60% du total des colorants. Ces structures caractérisées par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) est associé à deux groupes, dont au moins un, mais plus souvent, les deux sont aromatiques [9]. Le groupe azo peut contenir des diazoïques ou tri-azoïques et plus généralement polyazoïques [10]. Ces composés organiques toxiques (cancérogènes), réfractaires et très résistants à la biodégradation naturelle.[11]

Partie 1 : Généralités sur les colorants

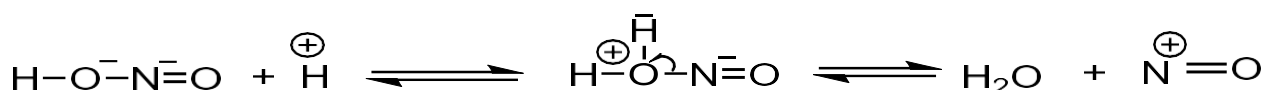
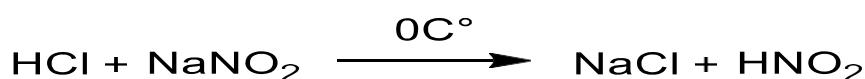
On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teintures et sont évacuées sans traitements préalables dans les effluents.[12]

4. 2 Préparation d'un colorant azoïque

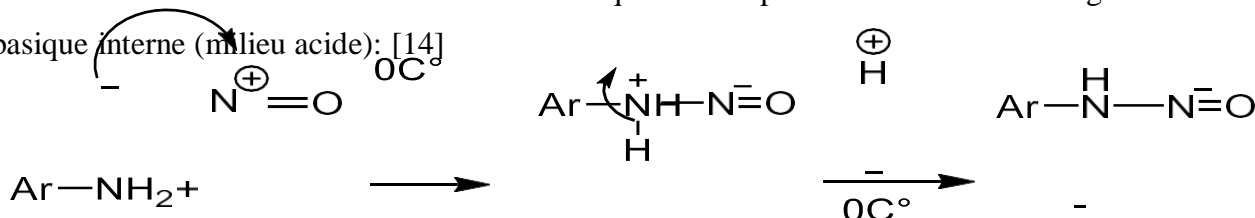
Les systèmes aromatiques de ces colorants sont liés par des chromophores -N=N- appelés groupes azoïques, c'est la famille la plus importante en termes de diversité d'applications et de structures étudiées. La méthode la plus courante pour la préparation du colorant azoïque implique la diazotation d'amine aromatique primaire suivie d'une réaction de couplage avec des amines aromatiques ou des phénols. Les colorants azoïques sont une classe des composés sur les quels nos travaux se concentrent. [13]

4. 2. 1 Diazotation

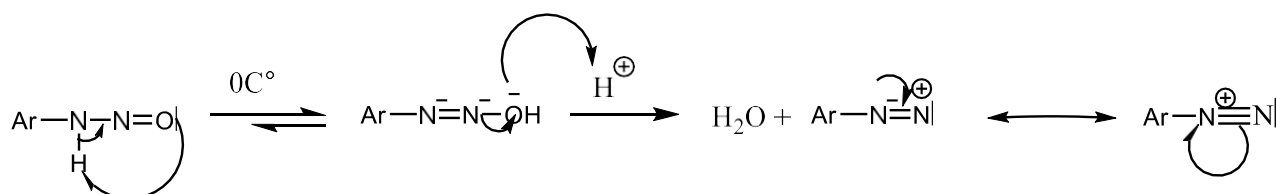
L'action de l'acide chlorhydrique concentré HCl sur le nitrite de sodium NaNO₂. Produit l'acide nitreux HNO₂ qui génère l'ion nitrosonium (NO⁺) selon le schéma suivant :



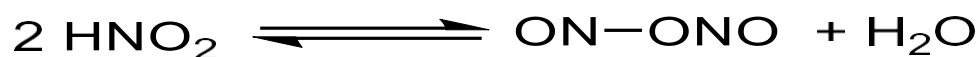
Les cations diazonium sont obtenus en raison de l'attaque électrophile du NO⁺ sur les amines aromatiques primaires conduisant initialement aux Nitrosamines qui conduisent ensuite éventuellement au cations diazonium aromatiques correspondants via un réarrangement acido-basique interne (milieu acide): [14]



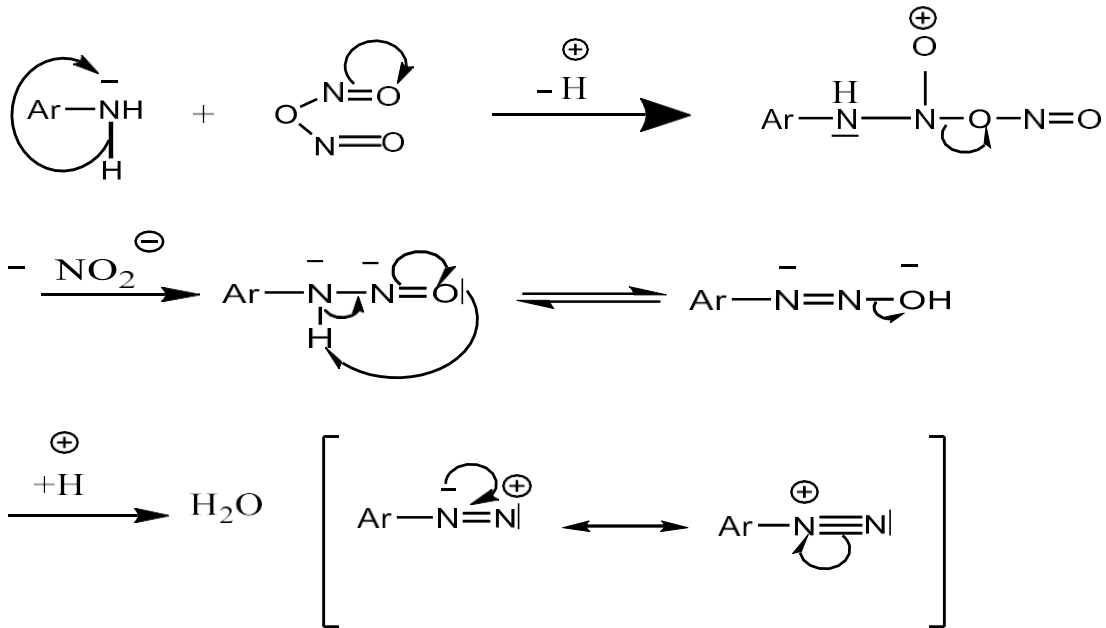
Une tautomérie se produit alors par réarrangement interne acido-basique :



On milieu faiblement acide, on obtient le véritable agent nitroso N₂O₃ (sous forme anhydride) selon la réaction :



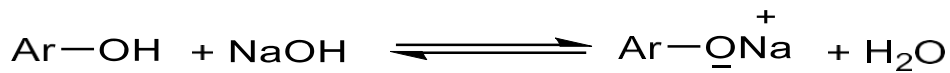
Partie 1 : Généralités sur les colorants



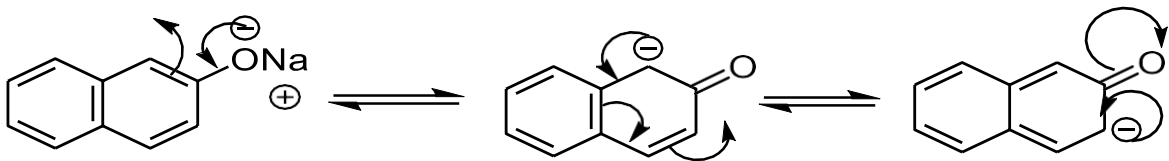
La réaction a lieu dans une plage de température de 0 à 5°C (bain de glace).

4. 2. 2 Copulation

Le couplage du sel diazonium obtenu avec le dérivé naphthol est réalisé en milieu basique. L'hydroxyde de sodium NaOH peut convertir les dérivés du naphthol en naphtoate de sodium :



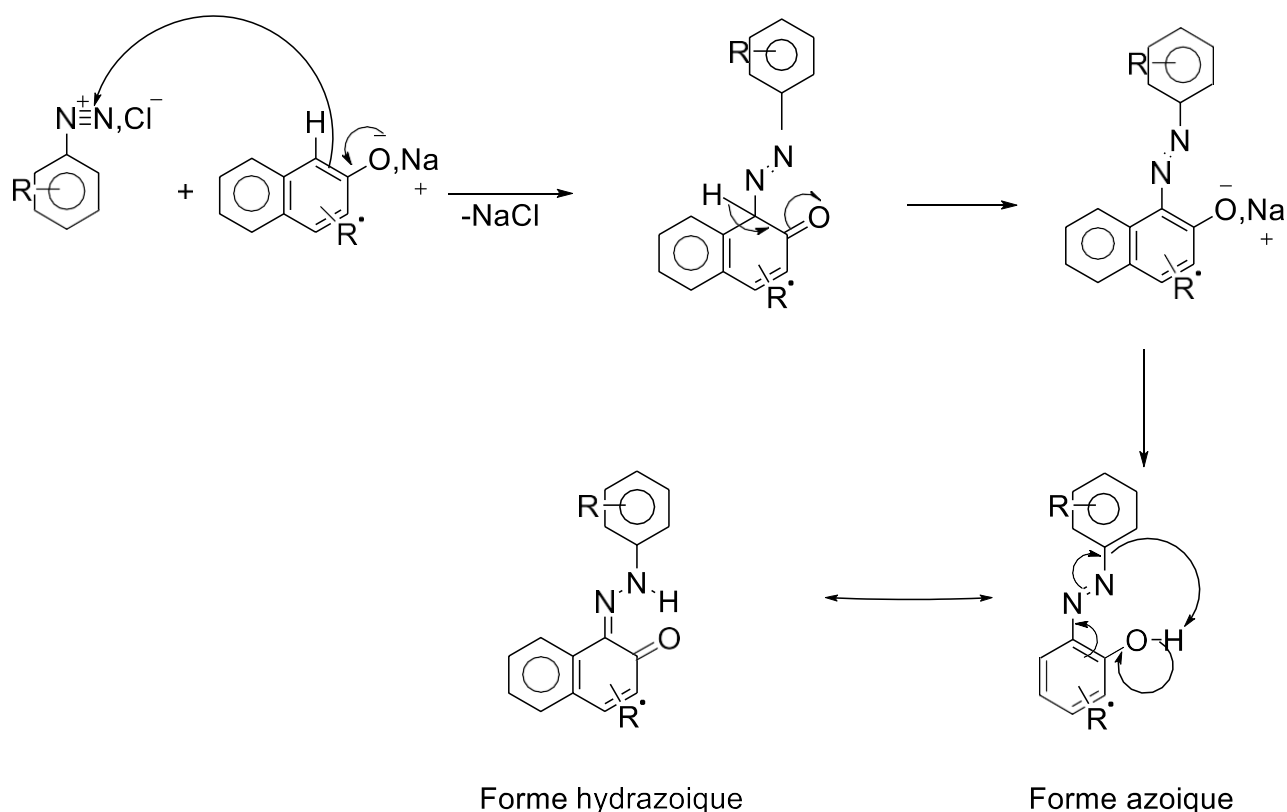
En effet, l'ion obtenu donne par résonance, naissance à des hybrides réactifs en géant sur le cycle aromatique des centres nucléophiles plus actifs en position ortho. [15]



La copulation a été réalisée sur le β -Naphthol.

Le schéma réactionnel général de la synthèse est :

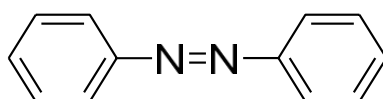
Partie 1 : Généralités sur les colorants



4. 3 Propriété des composés azoïques

4. 3. 1 Propriété physico –chimique

Les colorants azoïques sont des composés dans lesquels la fonction azo (-N=N-) est liée à deux groupes alkyle ou aryle identiques ou différents (symétriques et asymétriques). Ces structures reposent généralement sur le squelette des structures azoïques (azobenzènes): systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par des chromophores azoïques(-N=N-). [16]



Azobenzène

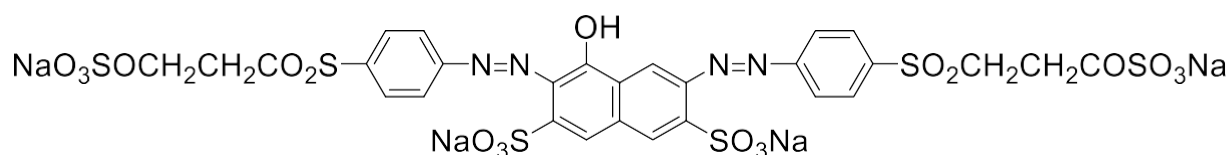
L'introduction d'un groupe azoïque entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers des longueurs d'onde plus longues, ce qui entraîne une couleur (effet de décalage vers le rouge). L'azo le plus simple ; l'azobenzène est jaune orangé.

L'introduction de groupements amine ou phénoliques a également un effet rougissant, ainsi que la multiplication des groupements azoïques (colorants diazoïques), de sorte que la quasi-totalité

Partie 1 : Généralités sur les colorants

des nuances spectrales peut être acquise par la présence de substituants (nitrés ou halogénés) du cycle électronique dans les accepteurs sur le cycle aromatique et sur le deuxième cycle ajoutent au phénomène de résonance. Ainsi, nous pouvons intervenir sur la couleur et la qualité de la teinture.

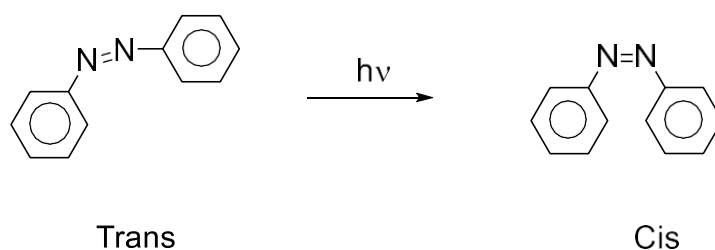
En général, plus un système moléculaire est conjugué plus la longueur d'onde qu'il absorbe est grande. Cependant, la complexité moléculaire réduit la viabilité de la nuance.



Les substituants sur le cycle aromatique affectent l'attaque des radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (effets d'induction $-I$ et mésomorphe $+M$) interagissent sur les cycles aromatiques via des électrons délocalisés du cycle et le noyau phényle est riche en électrons et favorise l'attaque électrophile. [17]

4. 3. 2 Structure et réactivité des azoïques

L'azobenzène possède deux formes isomères *trans* et *cis* cette dernière forme instable s'obtient à partir de la forme *trans* par photo-isomérisation.



Dans l'isomère *trans*, la forme de la molécule est très dépliée tandis que dans l'isomère *cis* elle est bien repliée sur elle-même, il en résulte que l'intensité d'absorption électronique qui est très sensible aux dimensions du système conjugué varie pondéralement quand on passe d'une forme à l'autre. [18]

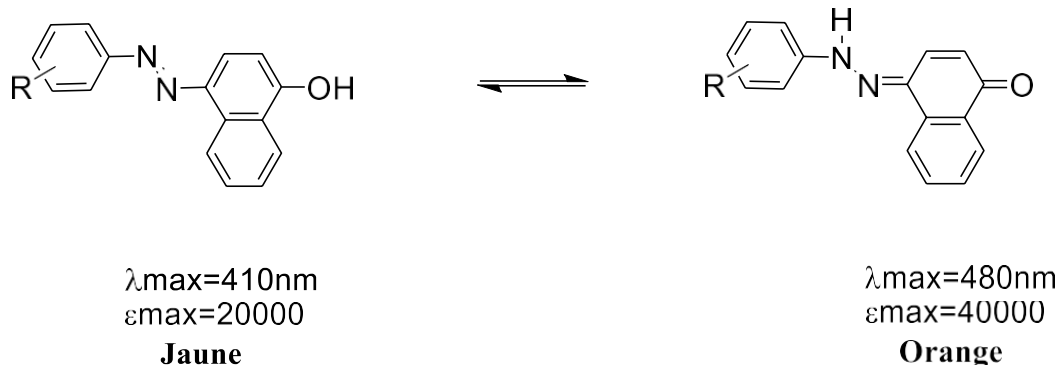
La tautomérie :

La tautomérie est caractéristique des composés ayant un groupe $-OH$ en position ortho ou para par rapport au groupe azo $-N=N-$. L'hydrogène du groupe hydroxyle se déplace sur l'un des atomes d'azote et, par conséquent, il peut également avoir la perte de l'arôme. [19]

Partie 1 : Généralités sur les colorants

Les colorants azoïques peuvent théoriquement subir le phénomène de tautomérisation de type :

- Azo/ hydrazone pour des structures hydroxyazo.[20]



5. L'application industrielle

Notre environnement est déjà indissociable des matières colorantes, et leur industrie constitue un marché économique considérable peuvent être colorés.

Les colorants sont destinés à améliorer l'aspect des produits mis sur le marché, ils ont diverses applications et nous pouvons citer la coloration dans d'autres :

- Industrie textile : les colorants sont utilisés pour teindre les fibres textiles et les vêtements, afin de leur donner une couleur spécifique et résistante au lavage. [21]
- Industrie alimentaire : les colorants sont utilisés pour donner une couleur spécifique aux aliments, pour rendre les produits plus attractifs et pour différencier les saveurs. [22]
- Industrie plastique : les colorants sont utilisés pour colorer les matières plastiques dans la fabrication des produits. [23]
- Industrie cosmétique : les colorants sont utilisés pour donner une couleur aux cosmétiques tels que les rouges à lèvres. [24]
- Industrie pharmaceutique : les colorants sont utilisés pour donner une couleur ou une apparence spécifique aux médicaments ce qui facilite leur identification et leur prise. [25]

6. Les colorants azoïques métallifères

6.1 Généralités

Récemment, les colorants métallifères ont également attiré l'attention en raison de leur intéressante électronique et les caractéristiques géométriques liées à leur application pour le stockage de mémoire moléculaire, les propriétés optiques non-linéaires, et les systèmes d'impression. La variété des couleurs créées par le métal des complexes est grande et plusieurs ions métalliques sont couramment utilisés comprenant le cobalt, cuivre, les ions de chrome et de nickel.

Les composés azoïques chélates de métal ont également été développés en vue de leur excellence en matière de sensibilité et de stabilité en tant qu'enregistrement optique du médium. Les chélates sont une classe très importante de composés qui attirent l'attention dans la recherche scientifique. Il est très coloré et a été utilisé comme colorants et pigments depuis longtemps. En outre, ils ont été largement étudiés en raison de leur excellente thermique et optique. Propriétés dans des applications telles que la toner, l'impression au jet d'encre et la peinture soluble dans des huiles légères. [26]

6.2 Caractéristique chimique [13]

Les colorants métallifères se divisent globalement en deux classes : les complexes métallifères dans lesquels une molécule de colorant est associée à un atome de métal, et les complexes métallifères dans lesquels un atome de métal est associé à deux molécules de colorants. La molécule de colorant est généralement une structure mono-azoïque contenant des groupes supplémentaires tels qu'hydroxyle, carboxyle ou groupes aminés qui ont la capacité de former des complexes forts avec des ions métalliques, généralement de chrome, cobalt, nickel et cuivre.

Les colorants métallifères ne s'appliquent pas de la même manière. Ils se rattachent à plusieurs classes de colorants (c'est-à-dire qu'on peut les trouver par exemple, parmi les colorants acides, directs et réactifs).

6.3 Applicabilités

Les colorants complexes métalliques sont utilisés comme teinture a bois, laine, polyamide, cuir, etc., ils sont essentiellement à base de Cu, Cr, Co, Ni.

Partie 1 : Généralités sur les colorants

Les colorants métallifères (également appelés pré-métallisés) ont une grande affinité pour les fibres protéiniques.

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants à base de chrome ou de colorants à complexes métallifères (Figure 1) et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères (Figure 2) qui conviennent également pour les fibres polyamides.

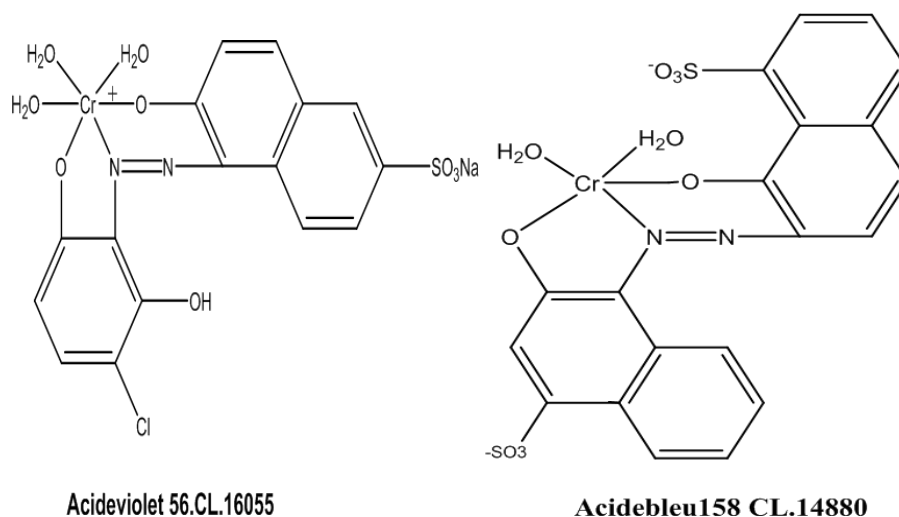


Figure 1 : Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères.

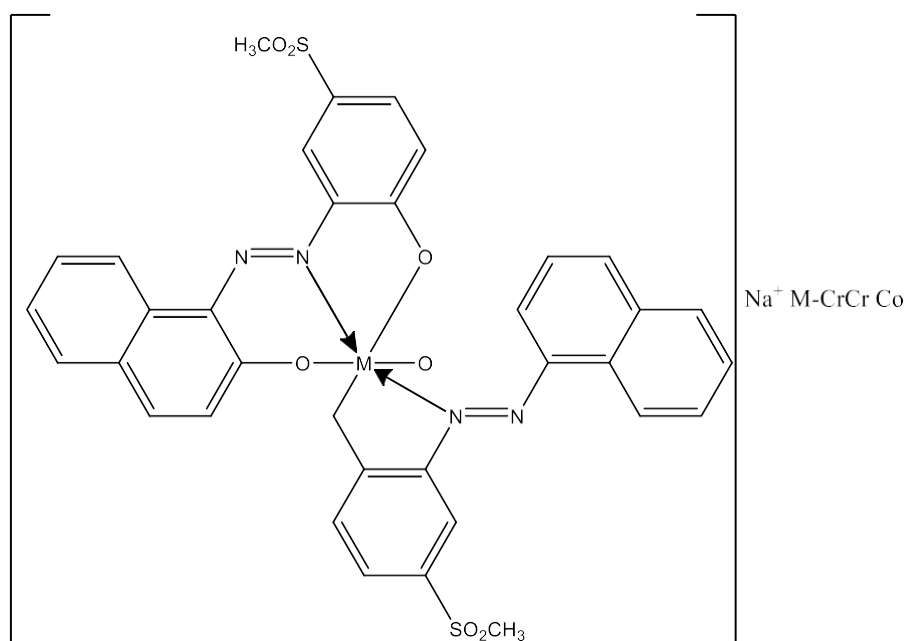


Figure 2 : Structures moléculaires de colorant à complexes métallifères.

PARTIE 2 : COMPOSÉS DE COORDINATION

7. Généralités sur les complexes

Les complexes de coordination constituent le groupe le plus nombreux et le plus varié des composés inorganiques ainsi que de nombreux composés organométalliques qui établissent un lien entre la chimie minérale et la chimie organique. [27]

Pour une meilleure approche de la chimie des complexes, il est nécessaire de faire appel à leurs notions élémentaires qui sont étudiées en chimie de coordination [28]. Cette dernière a été fondée par le chimiste alsacien Alfred Werner (1866 - 1919, prix Nobel en 1913). [29]

7.1 Définition d'un complexe

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associées à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires. [30]

7.2 Classifications des complexes

On peut classer les complexes selon la nature du ligand ou le nombre d'ions métalliques qu'ils :

7.2.1 Complexes simples

Ce sont ceux dans lesquels, chaque coordinaat n'est lié à l'ion central que par une liaison de coordinance. La géométrie est essentiellement fixée par la nature de l'ion central.

7.2.2 Complexes mixtes

Lorsqu'on fixe sur le même ion métallique plusieurs coordinaats de nature différente, on obtient un complexe mixte (appelé complexe mixte ternaire s'il possède seulement deux types de coordinaats différents (A et B)). Les études effectuées sur ces espèces ont démontré la stabilité des complexes mixtes par rapport aux complexes simples binaires.

Partie 2 : Composés de Coordination

7. 2. 3 Complexes mononucléaires

Il s'agit des complexes contenant un seul ion métallique central, si ces complexes comportent un seul coordinaat, on obtient des complexes simples binaires.

7. 2. 4 Complexes polynucléaires

Ces composés peuvent contenir deux ou plusieurs ions centraux, comme $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Il peut y avoir une ou des liaison(s) métal-métal ou un pontage des ions métalliques par les coordinats. Ces deux derniers types prennent en considération le nombre de centres métalliques. [31]

8. Les métaux de transition

8. 1 Définition

Les éléments ou métaux de transition forment le bloc *d* du tableau de Mendeleïev. Leur configuration électronique est caractéristique : ils possèdent en général 2 électrons *s* dans la couche externe et un nombre croissant d'électrons dans une sous-couche *d* interne.

En toute rigueur, le terme élément de transition devrait être réservé aux éléments dont les atomes possèdent une sous-couche incomplètement occupée par des électrons; dans ce cas, la première série des métaux de transition irait du scandium au nickel en chimie cependant on convient d'inclure le cuivre et le zinc dans la première série des éléments de transition, l'argent et le cadmium dans la seconde et l'or et le mercure dans la troisième; leurs propriétés chimiques, et en particulier celles de leurs ions, sont en effet caractéristiques des métaux de transition. [32]

8. 1. 1 Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et numéro atomique 29. C'est un métal de transition de couleur rouge-orange (cuivrée), malléable et ductile. [33]

Il possède deux états d'oxydo-réduction (Cu^{+2} et Cu^+), il n'agit jamais en ion libre et oxyde de substrat selon la réaction suivante: $\text{Cu}^{+2} + 1e^- \rightarrow \text{Cu}^+$ [34], est un oligo-élément. Il est dispensable à la vie en faible quantité, et toxique en quantité plus importante. Les alliages de cuivre, aussi appelés cupro-alliages, désignent un ensemble d'alliages où la teneur en cuivre est majoritaire. Ils se caractérisent en général par une bonne conductivité thermique, électrique et une résistance à la corrosion. [35][36]

Partie 2 : Composés de Coordination

8. 1. 2 Le cobalt

Le cobalt est un élément chimique de symbole Co et de numéro atomique 27. C'est un métal de transition de couleur bleue grise, présent dans de nombreux minerais tels que la cobaltite. [37]

Actuellement, le cobalt est utilisé dans des domaines industriels très variés : la production d'alliages très résistants pour la fabrication d'aimant, et les sels de cobalt sont utilisés dans la préparation des céramiques et verres. [38]

A la température ordinaire, il est cristallisé dans le système hexagonal, Alors qu'au-dessus de 425°. C'est cristallisé dans le système cubique à faces centrées.[39]

le cobalt est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques usuels.[40]

8. 1. 3 Le nickel

Le nickel est un corps simple qui occupe le numéro 28 dans la classification de Mendeleïev. De symbole Ni métallique, découvert en 1751 par Cronstedt [41]. Le nickel est un métal blanc brillant et dur présent en faible quantité dans la croûte terrestre, surtout sous forme de minerais sulfures, oxydes, et silicates. Il est couramment utilisé pour fabriquer des alliages de métaux solide et durable. [42]

Il est malléable et ductile, conducteur de chaleur et d'électricité, fortement résistante à la corrosion et à l'oxydation. Capable d'être magnétisé et d'être combiné avec d'autres métaux pour créer des alliages. [43]

8. 2 Caractéristiques des métaux

L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables ; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre.

Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc *s* et *p*. La raison est que les éléments de transition possèdent des ions petits, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportées par d'autres groupes s'appelés ligand ou coordina-

Partie 2 : Composés de Coordination

Il est bien connu que les métaux de transition tels que le Cuivre (Cu), le Cobalt (Co) et le nickel (Ni), sont très utilisés dans la synthèse électrochimique et chimique des complexes. Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordinations. [44]

9. Les ligands

Les molécules ou les atomes qui entourent un atome central sont appelés des ligands (coordinats). Ces derniers sont liés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être :

- Des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- ; Br^- ; I^-).
- Des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3).
- Des ions moléculaires (organiques : comme l'acétate CH_3COO^-) ou (minéraux comme l'ion phosphate PO_4^{3-}).

Les ligands jouent un rôle très important dans la chimie organométallique, depuis qu'ils peuvent provoquer des changements dans les propriétés chimiques et physiques des complexes des métaux de transition. Ils interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée. [45]

9. 1 Types des ligands

Les ligands L et X sont deux grandes classes de ligands qui ajoutent des paires d'électrons, ou un électron, aux métaux.[46]

9. 1. 1 Ligands type X (Radicalaire)

Ils apportent un électron au métal et exigent un autre pour former une liaison covalente. C'est pour cela qu'ils modifient le nombre de valence du métal d'une unité. Ils existent des ligands X monofonctionnels tel que les halogènes. Si les ligands établissent deux liaisons M–X ils sont des ligands X₂, exemple les carbènes.[47]

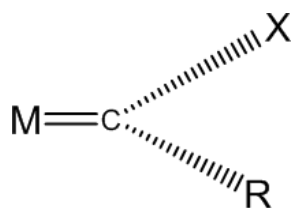


Figure 3 : Ligand de type X

Partie 2 : Composés de Coordination

9. 1. 2 Ligands type L

Ces ligands L sont des bases de Lewis. Les charges d'atomes formels sur le ligand donneur et le métal accepteur. [48]

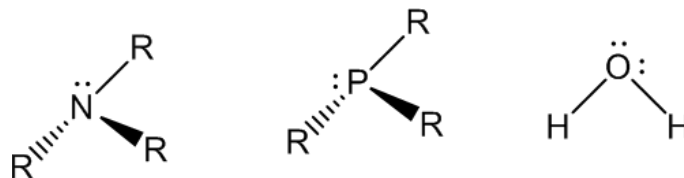
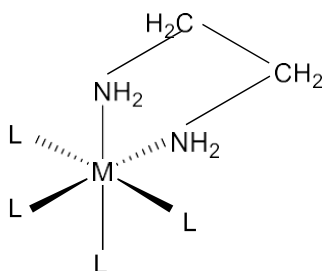


Figure 4 : ligand de type L

9. 2 Les ligands chélates

Chélate est un composé contenant un atome métallique central lié à un ligand ayant au moins deux sites donneurs ou plus. [49]



Il existe plusieurs catégories de ligands chélates :

9. 2. 1 Ligand monodentate Ligands qui possèdent un seul site de fixation à l'atome métallique. Ils cèdent au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison.[50]

9. 2. 2 Un ligand polydentate Possède un ou plusieurs sites donneurs qui ne sont pas nécessairement tous engagés dans des liaisons de coordination. Pour les cas simples, le système suivant de citation des atomes liée au métal est proposé.[51]

10. Les différents géométries des complexes

Werner a été le premier à reconnaître que l'une des caractéristiques d'un composé de coordination est le nombre de ligands qui est directement lié à l'atome central. Il a appelé ce nombre la valence secondaire de l'atome central, qu'on appelle maintenant coordinence. Celle-ci n'a pas de valeur unique pour un ion métallique particulier, elle peut prendre plusieurs valeurs par exemple : 2,

Partie 2 : Composés de Coordination

4, 6 pour le platine. Le nombre de coordinations (NC) indique le nombre des liaisons auquel participe le métal d'un complexe. Ce nombre peut varier de 2 à 12.

10.1 Complexe de coordination 01

Un ligand très volumineux avec un seul atome coordinats caché au milieu pourrait probablement former un tel complexe, ce n'est que récemment que deux de ces complexes ont été décrits. Ces composés sont des complexes organométalliques de cuivre et d'argent avec un ligand. [52]

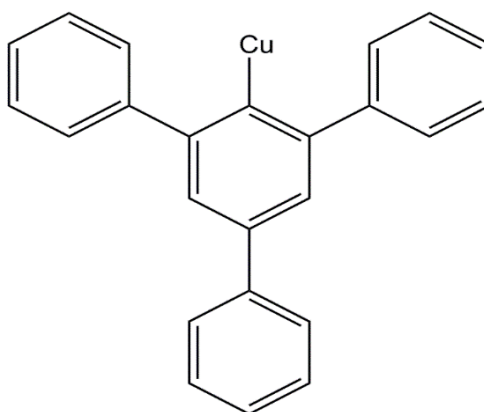


Figure 5 : Le complexe de coordination 1.

10.2 Complexes de coordination 02

C'est le nombre de coordinations stables le plus bas parmi les géométries linéaires rares. Les ions métalliques riches en électrons d^{10} , comme **Ag(I)** et **Au(I)**, exemples : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ et $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.



Figure 6 : Exemples complexes de coordination 2.

10.3 Complexes de coordination 03

Ils sont rares correspondant à une géométrie triangulaire plane ou pyramide trigonale. Un simple ion complexe planaire trigonal est $[\text{HgI}_3]$. Deux exemples plus élaborés de la géométrie plane trigonale sont $[\text{Cu}(\text{SR}_2)_3]^+$ (où $\text{R} = \text{CH}_3$) et $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_3]^+$ (où $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) pour lesquels les liaisons métal

Partie 2 : Composés de Coordination

donneur sont équivalentes, et les angles sont tous de 120° attendus. Un exemple rare de géométrie en forme de T est $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_3]^+$ (où $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) qui a un angle P Rh P proche de 180° et autres proches de 90° . Dans l'ensemble, le plan trigonal est la forme dominante de trois coordinations. [53]

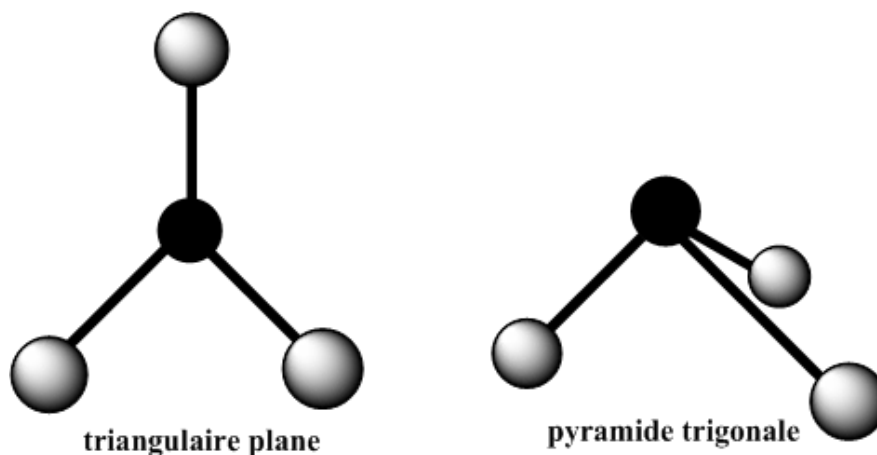


Figure 7 : Géométrie complexe coordination 3

10.4 Complexes de coordination 04

Les complexes tétracoordonnés sont extrêmement courants, la disposition tétraédrique ou carrée des atomes donneurs étant la plus fréquemment observée. Le tétraèdre est parfois (aplati) et les déformations sont attribuées aux effets stériques ou d'empilement du cristal ou, dans certains cas, à des effets électroniques. Les complexes plans carrés sont plus rares que les complexes tétraédriques et sont souvent associés aux configurations d^8 ex :

Anion tétrachloroferrate (III) $[\text{FeCl}_4]^- d^5$.

Anion tétrachloronickelate (II) $[\text{NiCl}_4]^{2-} d^8$.

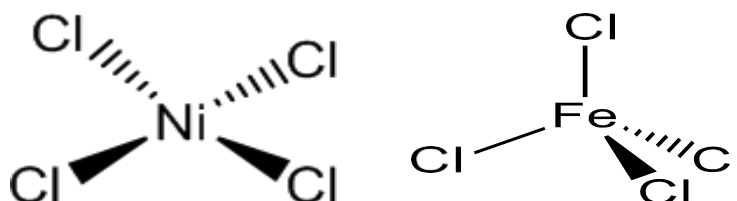
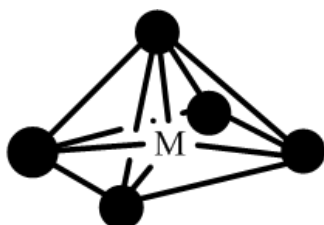


Figure 8 : Composés de coordination 4

10. 5 Complexes de coordinence 05

Les structures limitant de pentacoordonné sont la bipyramide triangulaire et la pyramide à base carrée. En pratique, de nombreuses structures se trouvent entre ces deux extrêmes, et nous avons déjà souligné que les différences d'énergie entre les structures en bipyramide triangulaire et les structures en pyramide base carrée sont souvent petites. On trouve des structures pentacoordonné pour de nombreux composés ayant des ligands polydentates amine, phosphine ou arsine. Parmi ceux-ci, les complexes contenant des ligands tripodes dans lesquels l'atome central est un atome donneur sont particulièrement intéressants ; cela rend le ligand idéalement apte à occuper un site axial et les trois sites équatoriaux d'un complexe en bipyramide triangulaire. D'autre part, les contraintes conformationnelles des ligands peuvent favoriser à l'état solide un complexe en pyramide à base carrée. [54]



pyramide à base carrée

Figure 9 : Composé de coordinence 05.

10. 6 Complexes de coordinence 06

La majorité des composés de coordination que l'on rencontre sont hexacoordonnés, la structure adoptée étant celle d'un octaèdre régulier ou légèrement déformé. [52]

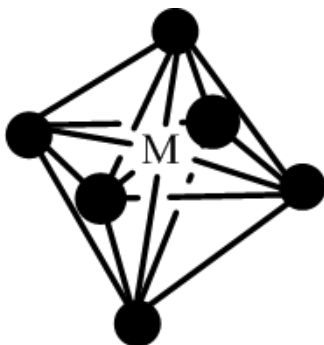


Figure 10 : Composé de coordinence six-octaédre.

11. Application des complexes organométalliques

Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines d'avant-garde.

11.1 Les complexes métalliques en catalyse

La configuration des ligands autour d'un centre métallique, la possibilité d'échanger des ligands et de la capacité de certains métaux à s'insérer dans des liaisons covalentes (en particulier les liaisons multiples) de façon réversible rendent les complexes métalliques extrêmement utiles en catalyse. En effet, la coordination à un centre métallique abaisse l'énergie d'activation de réaction par formation d'un ou plusieurs complexes intermédiaires et influe sur la sélectivité de la réaction. Dans la nature, il y a aussi des complexes métalliques qui interviennent dans les métalloprotéines (fer dans l'hémoglobine, magnésium dans la chlorophylle, cuivre dans l'hémocyanine...). Ces complexes sont un des objets d'étude de la chimie bio-inorganique. [55]

11.2 Les complexes en chimie des solutions

Les complexes en chimie des solutions ont des utilités multiples :

- Solubiliser un métal contenu dans un minerai (exemple : l'or solubilisé comme un complexe cyanuré).
- Caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré.

11.3 En médecine

- Des complexes de platine sont utilisés dans le traitement de certains cancers (cisplatine, carboplatine, oxaliplatine...)
- La capacité complexant de l'EDTA est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux, le plomb en particulier.
- Des complexes de gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM).[56]

Références bibliographiques

- [1] L.D. Ardila-Leal, R.A. Poutou-Piñales, A.M. Pedroza-Rodríguez, B.E. Quevedo-Hidalgo, A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases, *Molecules*. 26 (2021) 3813. <https://doi.org/10.3390/molecules26133813>.
- [2] A. Abel, The history of dyes and pigments, in: *Colour Design*, Elsevier, 2012: pp. 557–587. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101270-3.00024-2>.
- [3] Élodie Guivarch et Mehmet A. Oturan, Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? Application du procédé électro-Fenton, (2004) 65.
- [4] S. Benkhaya, S. M' Rabet, A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorganic Chemistry Communications*. 115 (2020) 107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
- [5]. S. Affat Sajda ., Classifications, Advantages, Disadvantages, Toxicity Effects of Natural and Synthetic Dyes: A review, (8) (2021) 130.
- [6] H.B. Mansour, O. Boughzala, dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Rseau*. 24 (2011) 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- [7] J. Sharma, S. Sharma, V. Soni, Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review, *Regional Studies in Marine Science*. 45 (2021) 101802. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>.
- [8] K.-T. Chung, Azo dyes and human health: A review, *Journal of Environmental Science and Health, Part C*. 34 (2016) 233–261. <https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>.
- [9] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M.S. Gürses, Classification of Dye and Pigments, in: *Dyes and Pigments*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 31–45. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_3.
- [10] K. Hunger, ed., *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [11] M LAABD, H CHAFAI, N AARAB, M BAZZAOUI, A ALBOURINE, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline, *J. Mater. Environ. Sci.* (2015) 1050.
- [12] H. KORICHI, Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO_7$: application catalytique, diplôme de Magister, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN Mohamed Boudiaf, 2013.
- [13] Souheyla Chetioui, Synthèse et propriétés d'organo-chélates tinctoriaux, Université des frères Mentouri - Constantine. Faculté des Sciences Exactes Département de Chimie, 2016.
- [14] rahmi lynda khelil lylia, 2-hydroxy arylaldehyde dans la synthese de colorants azoïques, memoir de master en chimie pharmaceutique, universite mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2017.
- [15] hassiba bouguerai, synthese et structure de complexe de metaux de transition à ligand azoïques tinctoriaux, these de doctorat en science, universite de constantine1, 2014.
- [16] L. H.F, structure electronique et propriete chimique des molecule organique de colorant azoïque, memoire de master en chimie des materiaux, universite oum el bouaghi, 2014.
- [17] A.H, synthese et proprietes dazo structures chromogene, memoire du diplome de magister en chimie, universite de constantine, n.d.
- [18] chetioui S, structure et proprietes physico-chimique de substanses colorantes de systeme, universite de constantine, 2010.
- [19] des colorants azoïques. Synthesis, des considérations structurelles, toxicologie, (n.d.). <https://boowiki.info/art/azotorganici/colorants-azoïques.html> (accessed May 31, 2023).
- [20] P.F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, De Gruyter, 1983. <https://doi.org/10.1515/9783112541746>.
- [21] K. Hunger, ed., *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

Partie 2 : Composés de Coordination

- [22] clemens monsieur stephane, les additifs alimentaires: legislation et problemes lies a leur utilisation, these, universite joseph fourier-grenoble, 1955.
- [23] M. Clark, ed., Handbook of textile and industrial dyeing, Woodhead Publishing Limited, Oxford ; Philadelphia, 2011.
- [24] lola chouraqui, les application en cosmetologie: mensonge ou verite; science ou tendance, aix marseille universite, 2020.
- [25] M. Guindo, contribution à la determination des elements de controle de qualite botanique et phytochimique de quatre plantes du mali, sources de colorants utilises dans les formulation medicamenteuses, universite des sciences des techniques et des technologies de bamako, 2019.
- [26] G.R. Ferreira, L.F.C. De Oliveira, Synthesis, spectroscopic and structural studies of new azo dyes metal chelates derivated from 1-phenil-azo-2-naphthol, Journal of Molecular Structure. 1146 (2017) 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.121>.
- [27] S. Cherrat, Etude du pouvoir complexant du ligand P2, 6CL4 vis-à-vis du cation Ca(II), memoire DEUA, Bejaia, 1999.
- [28] M. Terni, Etude du pouvoir complexant du ligand alanine (CH₃-H₂NCH-COOH) vis-à-vis du métal Cu(II) dans un milieu aqueux, mémoire de DEUA, Bejaia, 1997.
- [29] R.H. Crabtree, The organometallic chemistry of the transition metals, 4th ed, John Wiley, Hoboken, N.J, 2005.
- [30] Prof. Franzpeter Emmenegger Cédric Rauzy (Doctorant), Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie, n.d.
- [31] F. Benaoudia, Aperçu général sur quelques chélatants et leurs complexes de métaux de transition, mémoire de DEUA, université de Bejaia, 2006.
- [32] I. de Aguirre, M.-A. Van de Wiel, Chimie minérale, 1e éd., 5e tirage, De Boeck-Wesmael, Bruxelles, 1992.
- [33] fiche de synthese sur la criticite des metaux, le cuivre, (2018).
- [34] metabolisme de cuivre, cuivre, (2021).
- [35] synthese specifique au secteur d'activite agroalimentaire, cuivre, (2013).
- [36] international copper study group "the world copper factbook", (2022).
- [37] "le cobalt: du metal à alliage" de Yves fort, publie par les edition tec et doc., (n.d.).
- [38] biomnis, precis de biopathologie analyse medicales specialisees, (2012).
- [39] base de donnees fiches toxicologique, cobalte et compose mineraux, (2022).
- [40] fiche de synthese sur la criticite des metaux, le cobalt, (version 2 de decembre 2017).
- [41] P. De Menten, Dictionnaire de chimie: une approche étymologique et historique, De Boeck, Bruxelles [Paris], 2013.
- [42] biomnis, precis de biopathologie analyses medicales specialisees, (2013).
- [43] IEOM, institut demission d'autre-mer*prise, (2005).
- [44] F. Touri, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonilation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, mémoire de magister, université de Sétif, 2012.
- [45] P. Chaquin, Manuel de chimie théorique: application à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire, Ellipses, Paris, 2000.
- [46] V. François, C. Patrick, Décomptes électroniques dans les complexes des métaux de transition (1/4): définitions générales, Culture Science Chimie. (2018).
- [47] P.R. Mitchell, R.V. Parish, The eighteen electron rule, J. Chem. Educ. 46 (1969) 811. <https://doi.org/10.1021/ed046p811>.
- [48] M. Stradiotto, R. Lundgren, eds., Ligand design in metal chemistry: reactivity and catalysis, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, UK, 2016.
- [49] <https://fr.strephonsays.com/chelate-and-macrocyclic-ligands-5862>, n.d.
- [50] R. B. JORDAN, Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems, Oxford University Press, 2007.
- [51] Y. Jeannin, E. Samuel, Nomenclature en chimie inorganique - Composés de coordination, Caractérisation et propriétés de la matière. (1995). <https://doi.org/10.51257/a-v1-k103>.

Partie 2 : Composés de Coordination

- [52] S.F.A. Kettle, C. Michaut, Physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination, De Boeck Université, Paris, 1999.
- [53] G.A. Lawrance, Introduction to coordination chemistry, Wiley, Chichester, U.K, 2010.
- [54] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, A. Pousse, Chimie inorganique, De Boeck, Bruxelles [Paris], 2010.
- [55] P. Anant, A. Devjani, Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review, International Journal of ChemTech Research. 3 (2011) 1891–1896.
- [56] C. Janiak, Engineering coordination polymers towards applications, Dalton Trans. (2003) 2781. <https://doi.org/10.1039/b305705b>.

CHAPITRE 2

Etude expérimentale

***« SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION
SPECTROSCOPIQUE ET ETUDE
STRUCTURALE D'AZO- COMPLEXE »***

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

1. Introduction :

Nous développerons dans ce qui suit la synthèse d'un matériau hybride organiques - inorganiques à base d'un composé azoïque « 1-(o-tolydiazényl) naphthalène-2-ol » en utilisant l'acétate de nickel. Dans laquelle il sera traité par une étude détaillée de la structure cristalline par diffraction des RX et par les différentes méthodes spectroscopiques ; infrarouge et UV visible.

2. Synthèse d'un colorant azoïque :

Protocole expérimental utilisé :

Diazotation :

L'expérience a été réalisée sous hotte dans une solution de **6 ml** d'acide chlorhydrique et **6 ml** d'eau distillé monté dans un bain de glace à une température entre **0-5 °C**, on dissout **0,02 mole** d'une amine aromatique primaire.

Placé le mélange réactionnel dans un bécher, renfermant un barreau magnétique pour permettre l'agitation. On ajoute **0,02 mole** de nitrite de sodium **NaNO₂** préalablement dissout dans **8 ml** d'eau. Une agitation modérée vers **30 min** permet la formation du sel diazonium.

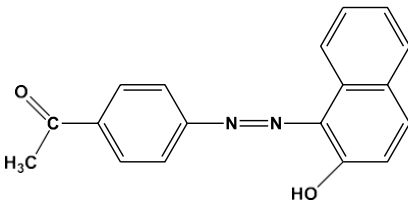
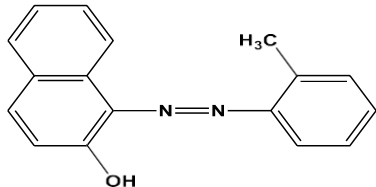
Copulation :

Dans un autre erlenmeyer **250 ml** mettez **0,02 mole** de β -naphtol dissout dans **16 ml** d'hydroxyde de sodium **10%** et **100 ml** d'eau. Mettez l'erlenmeyer de β -naphtol dans bain de glace **5 min**, puis ajoutez goutte à goutte la solution du sel diazonium avec agitation pendant une heure. La fin de la réaction est repérée par la persistance non évolutive de la couleur de produit formé. Les produits résultants sont filtrés sous vide et lavés avec l'eau distillée puis laisser sécher à l'air libre pendant quelques jours.

De même manière, nous avons synthétisé nombreux colorants azoïques.

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

Tableau 1 : Les colorants synthésés.

Colorants obtenus	Structures	Points de fusion °C	Rendement %	La couleur
1-(4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl) diazenyl) phenyl) ethan-1-one = Colazo 1		178	92	Rouge
1-(o-tolyldiazenyl) naphthalèn-2-ol = Colazo 2		154	95	Rouge

3. Synthèse des complexes par voie solvothermale :

Mode opératoire :

La synthèse du bis [1-(o-tolyldiazenyl) naphthalèn-2-ol] Ni (II) a été réalisé selon la procédure suivante :

Dans un ballon de 50 ml introduit 0,001 mole d'un ligand azoïque [1-(o-tolyldiazenyl) naphthalèn-2-ol] dissout dans MeOH et THF (10/10 ml) avec 0,001 mole de NaOH sous agitation, puis à 0,0005 mol d'acétate de Nickel Ni(OAC)₂ · H₂O dissout dans 10 ml de MeOH. Le mélange réactionnel est placé dans un autoclave chauffé à 140°C pendant 24h. Après filtration, on a laissé la solution résultante évaporer lentement le solvant à l'air. Après quelques jours, des cristaux noirs en blocs ont été recueillis et lavés avec du méthanol froid.

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

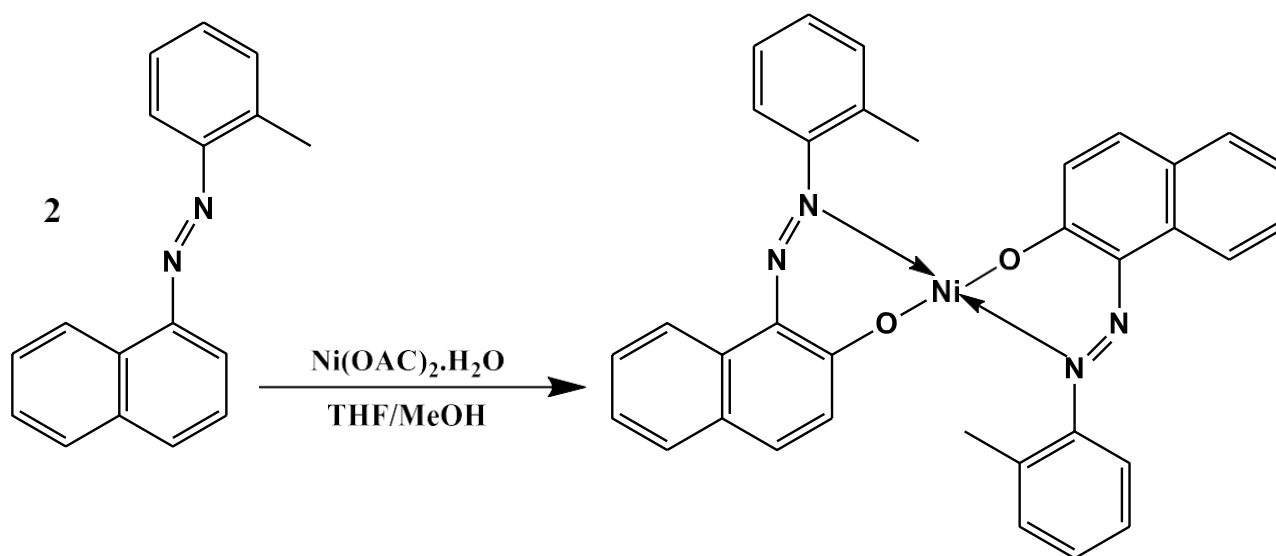


Figure 1: Synthèse du complexe

Nous avons synthétisé une série de complexes, la réaction des complexes a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires précédemment.

Cela implique le traitement de la molécule obtenue à l'aide de diverses techniques spectroscopiques, y compris l'infrarouge, UV Visible, ainsi que la résolution structurale en utilisant le DRX monocristal d'un complexe.

4. Etude préliminaire par diffraction des RX sur Monocristal :

Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction est une technique dont l'utilisation va de la simple identification des cristaux jusqu'à la détermination de leur structure atomique.

Elle permet non seulement d'accéder à des paramètres structuraux (arrangement des atomes, paramètres de maille...) mais fournit également des informations sur la microstructure de l'échantillon (taille et forme des domaines cohérents). Pour étudier des systèmes cristallisés, les rayons X sont les plus employés car leur longueur d'onde est proche de 1 Å, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière condensée. [1]

Appareillage :

Les études par diffraction des rayons X sur un monocristal s'effectuent sur différents diffractomètres automatiques à quatre cercles. Dans notre cas, nous avons utilisé le diffractomètre

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

Bruker APEX II de l'unité de recherche CHEMS de l'université Mentouri Constantine 1, ce dernier est constitué de :

- ❖ La source de rayons X, constituée d'un tube au Mo et monochromatisée par un monochromateur 'Triumph' qui a la particularité de tripler l'intensité.
- ❖ Les rayons X sortent par un collimateur afin de les canaliser de manière rectiligne.
- ❖ Le cristal au centre de la photo (figure1) est trop petit pour être vu, il est fixé à l'extrémité d'une fine plume manipulée par la tête goniométrique au centre et permet à l'aide de trois axes de tourner le cristal dans toutes les orientations désirées tout en le maintenant dans le faisceau de rayons X.
- ❖ Une caméra vidéo permet de contrôler que le cristal est bien centré.
- ❖ Un puits qui sert à arrêter le faisceau direct des rayons X incidents.
- ❖ Un système basse température permet de maintenir le cristal à la température désirée et peut aller jusqu'à 80 K.
- ❖ Le détecteur est une caméra CCD qui permet de collecter tout un plan de diffraction en une seule fois, il remplace à la fois les plaques photos et les compteurs.

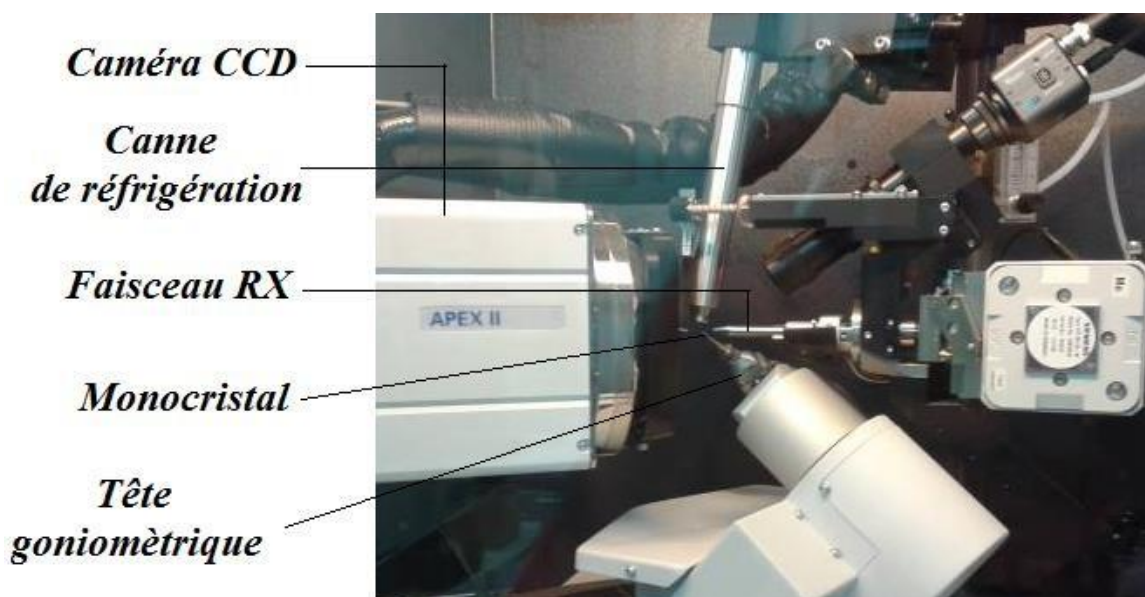


Figure 2 : Diffractomètre automatique à quatre cercles Bruker APEX II de l'unité de recherche CHEMS de l'université Mentouri Constantine 1.

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

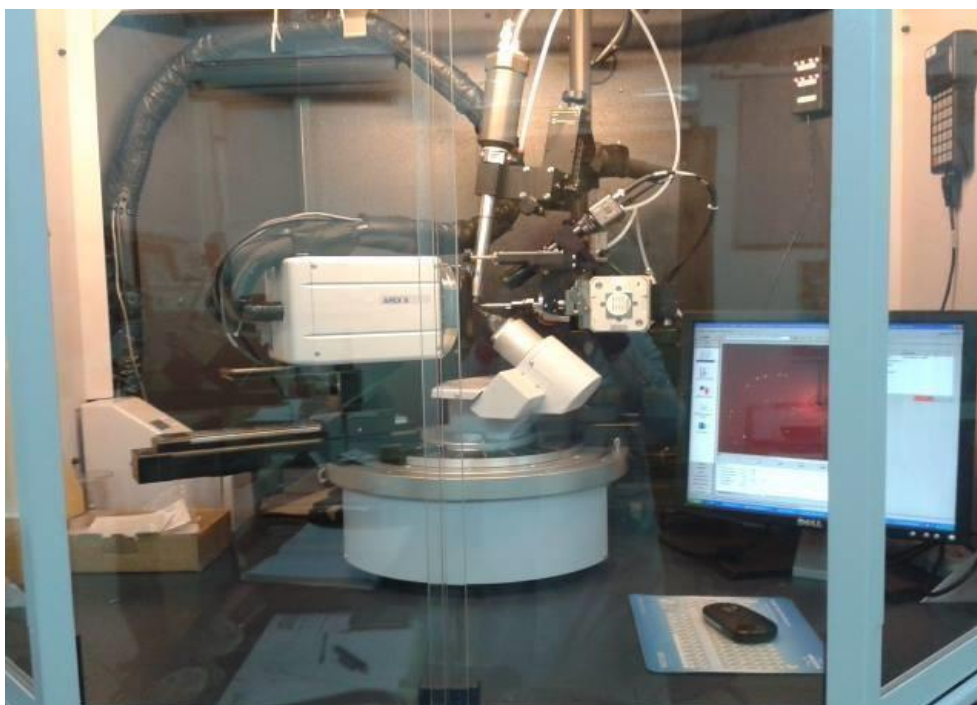


Figure 3 : Vue de l'ensemble du diffractomètre Bruker Apex II

5. Interprétation et discussion des spectres :

L'analyse spectroscopie UV-visible :

Pour Colorant :

La spectroscopie UV-Vis est une technique analytique utilisée pour déterminer la structure chimique des composés basée sur l'absorption de la lumière dans la gamme (200 nm-800 nm).

Une solution 10^{-5} M de composé [1-(o-tolyldiazenyl) naphthalène-2-ol] est préparée à température ambiante (25 °C), dans une solution de méthanol.

Les valeurs d'absorptions caractéristique des deux formes tautomères en équilibre, donné par la littérature, se situe respectivement dans les zones U.V-Visible suivantes :

Forme	Zone de λ_{\max}
Azo	316
Hydrazone	490

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

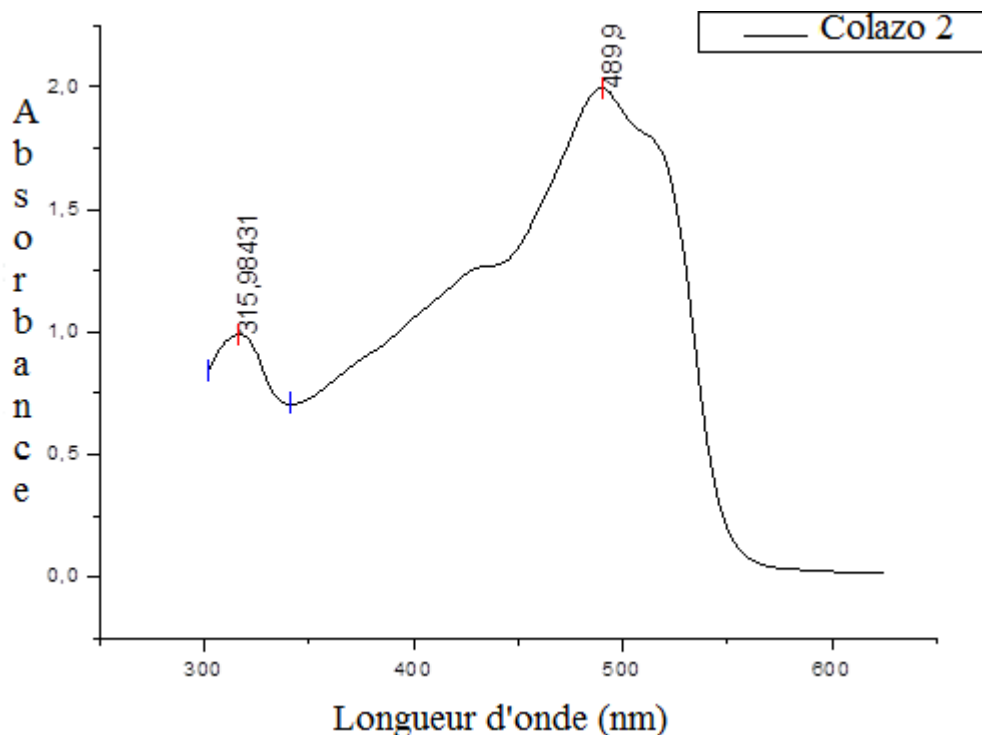


Figure 4 : Spectre UV-Visible du Colazo 2.

Ces zones de λ_{\max} sont utilisées comme repères analytiques pour l'identification des bandes d'absorption des deux principales entités en équilibre. On constate que le composé azoïque considéré une forme hydrazone est majoritaire par rapport à la forme azo correspondante. En effet, cette constatation est justifiée par le fait que cette forme est thermodynamiquement plus favorable par suite de l'étendue de la conjugaison et de la chélation par liaison hydrogène conduisant à une structure cyclique à six chaînons décompressés de stabilité plus grande. [2]

On peut ainsi conclure que le spectre UV-Visible fournit peu d'information sur la structure du composé, mais donne une indication sur l'équilibre Azo-hydrazone.

Pour Complexe bis [1-(o-tolydiazenyl) naptalèn-2-ol] de nickel Ni (II) :

Une solution 10^{-5} M de complexe est préparée à température ambiante (25°C), dans une solution de CH_2Cl_2 .

Le spectre UV-Visible du complexe Ni (II) présente 3 bandes d'absorption :

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

- $\lambda = 257$ nm bande plus intense correspond à la transition d'électrons π appartenant au cycle benzène.
- $\lambda = 310$ nm généralement associée à la forme azoïque du ligand.
- $\lambda = 560$ nm bande faible et large attribuée au transfert de charge du complexe métal Ni-ligand.

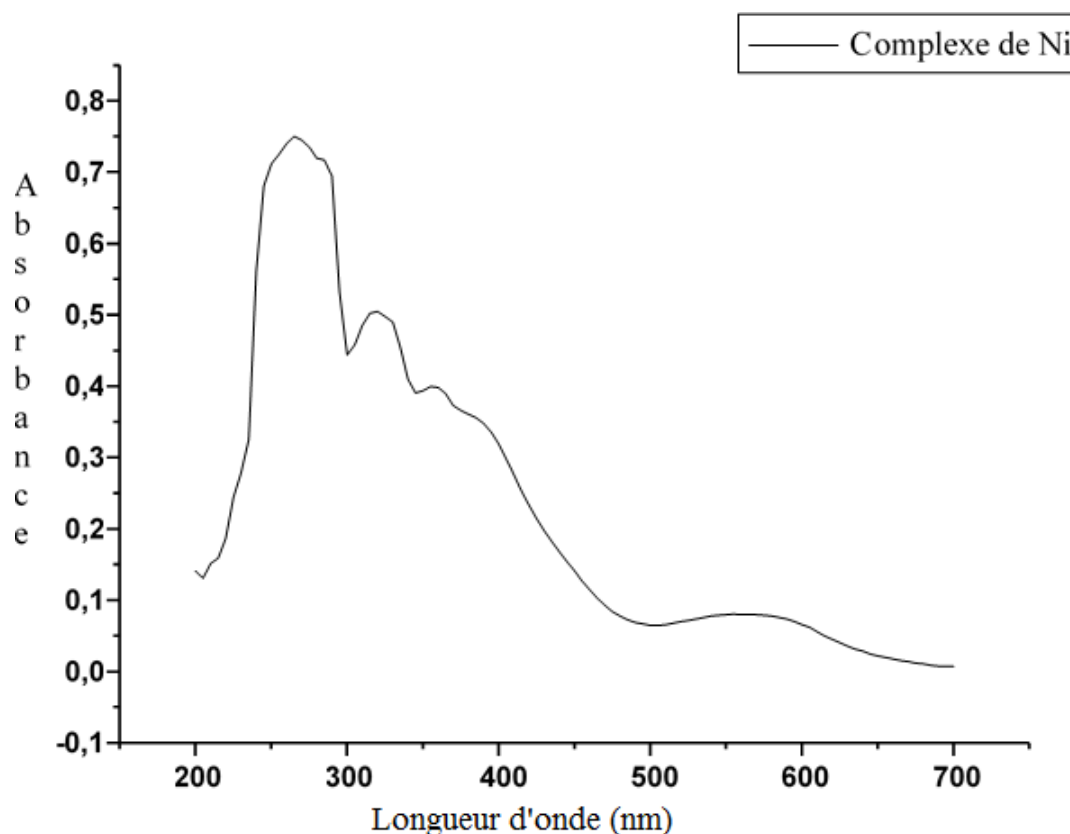


Figure 5 : Spectre UV-Visible du complexe Bis [1-(o-tolydiazényl) naphthalène-2-ol] Nickel (II).

Analyse spectroscopie IR :

Nous utilisons la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupes fonctionnels et déterminer le type de liaison chimique responsable de l'absorption par des phénomènes vibrationnels et rotationnels de la molécule. Les spectres infrarouges du ligand Colazo 2 et de leur complexe Ni ont été enregistrés dans la gamme $400-4000$ cm^{-1} .

Ces trois bandes faibles nous permettent de confirmer que ce composé est composé de deux formes tautomériques équilibrées : 3253 cm^{-1} , 3061 cm^{-1} et 2923 cm^{-1} attribuables respectivement aux vibrations O-H, C-H aromatique et CH_3 .

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

- Une bande moyenne trouvée à 1625 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration C=O.
- Les bandes 1476 cm^{-1} et 1309 cm^{-1} indiquent la présence des fonctions C=N et C-N.
- Une bande de vibration 1411 cm^{-1} présente la fonction N=N.
- La bande de vibration du groupement N-N située entre 1252 cm^{-1} et 1223 cm^{-1} .
- Les bandes moyennes vers 1591 cm^{-1} et 1549 cm^{-1} sont attribuées à la fonction aromatique C-C.
- Les bandes faibles et fortes vers 1047 cm^{-1} et 752 cm^{-1} qu'on les attribue aux vibrations de réflexion aromatiques C-H.
- Pour le spectre du complexe qui présente des bandes, à $445 - 414\text{ cm}^{-1}$ et 500 cm^{-1} , qu'on les attribue aux vibrations Ni-O et Ni-N du complexe.
- La coordination du ligand par l'atome métallique Ni est démontrée par l'absence de les bandes intenses observées vers 3253 cm^{-1} dans le ligand caractéristique de la vibration de l'alcool de fonction (O-H).

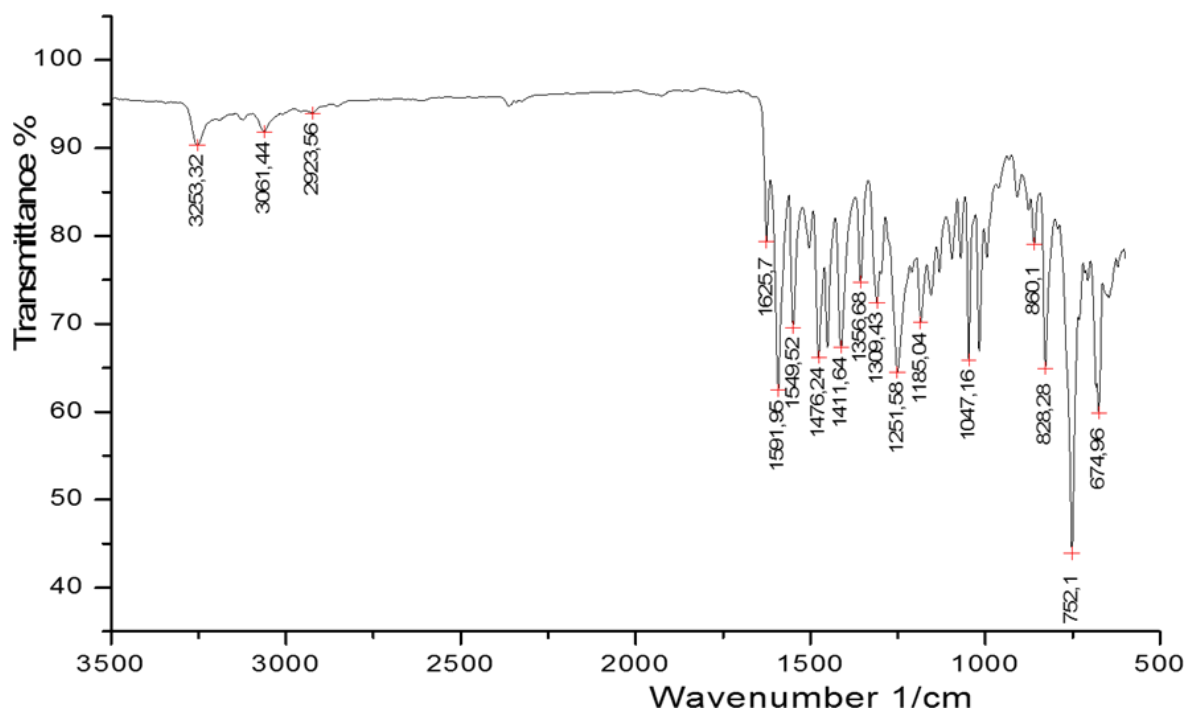


Figure 6 : Spectre IR du colorant synthétisé Colazo 2.

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

Tableau 2 : Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels du Colazo 2 et du complexe Ni-L₂.

	C-C	C-H	N=N	C-O	C-N	Ni-O	Ni-N
Colazo 2	1591- 1549	1047 - 752	1411	1356	1309	/	/
Complexe (Ni – L ₂)	1594- 1545	652 - 940	1354	1211	1193	445 - 414	500

6. Etude structurale du complexe bis [1-(o-tolydiazenyl) naphthalèn-2-ol] nickel (II) :

La mesure par diffraction des rayons X de ce complexe a été effectuée à basse température 100 K.

Des cristaux noirs sous forme de block ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, notre produit de formule générale [C₃₄H₂₆N₂O₂Ni], cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace P2₁/c, avec les paramètres de maille **a=7.2275(15)Å** ; **b=16.707(4)Å** ; **c=23.865(5)Å** et **β=106.299 (10)°** et un nombre de motif Z=4.

Enregistrement des intensités :

L'enregistrement des données de diffraction a été effectué sur un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII, en utilisant la radiation monochromatique K α de molybdène (λ K α Mo=0.71073Å) dans un domaine angulaire allant de 2.6 à 25.03° en θ .

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et d'affinement sont consignées dans le tableau 3 :

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

Tableau 3 : Données cristallographiques.

Formule	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ Ni O ₂		
Poids moléculaire (g/mol)	581.28		
Dimension de la maille	a =7.2275(15)Å°		
	b =16.707(4)Å°		
	c =23.865(5)Å°	β =106.299 (10)°	
Système cristallin	Monoclinique		
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c		
Volume (Å ³)	2765.9(11)		
Z : nombre de motif par maille	4		
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.030	0.020	0.010
Couleur	Noir		

Tableau 4 : Condition d'enregistrement.

Température	100(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement λ-Mo (Å)	0.71073
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω-2θ
Limite en θ (°)	2.60 à 25.03
Limite de l'enregistrement	-8 ≤ h ≤ +7 -19 ≤ k ≤ +19 -28 ≤ l ≤ +28
Réflexions collectées	17265

Résolution et affinement de la structure :

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX, les premières solutions ont été proposées à l'aide de programme SIR2002. Grâce auxquels on a positionné tous les atomes de la structure (Ni, N, O, C).

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique ont été placés par calcul géométriques : C-H = 0.93 Å, et Uiso (H) = 1.2Ueq (C), puis affinés par la méthode des moindres carrés, par le programme SHLEXL 97 en fixant leurs facteurs d'agitation thermique isotrope, la même chose pour les hydrogènes des groupements CH₃.

L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97, a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R = 7.51% et pondéré Rw = 15.93% avec une estimée de la variance de GOOF = 1.017. Les détails de résolution et l'affinement structurale sont regroupés dans le tableau 5.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Mercury.

Tableau 5 : Les résultats des affinements.

Affinement en F ²	372 paramètres
R [F ² >2σ(F ²)] = 0.0751	$\omega = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0888P)^2]$ avec $P = (F_0^2 + 2F_C^2)/3$
ωR(F ²) = 0.1593	(Δ/σ) max = 0.000
S = 1.017	Δρmax = 0.553 e Å ⁻³
4682 réflexions indépendantes	Δρmin = -0.539 e Å ⁻³

Description de la structure :

Le complexe bis 1-[tolydiazenyl] naphthalèn-2-ol] nickel (II) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P2₁/c. Le composé est un complexe mononucléaire avec une structure moléculaire discrète, et son unité asymétrique est représentée sur la figure 6. Chaque atome de nickel est tétracordonné par quatre atomes (2 atomes d'oxygène et 2 atomes d'azote), ce qui donne une géométrie de coordination plan-carrée, avec les deux atomes d'oxygène et d'azote en configuration trans.

Unité asymétrique

L'unité asymétrique du complexe est constituée d'un atome de nickel Ni (II) central lié à deux ligands bidentates en configuration trans. Tous située sur des positions générales, chaque ligand se coordine par une liaison dative avec l'atome d'azote (N2, N4), et liée par une liaison covalente ordinaire avec l'oxygène (O1, O2) du naphtol, on constate le maintien de la configuration trans des ligands par rapport au pont azoïque -N=N-, l'atome de métal Ni présente un environnement plan-carré de type [NiL₂X₂]. Figure 7

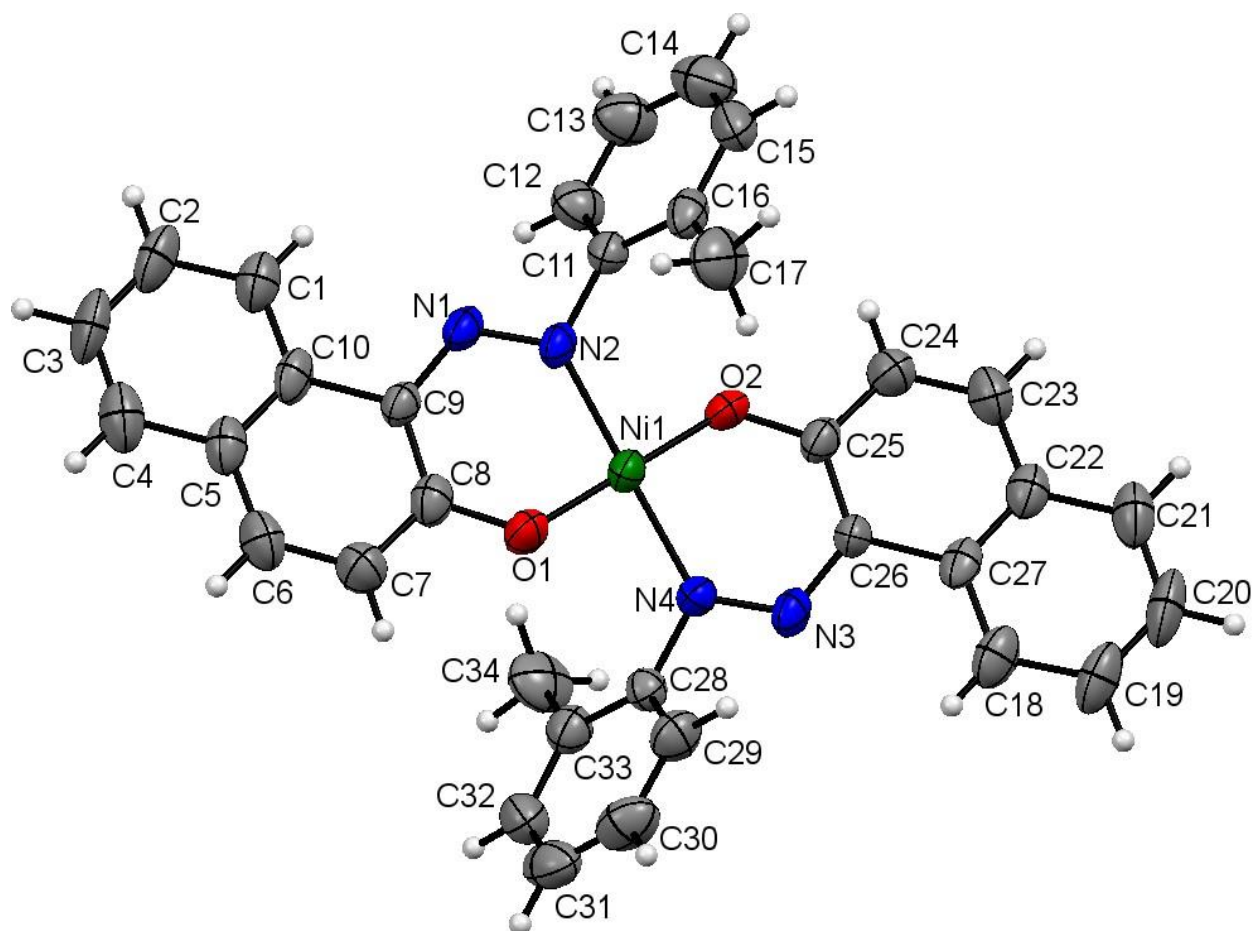


Figure 7 : Représentation du complexe Bis [1-(o- tolyldiazényl) naphtalèn-2-ol] Nickel (II).

Environnement de l'atome de nickel :

L'atome de nickel Ni (II) est entouré par quatre atomes, deux atomes d'oxygène avec une distance (1.811Å et 1.813Å) et deux atomes d'azote de la fonction N=N avec la même distance presque (1.890Å) qui montre un environnement de type [NiN₂O₂] avec un géométrie plan carré. La valeur d'angle entre le nickel et les deux atomes d'oxygène est [(O1-Ni-O2) = 179.91°] et pour l'angle entre le nickel et les deux atomes d'azote est [(N2-Ni-N4) = 179.17°], on remarque que les angles (O-Ni-N) ont des valeurs variants entre 87.5° et 92.42° [3]. Figure 8

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

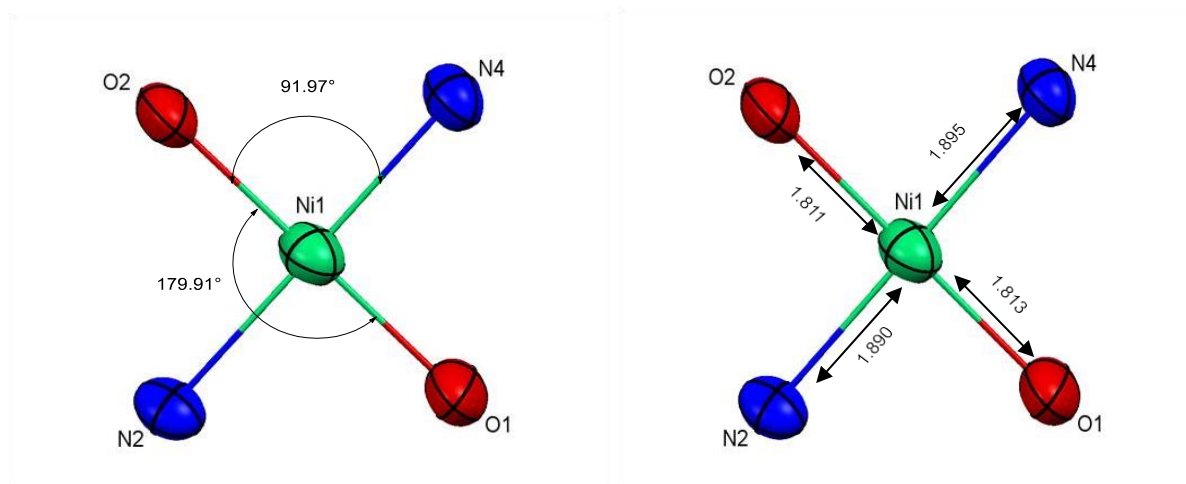


Figure 8 : Environnement du nickel (II) : angles et distances de liaisons.

Les valeurs numériques consignées dans le tableau 6 montrent que les distances et les angles de liaisons dans le plan carré (NiN₂O₂) sont conformes avec celles relevées dans la littérature pour ce même type de composés. [4]. [5]

L'atome de nickel et les quatre atomes qui l'entourent formant la sphère de coordination se situent sur le même plan c'est-à-dire la déviation d'un atome par rapport aux trois autres atomes qui font la sphère de coordination plan carré égale à 0°, ce qui implique la planéité parfaite de la sphère de coordination.

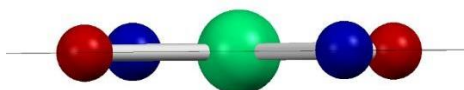


Figure 9 : Planéité parfaite de la sphère de coordination plan carré.

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

Tableau 6 : Principaux liaisons (Å) et angles (°) autour du Nickel dans le complexe.

Liaison (Å)		Angles (°)			
N1—O1	1.813 (3)	O1—Ni1—O2	179.91 (2)	O2—Ni1—N2	87.50(2)
N1—O2	1.811(3)	N2—Ni1—Ni4	179.17(2)	O2—Ni1—N4	91.97(2)
N1—N2	1.890 (5)	O1—Ni1—N2	92.42(2)	O1—Ni1—N4	88.11(2)
N1—N4	1.894 (5)				

Une vue en perspective de la molécule montrant la déformation par rapport au plan moléculaire du ligand, avec un angle dièdre (54.39°) entre le système naphтол et le noyau benzénique. Cet écart peut s'expliquer par l'encombrement stérique créé entre ces deux cycles aromatiques et le métal d'une part et la chélation entre chaque ligand et l'atome de nickel « bidentate chélate » d'autre part. Figure 10

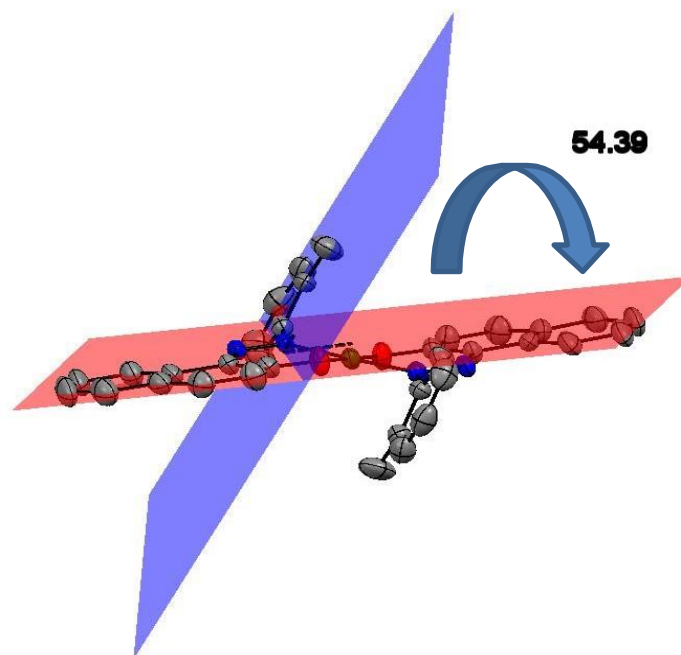


Figure 10 : L'écart entre les cycles du ligand

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

7. Etude des interactions intermoléculaires (C-H... π et liaisons hydrogène) :

La cohésion de l'empilement tridimensionnel de structure est assurée par des interactions intermoléculaires, faibles représentées par des interactions de type C-H... π , et des interactions intramoléculaires faibles de type liaisons hydrogène.

Etude des liaisons hydrogène :

Les liaisons hydrogène dans ce complexe ont été analysées à l'aide du programme PLATON. La stabilité dans le cristal est assurée que par de faibles liaisons hydrogène du type C-H...N, deux liaisons hydrogène intramoléculaire sont observées.

Le tableau 7 résume les distances et angles des différentes liaisons hydrogène présentes dans ce complexe.

Tableau 7 : Liaisons hydrogène intramoléculaire.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C1 H1 N1	0.930	2.470	2.777(8)	100.00
C18 H18 N3	0.930	2.460	2.771(8)	100.00

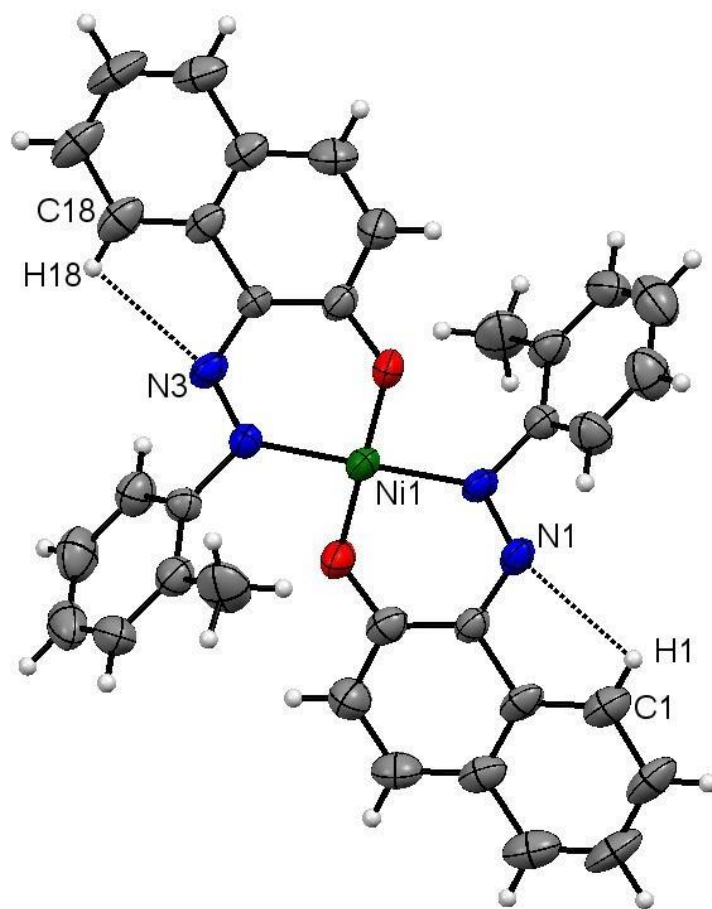


Figure 11 : Liaisons hydrogène intramoléculaire dans le complexe.

Etude des interactions C-H... π :

Le complexe $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Ni]$ présente plusieurs interactions électrostatiques intramoléculaire et intermoléculaire de type C-H... π ont été observés :

Les interactions C-H... π intramoléculaires sont observées entre C-H aromatique du cycle de naphthol et les centres de gravités (Cg1 ; Cg2) du cycle benzène avec une distance [Cg1=3.638Å, et Cg2=3.569Å], elles sont contribuées à la stabilité de la structure du complexe en plus des liaisons hydrogène. Figure 11

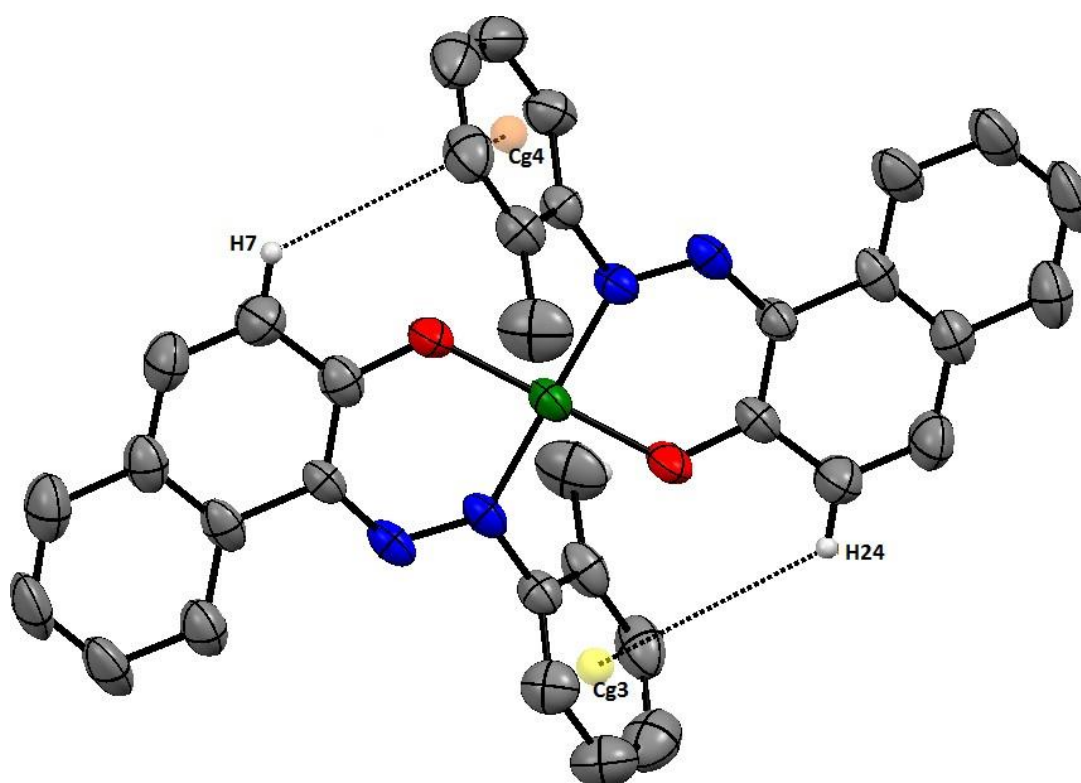


Figure 12 : Interaction C-H- π intramolécule dans le complexe $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Ni]$.

Les interaction C-H... π intermoléculaire :

Dans le complexe $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Ni]$, on note la présence d'interaction C-H... π intermoléculaire, qui sont observées entre C-H du groupement méthyle (-CH₃) et le centre de gravité (Cg3) du benzénique avec une distance [C34-H_{34b}...Cg3=2.90Å], avec un angle de 145° et entre C-H aromatique du cycle benzène et les centres de gravités (Cg1, Cg2) des cycles de naphthol avec des distances [C29-H₂₉...Cg2=2.86Å] et [C12-H₁₂...Cg1=2.87Å] avec des angles 136° et 133° respectivement, cette interaction contribue beaucoup à la stabilité de la structure tridimensionnelle du complexe bis [1-(o-tolydiazényl) naphthalène-2-ol].

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

Tableau 8 : Liaisons C-H... π intermoléculaire.

D—H...Cg	D—H (Å)	H...Cg (Å)	D...Cg (Å)	D—H...Cg (°)
C12 H12 Cg1 ⁱ	0.930	2.87	3.571 (7)	133.00
C29 H29 Cg2 ⁱⁱ	0.930	2.460	3.588 (7)	136.00
C34 H34 Cg3 ⁱⁱⁱ	0.960	2.90	3.727 (9)	145.00

Codes de symétrie : (i) 1+X,Y,Z ; (ii) -1+X,Y,Z ; (iii) 2-X,1/2+Y,1/2-Z.

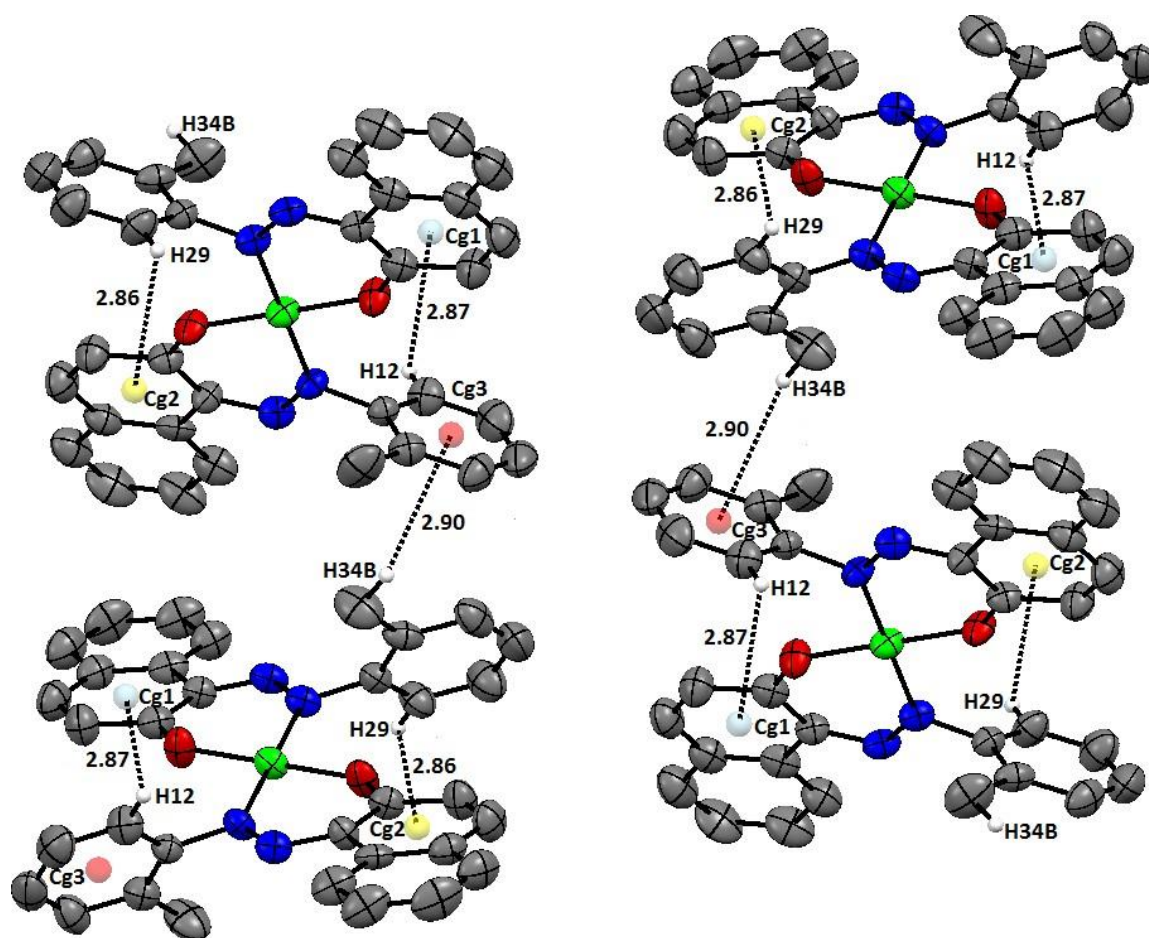


Figure 13 : Interaction C-H... π intermoléculaire dans le complexe [(C₁₇H₁₃N₂O)₂Ni].

Etude expérimentale « Synthèse, caractérisation spectroscopique et étude structurale d'azo-complexe »

Références bibliographiques :

- [1] J. Amélie, Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique, Pierre et Marie Curie - Paris, 2008.
- [2] R. Gup, E. Giziroglu, B. Kırkan, Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline, *Dyes and Pigments*. 73 (2007) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.005>.
- [3] A.Yu. Tsivadze, L.Kh. Minacheva, I.S. Ivanova, V.E. Baulin, E.N. Pyatova, V.S. Sergienko, Synthesis, vibrational spectra, and crystal structure of the nickel(II) complex with 2-[2'-(oxymethyldiphenylphosphinyl)phenyldiazenyl]-4-tert-butylphenol (HL) [NiL₂] · 2H₂O, *Russ. J. Inorg. Chem.* 54 (2009) 267–271. <https://doi.org/10.1134/S003602360902017X>.
- [4] D. Guan, H. Sun, Bis[4-methyl-2-(4-methylphenyldiazenyl)phenolato- $\kappa^2 N, O$]nickel(II), *Acta Crystallogr E Struct Rep Online*. 65 (2009) m566–m566. <https://doi.org/10.1107/S1600536809013920>.
- [5] G.R. Ferreira, B.L. Marcial, H.C. Garcia, F.R.L. Faulstich, H.F. Dos Santos, L.F.C. De Oliveira, Supramolecular compounds of azo dyes derived from 1-phenylazo-2-naphthol and their nickel and copper complexes, *Supramolecular Chemistry*. 27 (2015) 13–20. <https://doi.org/10.1080/10610278.2014.899598>.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les études réalisées lors de ce travail de mémoire ont eu pour objectif principal la synthèse solvothermale caractérisation, détermination structurale de nouveau composé azoïque et leur complexe organométallique.

La caractérisation du produit obtenu a été réalisée par les méthodes spectroscopiques usuelles IR et UV. Nous avons ensuite procédé à une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal pour déterminer leur structure.

En premier lieu, nous avons préparé les colorants azoïques, la préparation de ces composés a été réalisée par la méthode la plus courante qui comporte la diazotation d'une amine aromatique primaire suivie par une copulation sur le β -naphtol le premier nouveau composé est le [1-(o-tolyldiazenyl) naphtalèn-2-ol]. Le composé est formé d'un cycle β -naphtol et cycle benzénique, liés entre eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote (-N=N-).

Les études spectroscopiques IR, UV-visible montre que le composé azoïque considéré une forme hydrazone est majoritaire par rapport à la forme azo correspondante. En effet, cette constatation est justifiée par le fait que cette forme est thermodynamiquement plus favorable par suite de l'étendue de la conjugaison et de la chélation par liaison hydrogène conduisant à une structure cyclique à six chaînons décompressés de stabilité plus grande.

Enfin nous avons synthétisé un nouveau complexe le bis-[1-(o-tolyldiazenyl) naphtalèn-2-ol] nickel (II) à partir du ligand azoïque obtenu.

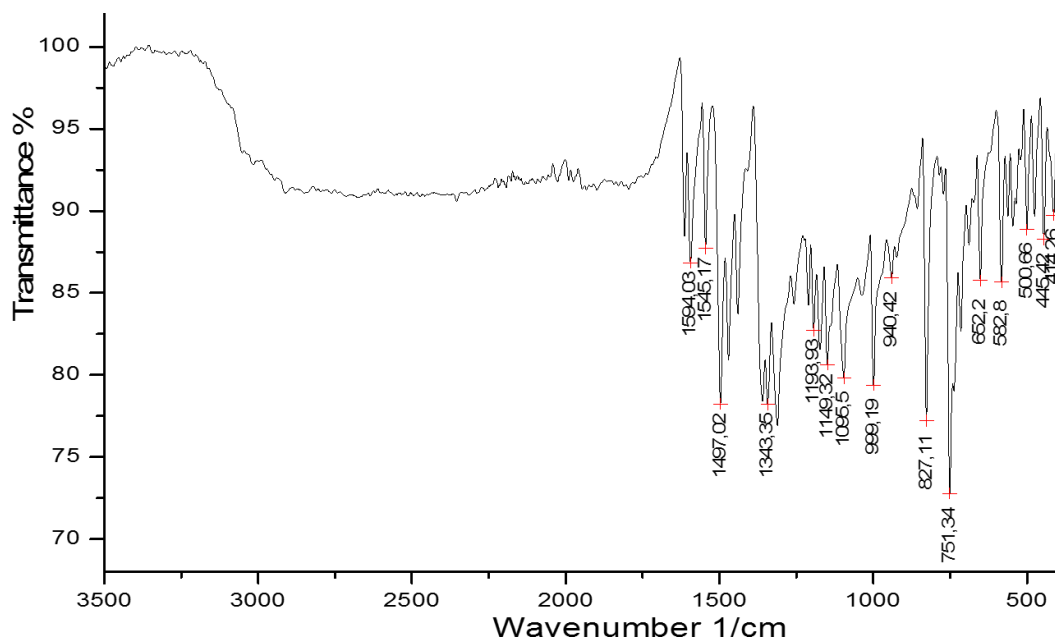
Ce complexe Bis-[1-(o-tolyldiazenyl) naphtalèn-2-ol] Nickel (II) il est formé par un atome central de Nickel lié à deux ligand azoïque bidentate chaque ligand se coordine par une liaison dative avec l'atome d'azote (N1, N3) et par une liaison covalent ordinaire avec l'oxygène (O1,O2) du naphtol présente un environnement plans-carrée de type (ML₂X₂). L'édifice cristallin dans le complexe est principalement basé sur des faible liaisons hydrogène du type C-H... N et C-H... π intra et intermoléculaire.

ANNEXE :

Spectre IR **Tableaux : Les données** **Cristallographiques**

ANNEXE

Spectre IR du complexe Bis[1-(o- tolyldiazényl) naphtalèn-2-ol] Nickel (II).



Nom du composé Bis[1-(o- tolyldiazényl) naphtalèn-2-ol] Nickel (II).

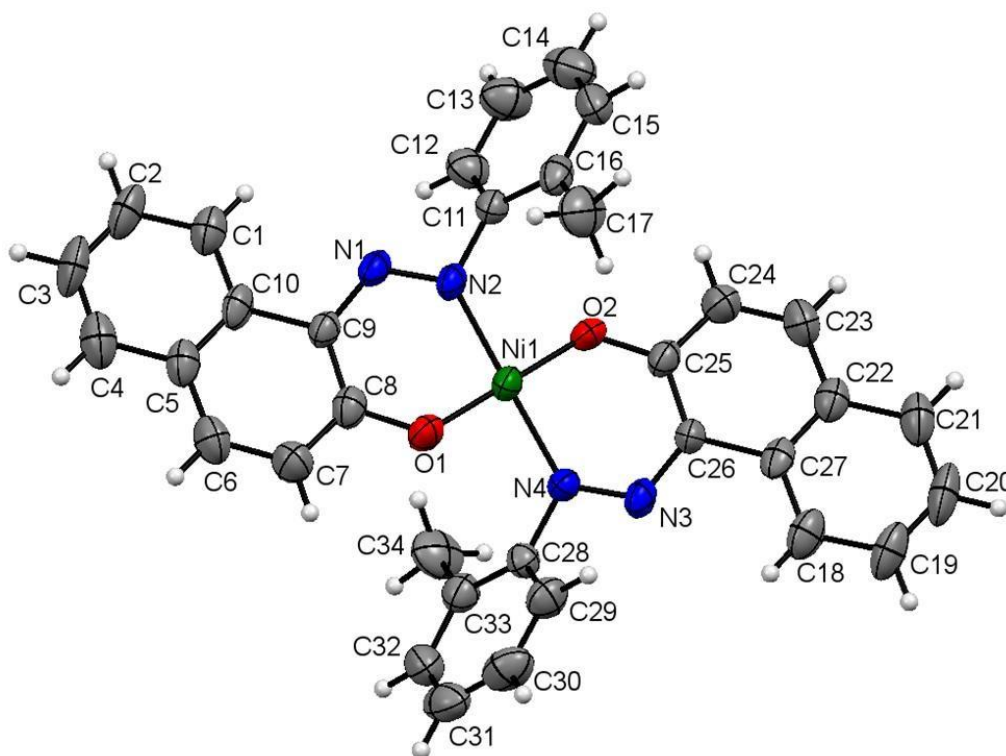


Tableau 1 : Les coordonnées atomiques.

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Ni1	0.75422 (9)	0.32975 (5)	0.25738 (3)	0.0366 (3)
O1	0.8633 (5)	0.3120 (2)	0.33450 (14)	0.0468 (11)
O2	0.6454 (5)	0.3473 (2)	0.18022 (15)	0.0445 (11)
N1	1.0757 (6)	0.2239 (3)	0.26796 (19)	0.0383 (12)
N2	0.9148 (6)	0.2533 (3)	0.23595 (18)	0.0355 (11)
N3	0.4304 (6)	0.4348 (3)	0.24626 (18)	0.0388 (12)
N4	0.5904 (6)	0.4056 (3)	0.27834 (17)	0.0353 (11)
C1	1.4457 (8)	0.1718 (4)	0.3247 (3)	0.0536 (17)
H1	1.4023	0.1680	0.2842	0.064*
C2	1.6248 (8)	0.1422 (4)	0.3544 (3)	0.062 (2)
H2	1.7015	0.1181	0.3337	0.075*
C3	1.6905 (9)	0.1479 (5)	0.4140 (3)	0.069 (2)
H3	1.8116	0.1276	0.4331	0.083*
C4	1.5839 (9)	0.1823 (4)	0.4456 (3)	0.065 (2)
H4	1.6316	0.1854	0.4860	0.077*
C5	1.3965 (8)	0.2140 (4)	0.4168 (3)	0.0483 (16)
C6	1.2813 (9)	0.2514 (4)	0.4479 (3)	0.0553 (18)
H6	1.3267	0.2548	0.4883	0.066*
C7	1.1044 (8)	0.2830 (4)	0.4203 (2)	0.0544 (18)
H7	1.0309	0.3069	0.4420	0.065*
C8	1.0332 (8)	0.2793 (4)	0.3586 (2)	0.0433 (15)
C9	1.1387 (7)	0.2404 (3)	0.3260 (2)	0.0360 (14)
C10	1.3294 (7)	0.2078 (4)	0.3561 (2)	0.0430 (15)
C11	0.8779 (7)	0.2253 (3)	0.1764 (2)	0.0367 (14)
C12	1.0041 (9)	0.2448 (4)	0.1451 (2)	0.0525 (17)
H12	1.1142	0.2742	0.1631	0.063*
C13	0.9718 (10)	0.2221 (4)	0.0882 (3)	0.065 (2)
H13	1.0599	0.2351	0.0677	0.078*
C14	0.8090 (12)	0.1803 (5)	0.0617 (3)	0.071 (2)
H14	0.7833	0.1664	0.0225	0.085*
C15	0.6825 (9)	0.1583 (4)	0.0924 (3)	0.059 (2)

H15	0.5751	0.1277	0.0741	0.071*
C16	0.7114 (8)	0.1809 (4)	0.1507 (2)	0.0443 (15)
C17	0.5756 (9)	0.1540 (4)	0.1839 (3)	0.072 (2)
H17A	0.4804	0.1191	0.1599	0.108*
H17B	0.5132	0.1998	0.1948	0.108*
H17C	0.6459	0.1259	0.2184	0.108*
C18	0.0628 (8)	0.4872 (4)	0.1883 (3)	0.0555 (18)
H18	0.1080	0.4943	0.2285	0.067*
C19	-0.1195 (8)	0.5147 (4)	0.1576 (3)	0.063 (2)
H19	-0.1962	0.5398	0.1777	0.076*
C20	-0.1882 (9)	0.5055 (5)	0.0981 (3)	0.072 (2)
H20	-0.3093	0.5255	0.0786	0.086*
C21	-0.0816 (9)	0.4678 (4)	0.0674 (3)	0.060 (2)
H21	-0.1314	0.4600	0.0274	0.072*
C22	0.1085 (8)	0.4399 (4)	0.0972 (2)	0.0459 (16)
C23	0.2276 (8)	0.4025 (4)	0.0663 (2)	0.0564 (19)
H23	0.1829	0.3973	0.0260	0.068*
C24	0.4039 (8)	0.3745 (4)	0.0947 (2)	0.0517 (17)
H24	0.4798	0.3518	0.0733	0.062*
C25	0.4768 (7)	0.3788 (4)	0.1561 (2)	0.0395 (15)
C26	0.3691 (7)	0.4182 (4)	0.1880 (2)	0.0362 (14)
C27	0.1756 (7)	0.4491 (3)	0.1580 (2)	0.0398 (15)
C28	0.6290 (7)	0.4349 (3)	0.3378 (2)	0.0344 (14)
C29	0.5029 (8)	0.4133 (4)	0.3694 (2)	0.0507 (17)
H29	0.3956	0.3819	0.3525	0.061*
C30	0.5386 (10)	0.4392 (5)	0.4264 (3)	0.064 (2)
H30	0.4556	0.4249	0.4483	0.076*
C31	0.6980 (11)	0.4863 (4)	0.4509 (3)	0.064 (2)
H31	0.7216	0.5039	0.4893	0.077*
C32	0.8214 (9)	0.5074 (4)	0.4191 (3)	0.0571 (19)
H32	0.9274	0.5394	0.4363	0.068*
C33	0.7927 (8)	0.4823 (4)	0.3618 (2)	0.0452 (16)
C34	0.9236 (9)	0.5068 (5)	0.3276 (3)	0.073 (2)

H34A	0.9781	0.4601	0.3150	0.109*
H34B	1.0250	0.5394	0.3514	0.109*
H34C	0.8530	0.5369	0.2942	0.109*

Tableau 2 : Paramètres d'agitation thermique des atomes (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni1	0.0253 (4)	0.0396 (5)	0.0431 (4)	0.0044 (4)	0.0068 (3)	-0.0052 (3)
O1	0.038 (2)	0.064 (3)	0.039 (2)	0.016 (2)	0.0125 (17)	-0.0026 (19)
O2	0.037 (2)	0.053 (3)	0.043 (2)	0.016 (2)	0.0112 (16)	-0.0085 (19)
N1	0.024 (2)	0.035 (3)	0.055 (3)	0.001 (2)	0.010 (2)	-0.006 (2)
N2	0.020 (2)	0.037 (3)	0.048 (3)	-0.001 (2)	0.0070 (19)	-0.004 (2)
N3	0.022 (2)	0.042 (3)	0.051 (3)	-0.001 (2)	0.009 (2)	-0.001 (2)
N4	0.028 (2)	0.039 (3)	0.040 (3)	0.002 (2)	0.0097 (19)	-0.008 (2)
C1	0.035 (3)	0.059 (5)	0.063 (4)	0.004 (3)	0.007 (3)	0.007 (3)
C2	0.028 (3)	0.067 (5)	0.091 (5)	0.009 (3)	0.015 (3)	0.015 (4)
C3	0.031 (4)	0.079 (6)	0.087 (5)	0.017 (4)	0.001 (4)	0.024 (4)
C4	0.046 (4)	0.072 (6)	0.063 (4)	-0.002 (4)	-0.005 (3)	0.013 (4)
C5	0.033 (3)	0.049 (5)	0.056 (4)	-0.003 (3)	0.002 (3)	0.006 (3)
C6	0.050 (4)	0.064 (5)	0.044 (3)	0.001 (4)	-0.001 (3)	0.006 (3)
C7	0.050 (4)	0.067 (5)	0.045 (4)	0.005 (4)	0.011 (3)	-0.004 (3)
C8	0.032 (3)	0.044 (4)	0.052 (4)	-0.001 (3)	0.008 (3)	0.002 (3)
C9	0.025 (3)	0.038 (4)	0.044 (3)	0.002 (3)	0.009 (2)	-0.001 (3)
C10	0.022 (3)	0.043 (4)	0.061 (4)	-0.003 (3)	0.008 (3)	0.005 (3)
C11	0.031 (3)	0.037 (4)	0.041 (3)	0.002 (3)	0.007 (2)	-0.004 (3)
C12	0.050 (4)	0.052 (5)	0.055 (4)	-0.011 (3)	0.014 (3)	-0.013 (3)
C13	0.068 (5)	0.069 (6)	0.064 (4)	-0.010 (4)	0.031 (4)	-0.012 (4)
C14	0.094 (6)	0.062 (6)	0.054 (4)	0.004 (5)	0.018 (4)	-0.009 (4)
C15	0.049 (4)	0.059 (5)	0.057 (4)	0.005 (4)	-0.006 (3)	-0.015 (4)
C16	0.030 (3)	0.034 (4)	0.064 (4)	-0.002 (3)	0.005 (3)	-0.005 (3)
C17	0.045 (4)	0.078 (6)	0.094 (5)	-0.021 (4)	0.022 (4)	-0.019 (4)
C18	0.032 (3)	0.060 (5)	0.075 (4)	0.002 (3)	0.018 (3)	0.010 (4)
C19	0.031 (3)	0.071 (6)	0.089 (5)	0.009 (4)	0.018 (3)	0.022 (4)
C20	0.028 (3)	0.076 (6)	0.099 (6)	0.011 (4)	-0.001 (4)	0.025 (5)

C21	0.041 (4)	0.062 (5)	0.065 (4)	0.002 (4)	-0.006 (3)	0.010 (4)
C22	0.035 (3)	0.042 (4)	0.057 (4)	0.003 (3)	0.007 (3)	0.007 (3)
C23	0.049 (4)	0.067 (5)	0.044 (3)	0.004 (4)	-0.002 (3)	0.000 (3)
C24	0.048 (4)	0.061 (5)	0.045 (4)	0.011 (3)	0.011 (3)	-0.004 (3)
C25	0.028 (3)	0.041 (4)	0.048 (3)	0.005 (3)	0.010 (2)	-0.001 (3)
C26	0.026 (3)	0.042 (4)	0.037 (3)	0.005 (3)	0.004 (2)	-0.006 (3)
C27	0.030 (3)	0.025 (4)	0.061 (4)	0.000 (3)	0.008 (3)	0.004 (3)
C28	0.031 (3)	0.034 (4)	0.038 (3)	-0.002 (3)	0.008 (2)	-0.002 (2)
C29	0.042 (4)	0.059 (5)	0.055 (4)	0.002 (3)	0.020 (3)	-0.001 (3)
C30	0.069 (5)	0.072 (6)	0.062 (4)	0.011 (4)	0.037 (4)	0.004 (4)
C31	0.081 (5)	0.058 (5)	0.050 (4)	0.026 (4)	0.014 (4)	-0.002 (3)
C32	0.052 (4)	0.061 (5)	0.050 (4)	0.006 (4)	0.001 (3)	-0.012 (3)
C33	0.038 (3)	0.045 (4)	0.052 (4)	0.002 (3)	0.012 (3)	-0.001 (3)
C34	0.061 (4)	0.073 (6)	0.087 (5)	-0.030 (4)	0.023 (4)	-0.024 (4)

Tableau 3 : Distances (Å) interatomique

Ni1-O1	1.812 (3)	C15-C16	1.399 (8)
Ni1-O2	1.812 (3)	C15-H15	0.9300
Ni1-N2	1.890 (5)	C16-C17	1.492 (8)
Ni1-N4	1.895 (4)	C17-H17A	0.9600
O1-C8	1.320 (6)	C17-H17B	0.9600
O2-C25	1.304 (6)	C17-H17C	0.9600
N1-N2	1.296 (5)	C18-C27	1.385 (8)
N1-C9	1.359 (6)	C18-C19	1.393 (8)
N2-C11	1.449 (6)	C18-H18	0.9300
N3-N4	1.290 (5)	C19-C20	1.374 (9)
N3-C26	1.365 (6)	C19-H19	0.9300
N4-C28	1.452 (6)	C20-C21	1.357 (9)
C1-C2	1.381 (8)	C20-H20	0.9300
C1-C10	1.409 (8)	C21-C22	1.436 (8)
C1-H1	0.9300	C21-H21	0.9300
C2-C3	1.371 (8)	C22-C27	1.404 (7)
C2-H2	0.9300	C22-C23	1.424 (8)

C3-C4	1.348 (9)	C23-C24	1.348 (7)
C3-H3	0.9300	C23-H23	0.9300
C4-C5	1.437 (8)	C24-C25	1.411 (7)
C4-H4	0.9300	C24-H24	0.9300
C5-C10	1.397 (8)	C25-C26	1.397 (7)
C5-C6	1.407 (9)	C26-C27	1.474 (7)
C6-C7	1.369 (8)	C28-C29	1.385 (7)
C6-H6	0.9300	C28-C33	1.406 (7)
C7-C8	1.418 (7)	C29-C30	1.380 (8)
C7-H7	0.9300	C29-H29	0.9300
C8-C9	1.394 (8)	C30-C31	1.383 (9)
C9-C10	1.469 (7)	C30-H30	0.9300
C11-C12	1.370 (8)	C31-C32	1.370 (9)
C11-C16	1.401 (7)	C31-H31	0.9300
C12-C13	1.368 (8)	C32-C33	1.388 (7)
C12-H12	0.9300	C32-H32	0.9300
C13-C14	1.362 (9)	C33-C34	1.471 (8)
C13-H13	0.9300	C34-H34A	0.9600
C14-C15	1.373 (10)	C34-H34B	0.9600
C14-H14	0.9300	C34-H34C	0.9600

Tableau 4 : Angle de liaison(°)

O1-Ni1-O2	179.9 (2)	C15-C16-C17	120.6 (5)
O1-Ni1-N2	92.26 (17)	C11-C16-C17	122.6 (5)
O2-Ni1-N2	87.66 (17)	C16-C17-H17A	109.5
O1-Ni1-N4	88.10 (17)	C16-C17-H17B	109.5
O2-Ni1-N4	91.98 (17)	H17A-C17-H17B	109.5
N2-Ni1-N4	179.25 (18)	C16-C17-H17C	109.5
C8-O1-Ni1	126.6 (4)	H17A-C17-H17C	109.5
C25-O2-Ni1	126.9 (4)	H17B-C17-H17C	109.5
N2-N1-C9	120.8 (4)	C27-C18-C19	119.0 (6)
N1-N2-C11	110.0 (4)	C27-C18-H18	120.5
N1-N2-Ni1	127.9 (3)	C19-C18-H18	120.5

C11—N2—Ni1	121.8 (3)	C20—C19—C18	121.4 (7)
N4—N3—C26	120.6 (5)	C20—C19—H19	119.3
N3—N4—C28	110.3 (4)	C18—C19—H19	119.3
N3—N4—Ni1	128.2 (3)	C21—C20—C19	120.9 (6)
C28—N4—Ni1	121.4 (3)	C21—C20—H20	119.6
C2—C1—C10	119.5 (6)	C19—C20—H20	119.6
C2—C1—H1	120.2	C20—C21—C22	119.6 (6)
C10—C1—H1	120.2	C20—C21—H21	120.2
C3—C2—C1	120.7 (7)	C22—C21—H21	120.2
C3—C2—H2	119.7	C27—C22—C23	120.0 (5)
C1—C2—H2	119.7	C27—C22—C21	118.7 (6)
C4—C3—C2	121.6 (6)	C23—C22—C21	121.3 (6)
C4—C3—H3	119.2	C24—C23—C22	121.0 (5)
C2—C3—H3	119.2	C24—C23—H23	119.5
C3—C4—C5	120.0 (6)	C22—C23—H23	119.5
C3—C4—H4	120.0	C23—C24—C25	121.9 (6)
C5—C4—H4	120.0	C23—C24—H24	119.0
C10—C5—C6	119.7 (5)	C25—C24—H24	119.0
C10—C5—C4	118.3 (6)	O2—C25—C26	122.9 (5)
C6—C5—C4	122.0 (6)	O2—C25—C24	118.0 (5)
C7—C6—C5	121.9 (5)	C26—C25—C24	119.1 (5)
C7—C6—H6	119.1	N3—C26—C25	125.5 (4)
C5—C6—H6	119.1	N3—C26—C27	114.5 (5)
C6—C7—C8	120.0 (6)	C25—C26—C27	119.9 (5)
C6—C7—H7	120.0	C18—C27—C22	120.4 (5)
C8—C7—H7	120.0	C18—C27—C26	121.7 (5)
O1—C8—C9	122.5 (5)	C22—C27—C26	117.9 (5)
O1—C8—C7	117.2 (5)	C29—C28—C33	122.1 (5)
C9—C8—C7	120.3 (5)	C29—C28—N4	118.0 (5)
N1—C9—C8	125.8 (5)	C33—C28—N4	119.9 (5)
N1—C9—C10	115.0 (5)	C30—C29—C28	119.1 (6)
C8—C9—C10	119.0 (5)	C30—C29—H29	120.4
C5—C10—C1	119.9 (5)	C28—C29—H29	120.4

C5—C10—C9	119.0 (5)	C29—C30—C31	119.9 (6)
C1—C10—C9	121.1 (5)	C29—C30—H30	120.1
C12—C11—C16	120.7 (5)	C31—C30—H30	120.1
C12—C11—N2	119.3 (5)	C32—C31—C30	120.4 (6)
C16—C11—N2	120.0 (5)	C32—C31—H31	119.8
C13—C12—C11	121.4 (6)	C30—C31—H31	119.8
C13—C12—H12	119.3	C31—C32—C33	121.9 (6)
C11—C12—H12	119.3	C31—C32—H32	119.1
C14—C13—C12	119.2 (7)	C33—C32—H32	119.1
C14—C13—H13	120.4	C32—C33—C28	116.6 (6)
C12—C13—H13	120.4	C32—C33—C34	121.4 (6)
C13—C14—C15	120.5 (6)	C28—C33—C34	121.9 (5)
C13—C14—H14	119.8	C33—C34—H34A	109.5
C15—C14—H14	119.8	C33—C34—H34B	109.5
C14—C15—C16	121.6 (6)	H34A—C34—H34B	109.5
C14—C15—H15	119.2	C33—C34—H34C	109.5
C16—C15—H15	119.2	H34A—C34—H34C	109.5
C15—C16—C11	116.6 (6)	H34B—C34—H34C	109.5

Résumé :

Ce mémoire de master intitulé « Synthèse et étude structurale d'organo-chélates tinctoriaux » est consacré à l'étude des colorants azoïques et leur complexes organométalliques, qui constituent une classe particulière de la chimie dont l'importance et l'intérêt restent encore de nos jours considérables. Le contenu de ce mémoire qui s'articule autour d'une modeste contribution à l'étude d'une certaine classe d'azo-composés porteurs du chromophore (-N = N-) et leur complexe organométallique est subdivisée comme suit :

- Une introduction générale, permettant de positionner l'intérêt du sujet, suivie d'un premier chapitre consacré à un bibliographique sur les colorants azoïques et leur complexes organométalliques : historique, les méthodes, les propriétés, les application, type des ligands.
- Le deuxième chapitre porte sur la synthèse d'une série des colorants azoïques et leur complexes organométalliques suivie par l'étude analytique caractéristique de structure obtenue par les méthodes spectroscopique usuelles : UV Visible, IR, ainsi qu'une résolution structurale par diffraction RX.

La résolution structurale a montré que : Le complexe Bis [1-(o-tolyldiazényle) naphtalèn-2-ol] nickel (II), présente une structure mononucléaire, cristallise dans le groupe d'espace monoclinique **P2₁/c**. Cette nouvelle structure nous a servies de base à l'interprétation d'un certain nombre de propriétés géométriques caractéristiques de ce complexe.

Mots clés : Complexe organo-chélate de Ni (II), colorant azoïque métallifères, ligands chélates, DRX, IR, UV Visible.

Abstract:

This master's thesis entitled "Synthesis and structural study of dye organo-chelates" is devoted to the study of azo dyes and their organometallic complexes, which constitute a particular class of chemistry whose importance and interest still remain high. nowadays considerable. The content of this thesis, which revolves around a modest contribution to the study of a certain class of azo-compounds bearing the chromophore (-N = N-) and their organometallic complex, is subdivided as follows:

- A general introduction, allowing to position the interest of the subject, followed by a first chapter devoted to a bibliography on azo dyes and their organometallic complexes: history, methods, properties, applications, type of ligands.
- The second chapter deals with the synthesis of a series of azo dyes and their organometallic complexes followed by the characteristic analytical study of the structure obtained by the usual spectroscopic methods: UV Visible, IR, as well as a structural resolution and crystallographic study by X-ray diffraction.

Structural resolution showed that: Bis[1-(o-tolyldiazenyl)naphthalen-2-ol]nickel (II) complex.

Presents a mononuclear structure, crystallizes in the monoclinic space group P21/c. This new structure served as a basis for the interpretation of a number of characteristic geometric properties of these complexe.

Key words: Ni(II) organo-chelate complex, metalliferous azo dye, chelated ligands, XRD, IR, Visible UV.

ملخص:

أطروحة الماجستير هذه بعنوان "التركيب والدراسة الهيكلية للصبغة العضوية المخلبة" مكرسة لدراسة صبغات الأزو ومجمعاتها المعدنية العضوية ، والتي تشكل فئة معينة من الكيمياء لا تزال أهميتها واهتمامها مرتفعين في الوقت الحاضر. محتوى هذه الأطروحة ، الذي يدور حول مساهمة متواضعة في دراسة فئة معينة من مركبات الأزو الحاملة للكروموفور (-N = N-) ومركبها العضوي المعدني ، ينقسم على النحو التالي:

- مقدمة عامة ، تسمح بتحديد موضع اهتمام الموضوع ، يليها فصل أول مخصص لأبليو جرافيا عن أصباغ الأزو ومجمعاتها العضوية المعدنية: التاريخ ، والأساليب ، والخصائص ، والتطبيقات ، ونوع الروابط.
- يتناول الفصل الثاني تركيب سلسلة من أصباغ الأزو ومجمعاتها العضوية المعدنية متبوعة بالدراسة التحليلية المميزة للهياكل التي تم الحصول عليها بالطرق الطيفية المعتادة: الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، الأشعة تحت الحمراء. بالإضافة إلى الاستبانة الهيكلية والدراسة البلورية عن طريق حيود الأشعة السينية.

أظهر التحليل الإنشائي أن: معقد ثنائي [1 (o-tolyldiazenyl) -النفثالين-2-ol-نيكل(II)] يقدم بنية أحادية النواة ، تتبلور في المجموعة الفضائية أحادية الميل P21 / c. كان هذا الهيكل الجديد بمثابة أساس لتفسير عدد من الخصائص الهندسية المميزة لهذه المعقد.

الكلمات الأساسية: (II) Ni مركب عضوي مخليبي ، صبغة أزو المعدنية ، روابط مخليبية ، XRD ، IR ، UV المرئي.