

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 organique

Présenté par :
ZAOUIA Asma

THEME

Synthèse de colorants azoïques via des réactions de couplage diazoïque et leur application en tant qu'additifs alimentaires

Soutenu le 30/06 /2025

Devant le jury :

Dr. BENABDERRAHMANE.W	MCA	Univ. de Skikda	Président
Dr. YAHIA. W	MCA	Univ. de Skikda	Rapporteur
Dr. MELAIS.N	MCA	Univ. de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciements

Avant de démarer ce travail qui représente la fin d'un parcours d'étude riche en experiences humaines et académiques, je tiens à remercier Dieu mon créateur pour nous avoir.

Je tiens à remercier mon encadrante Madame **YAHIA.W**, maître de conférence à l'université skikda , pour son disponibilité, son soutien, son dynamisme et son encouragement prodigué tout au long de ce travail et pour ses qualités humaines que j'avais pu découvrir au cours du temps.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame **BENABDERRAHMANE.W** maître de conférence a l'université skikda, pour avoir accepté de présider ce jury.

Toutes mes gratitudes ont à Madame **MELAIS.N** , maitre de conférence à l'université de skikda , d'avoir pris le temps de juger et examiner ce travail.

Je souhaite a remercier tous les membres du laboratoire de la chimie pour l'esprit de coopération dont ils ont toujours fait preuve.

Et sans oublier de remercier également M^r **AYADI. H** maître de conférence à l'université skikda , M^{me} **BENHAMIDECHE.S** professeur à l'université skikda et M^{me} **FERKOUS.H** maître de conférence à l'université skikda pour leur aide a réaliser les analyses spectrales

Sans oublier tous ceux qui m' aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce modeste travail ainsi qu'à tout le collectif des enseignants qui ont contribué à notre formation.

A vous tous, merci



Dédicace

*Je viens d'achever la réalisation de ce mémoire, je tiens
à dédier ce modeste travail à :*

*Ma jolie **maminou** toujours tu étais avec moi tu es la
formidable mère*

*A mon **papa** qui a fait l'impossible pour moi.*

*Cette réussite est pour vous mes parents. Vous m'avez aidé
chaleureusement avec vos demandes à dieu .je sais que ça
ce n'est pas suffisant pour vous mériter plus que ça.*

*A mes sœurs **Selma, Aya.***

*A mon coquet frère **Akram.***

*Et ne jamais oublier nos chouchous **Nourimen et Ouais***

*A mes chers collègues de travail : **Meriem, Nora, Asma,
Habiba, Hassina, Naziha ,et Rayane.***

*Pour toute la promotion du master chimie organique.
Ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près et de loin à la réalisation
de ce projet je vous dis merci*



Sommaire

LISTE DES ABRÉVIATIONS	III
LISTE DES TABLEAUX	IV
LISTE DES FIGURES	VI
INTRODUCTION GENERALE	1

PARTIE 1 : SYNTHÈSES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS

I-1. Historique	4
I-2. Généralités sur la couleur	4
I-2.1. La couleur et sa perception	4
I-2.2. Les nuanciers de couleurs	4
I-2.3. L'absorption sélective	5
I-3. Relation entre couleur et constitution chimique	5
I-3.1. Découverte des groupements chromophores (théorie de Witt)	5
I-3.2. Chromophore et auxochrome	6
I-4. Classification des colorants	9
I-4.1 classification selon l'origine	9
I-4.2. Classification selon le mode d'utilisation : Classification tinctoriale	11
I-4.3. Classification selon leur structure chimique	14
I-5. Applications et utilités des colorants	17

CHAPITRE II : LES COLORANTS AZOÏQUES

II.1. Historique	24
II-2. Propriétés physico-chimiques	25

II-3. Structure et réactivité des azoïques _____	28
II-4. Méthodes de Synthèse des colorants azoïques _____	30
II-4-1. Diazotation : _____	31
II-4-2. Copulation diazoïque _____	34
II-5. Composants de copulation _____	35
II-5-1. Les dérivés du Benzène _____	35
II-5-2. Les Dérivés de naphtalène _____	36
II-6. Autre méthodes de formation des composés azoïques _____	37
II-6-1. Réduction des dérivés nitro aromatiques en milieu alcalin _____	37
II-6-2. Réduction des composés nitrosés par AlLiH_4 _____	38
II-6-3. Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés _____	38
II-6-4. Condensation d'hydrazines et de quinones _____	38
II-7. Familles des composés azoïques _____	38
II-7-1. Mono azoïque _____	38
II-7-2. Diazoïques _____	39
II-8. Composés azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique _____	39
II-9. Utilités _____	41
II-10. Toxicité _____	41

PARTIE 2 : ETUDE EXPERIMENTALES

CHAPITRE I : MATERIELS, REACTIFS ET METHODES

I-1. Introduction _____	45
I-2. Synthèse chimique et caractérisation _____	45
I-3. Matériels et appareils utilisés _____	46
I-4. Réactifs _____	47
I-5. Méthodes et conditions communes _____	48

I-5.1. Magneson II	48
I-5.2- Jaune de Soudan	56
I-5.3. 1,3-diphényltriazène[4]	59
I-5.4. Préparation d'un dérivé du Méthyle orange (Hélianthine)	61
I-5.5. L'OrangeII	65
I-5.6. La carmoisine	67
I-6. Techniques d'analyse utilisées pour identifier les colorants synthétisés	69
I-6-1. Recristallisation	69
I-6.2. Point de fusion:	70
I-6.3. Chromatographie sur couche mince (CCM)	71
I-6-4. Spectrophotométrie UV-visible	71
I-6-5. Spectroscopie infrarouge IR	72

CHAPITRE II :RESULTATS ET DISCUSSION

II-1. Acétanilide	74
II-2.-nitroacétanilide	74
II-3. p-nitroaniline	75
II-4. Magneson II	77
II-5. Jaune du soudan	79
II-6. Le 1.3 diphényltriazéne	80
II-7. Dérivé de l'Hélianthine	81
II-8. Orange II	82
II-9. Carmoisine	84
II-10.Comparaison entre les colorants alimentaires synthétisés et leurs homologues commerciaux	86
Conclusion général	91
Résumé	

Liste des abréviations

D : Densité

DJA : Dose journalière admissible.

PNA: Para Nitro Aniline

E : Electrophile

IR : Infra rouge.

m : Masse (g).

M : Masse molaire (g/mol).

n : Quantité de la matière (mol).

R : Rendement.

T° : Température.

T° amb : Température ambiante

T° éb: Température d'ébullition

T°_f: Température de fusion.

UV : Ultraviolet.

V : Volume (L).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ si l est exprimée en cm)

λ_{max} : Longueur d'onde du maximum d'absorption

° C : Degré Celsius.

% : Pourcentag

Listes des tableaux

PARTIE 01

Chapitre I: Généralité des colorants

Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et auxotrophes classés par intensité croissante	06
Tableau I.2	Classification des colorants selon leur structure chimique	17
Tableau I.3	Répertoire de quelques colorants alimentaires	19
Tableau I.4	Répertoire de quelques colorants à usage cosmétologique	20

Chapitre II: Les colorant azoïques

Tableau II.1	Transition $\pi \rightarrow \pi^*$	29
Tableau II.2	Les dérivés du Benzène	36
Tableau II.3	Les Dérivés de naphthalène	37
Tableau II.5	les différents types des composés mono azoïques	38
Tableau II.6	les différents types des composés diazoïques.	39
Tableau II.7	structure de Composés azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique	40

Listes des tableaux

PARTIE 02

Chapitre I: Matériels, réactifs et méthodes

Tableau I.1	Molécules à synthétiser et leurs substrat	45
Tableau I.2	Réactifs communs de toutes les synthèses	47
Tableau I.3	Réactifs spécifiques à chaque synthèse	47

Chapitre II: Résultats et discussion

Tableau II.1	Bandes caractéristiques du spectre IR du MagnesonII	78
Tableau II.2	Bandes caractéristiques du spectre IR du dérivé de l'Hélianthine	82
Tableau II.3	Bandes caractéristiques du spectre IR du Orange II	84
Tableau II.4	Bandes caractéristiques du spectre IR de la carmoisine	86

Listes des figures

PARTIE 01

Chapitre I: Généralités sur les colorants

Figure I.1	Spectre de la lumière blanche.	5
Figure I.2	Les effets des groupements auxochromes	9
Figure I.3	Minium de plomb	9
Figure I.4	Ocre rose	9
Figure I.5	Oxyde de fer rouge	9
Figure I.6	Cochenille	10
Figure I.7	Rouge cochenille /Acide carminique/ carmin (E120)	10
Figure I.8	Garance (Rubiactinctorium)	10
Figure I.9	Structure du rouge de cochenille.	11
Figure I.10	Structure de la molécule de jaune de quinoléine	11
Figure I.11	Structure de l'Acide Orange 7	12
Figure I.12	Structure de Basic Green 4.	12
Figure I.13	Mode de teinture du rouge para	13
Figure I.14	Structure chimique de l'indigo et son leuco-dérivé	13
Figure I.15	Structure de colorant mordant bleue 9.	14

Listes des figures

Chapitre II: les colorants azoïques

Figure II.1	Structure de l'azobenzène.	25
Figure II.2	Structure d'acide benzidine diazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique (Rouge Congo)	25
Figure II.3	Structure de colorant Orange	26
Figure II.4	Structure d'azohydrazone	27
Figure II.5	Structure d'aminoazo..	27
Figure II.6	Structure Azo et hydrazo	27
Figure II.7	Structure d'aminoazo	28
Figure II.8	Structure de méthyle orange	28
Figure II.9	structure de L'azobenzène trans et cis	29
Figure II.10	structure de cis et trans azobenzènes	28
Figure II.11	Structure d'ammonium-azonium.	30
Figure II.12	Structure de l'addition et l'oxydation sur le groupe azo	30
Figure II.13	Schéma de la réaction de la diazotation des amine	31
Figure II.14	Structure de diazométhane	31
Figure II.15	Structure de l'azobisisobutyronitrile	32
Figure II.16	stabilité de l'ion aryldiazonium	32
Figure II.17	les différentes réactions de perte de N ₂ .	33
Figure II.18	Réduction du groupe diazonium en hydrazine	33
Figure II.19	Réaction de copulation	34
Figure II.20	Structure d'anion de phenoxide	34
Figure II.21	Copulation d'ion phenoxide	34
Figure II.22	copulation d'amine aromatique tertiaire	35
Figure II.23	Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinale anaérobie chez les mammifères (Brown et Devito, 1993)	43

Listes des figures

PARTIE II

Chapitre I: Matériels, réactifs et méthodes

Figure I.1	Distillation d'aniline.	48
Figure I.2	Préparation de l'acétanilide.	49
Figure I.3	Précipitation de l'acétanilide	49
Figure I.4	Filtration de l'acétanilide	50
Figure I.5	Filtration de l'acétanilide	50
Figure I.6	Dissolution de l'acétanilide	51
Figure I.7	Mélange réactionnel	51
Figure I.8	Précipitation de 4-nitroacétanilide	52
Figure I.9	Filtration de 4-nitroacétanilide	52
Figure I.10	4-nitroacétanilide pur	52
Figure I.11	Dissolution de 4-nitroacétanilide	53
Figure I.12	D'acétylation de 4-nitroacétanilide	53
Figure I.13	4-nitroaniline pur	54
Figure I.14	Préparation des solution A et B .	54
Figure I.15	Préparation de sel diazonium	55
Figure I.16	Préparation de solution C	55
Figure I.17	Copulation entre le sel diazonium et 1-Naphtol	55
Figure I.18	Filtration sur Büchner	56
Figure I.19	Magneson II brute	56
Figure I.20	Diazotation d'aniline	56
Figure I.21	préparation du solution nitrite	57
Figure I.22	préparation du solution 2-naphtol	57
Figure I.23	Copulation de sel diazonium avec le 2-Naphtol	58

Figure I.24	filtration sur Büchner du précipité du jaune du soudan	58
Figure I.25	jaune du soudan brut	59
Figure I.26	diazotation d'aniline	59
Figure I.27	préparation du solution de nitrite	60
Figure I.28	copulation entre sel de diazonium et l'acétate de sodium	60
Figure I.29	formation du précipité du 1,3-diphényltriazène	61
Figure I.30	recristallisation du 1,3-diphényltriazène	61
Figure I.31	diazotation de l'acide sulfanilique	62
Figure I.32	préparation du sel diazonium de l'hélianthine	62
Figure I.33	copulation entre le sel de diazonium et diméthyl-amino benzaldéhyde	63
Figure I.34	Neutralisation du hélianthine brute	63
Figure I.35	filtration et séchage du hélianthine	64
Figure I.36	hélianthine recristallisé	64
Figure I.37	Préparation de produits de départ	65
Figure I.38	Formation de sel diazonium.	65
Figure I.39	Préparation de solution de 2-Naphtol .	66
Figure I.40	Copulation entre le 2-Naphtol et l'acide sulfanilique	66
Figure I.41	Filtration et séchage du Orange II brute	67
Figure I.42	Diazotation de l'acide sulfanilique	67
Figure I.43	Préparation du copulant	68
Figure I.44	Copulation entre le sel diazonium et la solution d'acide	68
Figure I.45	Filtration et séchage de la carmoisine brut.	68
Figure I.46	L'Electrotherma l'appareil de mesure de la température de la fusion	70
Figure I.47	Agilent Cary 60UV-vis Appareil pour mesure les longueurs d'onde d'absorption maximale(λ_{max}).	71
Figure I.48	IRAFFINTY-1S : Appareil pour mesure les différentes vibrations des groupements fonctionnels.	72

Listes des figures

Chapitre II: Résultats et discussion

Figure II.1	Spectre UV du PNA.	76
Figure II.2	Spectre UV du Magneson II	77
Figure II.3	Spectre IR du Magneson II.	78
Figure II.4	Spectre UV du Jaune du soudan.	79
Figure II.5	Spectre IR de l' Hélianthine.	81
Figure II.6	Spectre UV Orange II.	83
Figure II.7	Spectre IR Orange II.	83
Figure II.8	Spectre UV du carmoisine	85
Figure II.9	Spectre IR du carmoisine	85
Figure II.10	Orange II commercial et synthétique	86
Figure II.11	Carmoisine commercial et synthétique	88
Figure II.12	La CCM du carmoisine commercial et synthétique.	88

Introduction Générale

Introduction générale

Les colorants sont définis comme étant des composés chimiques, naturels ou synthétiques, en général se sont des composés insaturés et aromatiques dont leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués (les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, pharmaceutique...etc).

La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve).

Les colorants azoïques, qui représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes, sont des composés contenant le groupement azo ($-N=N-$) de formule générale ($R-N=N-R'$) reliant deux cycles aromatiques, découvert vers 1860 par le chimiste anglais, né allemand, Johan Griess [1,2].

La synthèse de ces composés repose principalement sur une étape clé : la réaction de couplage diazoïque. Ce processus implique la formation préalable d'un sel diazonium, obtenu par le traitement des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux [3], suivi d'une réaction de copulation diazoïque avec un composé activé électrophile, tel qu'un phénol ou une amine aromatique secondaire, permettant ainsi la formation du groupement azoïque.

La présente étude se propose donc d'examiner les mécanismes de synthèse des colorants azoïques, ainsi que leur principale application dans le domaine alimentaire, en mettant en lumière les avantages, les risques et les régulations associés à leur usage.

Dans le cadre de ce travail, nous avons mis en oeuvre la synthèse de six colorants azoïques dont **le jaune du sudan**,; **Le Magneson II** et **le 1,3-diphényltriazone** utilisés pour la préparation de certains réactifs; **orange diméthyl** (Hélantine) ?? utilisé comme indicateur de pH et comme colorant cytoplasmique et enfin, **l'orange II** et **le carmoisine** comme étant des colorants alimentaires.

Ce mémoire est scindé en deux parties:

La partie bibliographique qui est subdivisée en deux chapitres intitulés respectivement:

- Chapitre I : Généralités sur les colorants.
- Chapitre II : Les colorants azoïques.

La partie expérimentale est subdivisée à son tour en deux chapitres:

- Chapitre I : Matériels, réactifs et méthodes utilisés.
- Chapitre IV : Résultats et discussion.

Ce manuscrit sera couronné par une conclusion générale.

Références

[1] ABRAHART E.N.; Dyes and Their Intermediates; Ed Edward Arnolds; (1987).

[2] OTHMER K.; Encyclopedia of Chemical Technology; Vol.5; John Wiley and Sons; Encyclopédie Encarta; (2005).

[3] VENKATARAMAM K.; the Chemistry of Synthetic Dyes; Vol.III; John Xiley et Sons ; New York ; (1987).

Partie 1:
Synthèses bibliographiques

Chapitre I :
Généralités sur les colorants

I-1. Historique

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

Mais ce n'est qu'à partir du 19^{ème} siècle que les colorants ont fait l'objet d'étude chimique et l'année 1856 marque un tournant dans la connaissance chimique des colorants, le chimiste anglais William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant appelé communément "la mauve". Par la suite un autre chimiste du nom de Gris procéda à la synthèse des premiers colorants azotés en 1862. Ces expériences ont été couronnées en 1876 par l'obtention du premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène) par le chimiste H. KARO.

Ces connaissances ont permis au 20^{ème} siècle le développement d'une grande industrie de la fabrication des colorants qui a donné naissance à plus de 5000 colorants synthétiques. [1]

I-2. Généralités sur la couleur

Avant d'entreprendre d'une manière spécifique les colorants, il est nécessaire d'aborder la notion de "couleur", quelques propriétés et les mécanismes pour la percevoir.

I-2.1. La couleur et sa perception

La couleur est la perception visuelle d'un objet quelconque mettant en jeu la répartition spectrale de la lumière visible. Ainsi définie, la couleur est une entité immatérielle ; sa perception repose nécessairement sur le renvoi des radiations des différentes longueurs d'onde de la lumière visible vers l'œil. La perception de la couleur dépend de plusieurs facteurs dont principalement :

- L'état de l'œil qui diffère d'un sujet à un autre.
- Le degré de luminosité. [2].

I-2.2. Les nuanciers de couleurs

Une couleur peut passer par différents degrés et on parle alors de nuance. La notion de nuancier de couleur est d'établir des mots communs pour décrire l'ensemble des couleurs existantes. Un nuancier est un recueil renfermant un ensemble de couleurs définies visuellement, dont chacune est reproduite sur un support en papier ou métallique et associée à un code unique, qui permettra de la reproduire.

Actuellement, les nuanciers sont très utilisés dans tous les domaines, par exemple la reproduction de la teinture automobile.

I- 2.3. L'absorption sélective

L'ensemble des longueurs d'onde forment la couleur blanche varient entre 400nm et 800nm. Ces limites correspondent respectivement à la couleur violet et rouge. Au-delà de cet intervalle, se situe respectivement les ultraviolets et les infrarouges qui ne peuvent pas être perçu par l'œil.

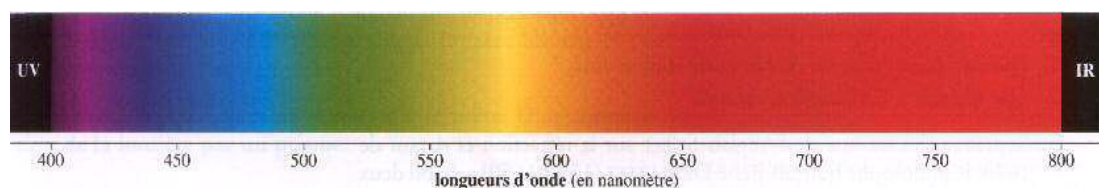


Figure I-1 : spectre de la lumière blanche.

Quand un rayon atteint un objet coloré, plusieurs éventualités sont à envisager :

- Si toutes les radiations sont absorbées l'objet paraît noir.
- Si toutes les radiations sont réfléchies l'objet paraît blanc.
- Si l'objet absorbe une certaine radiation et réfléchit l'autre partie, l'objet paraît coloré.

Ces différences de colorations sont dues principalement aux phénomènes de l'absorption et la diffusion. Pour conclure, tout objet coloré diffuse les rayons du spectre lumineux correspondant à sa propre couleur et absorbe les autres. [3]

I-3. Relation entre couleur et constitution chimique

La définition de la couleur comme conséquence de la diffusion et l'absorption d'ondes bien définies, et la présentation du mécanisme du fonctionnement de l'œil, nous entraînent à s'interroger sur la nature moléculaire des couleurs (et donc des colorants). En fait, la réponse à cette interrogation n'a vu le jour qu'après plusieurs théories que nous allons présenter sommairement dans ce qui suit :

I-3.1. Découverte des groupements chromophores (théorie de Witt)

C'est la disposition des atomes au sein d'une molécule qui détermine la couleur. Les isomères peuvent être colorés ou incolores en fonction de leur constitution chimique. Les isomères qui ne possèdent pas certains groupes caractéristiques, demeurent non colorés. Le

chimiste Witt a eu à constater en 1876 que les substances colorées renfermaient toutes un groupement caractéristique auquel il donne l'appellation de « chromophore ».

L'introduction d'un chromophore au sein d'un hydrocarbure qui devient un chromogène, permet de le colorer. Les chromophores sont généralement des groupes portant des doubles liaisons.

Le tableau ci-après présente quelques groupes chromophores et auxotrophes identifiés par Witt : [4]

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxotrophes classés par intensité croissante

Chromophores	Auxochromes
Azo(-N=N-) - groupe azoïque	Amino(-NH ₂)
Nitroso(-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (C=O)-groupe cétonique ou carbonyle	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro(-NO ₂ ou =NO-OH)-groupe nitroso	Alkoxy(-OR)
Sulfure(>C=S)- groupe thio carbonyle	Groupes donneurs d'électrons

C'est la présence d'un groupe chromophore avec une double liaison chromophorique qui donne la coloration à une molécule

- Quand le chromogène possède un deuxième groupe un auxochrome, il devient un colorant.
- Il faut rappeler enfin que d'autres éléments capables de donner de la couleur ont été découverts par la suite. [5]

I-3.2. Chromophore et auxochrome

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène.

Les groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. [6]

A. Chromophore

- **Définition**

Un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de doubles et de simples liaisons. L'existence d'une séquence suffisamment longue de doubles liaisons conjuguées dans une molécule organique, ou l'association avec un ou plusieurs auxochromes, crée un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayonnement incident et ainsi l'absorber. Les chromophores sont donc responsables de l'aspect coloré des colorants organiques comme tente de l'expliquer la théorie de Witt. En effet, certains rayonnements sont absorbés tandis que d'autres sont reflétés, diffusés ou transmis. [7]

- **Influence des groupements chromophores sur l'absorption de la lumière**

L'effet d'un groupement chromophore dépend du nombre de liaisons multiples conjuguées qu'il comporte: plus il y en a et plus le domaine d'absorption s'étend vers des longueurs d'ondes élevées. [8]

- **Groupements chromophores des espèces chimiques colorées**

Les groupements chromophores ne comportant qu'un faible nombre de liaisons multiples conjuguées absorbent des rayonnements ultraviolets et diffusent donc toutes les lumières du spectre visible: elles sont incolores.

Lorsque le nombre de liaisons conjuguées augmente le domaine d'absorption s'étend vers des longueurs d'ondes de plus en plus grandes et à partir de sept liaisons conjuguées l'absorption se fait dans le domaine visible et permet aux espèces organiques d'être colorées. [9]

B. Auxochrome

- **Définition**

Un auxochrome (gr auxanein [romanisé], « augmenter ») est, dans une molécule, un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence, et donc la longueur d'onde d'absorption d'un chromophore. Ces groupes auxochromes augmentent la délocalisation

électronique, modifiant ainsi les énergies d'absorption donc les coefficients d'extinction molaires et les fréquences d'absorption. Ils jouent parfois un rôle dans l'accroche du colorant sur le matériau.

Si la fréquence d'absorption est diminuée, l'effet est dit bathochrome. L'absorption se déplace alors vers les grandes longueurs d'onde, vers l'infrarouge.

Si la fréquence d'absorption est augmentée, l'effet est dit hypsochrome. L'absorption se déplace vers les petites longueurs d'onde, vers l'ultraviolet. [10]

- **Auxochromes principaux**

La plupart des auxochromes sont des groupements pouvant former des sels. Ce sont des acides ou des bases susceptibles de se fixer seuls sur le support (colorant réactif) et de résister à la lumière, à l'eau ou au savon.

Auxochromes			
Acides	—OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
Basiques	—NH ₂	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—N—R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{—N—R} \end{array}$
Halogènes	—I	—Br	—Cl

- **Influence des groupements auxochromes sur les groupements chromophores**

Les groupements auxochromes peuvent venir renforcer l'effet des groupements chromophores. Lorsqu'ils leur sont associés: un groupement auxochrome situé sur un groupement chromophore étend le domaine d'absorption vers des longueurs d'ondes plus faibles. Cette extension du domaine d'absorption peut soit:

- Influencer la couleur de l'espèce chimique.
- Soit permettre de passer d'une absorption dans l'ultraviolet à une absorption dans le visible et donc de donner une coloration à une espèce qui sans ce groupement serait incolore

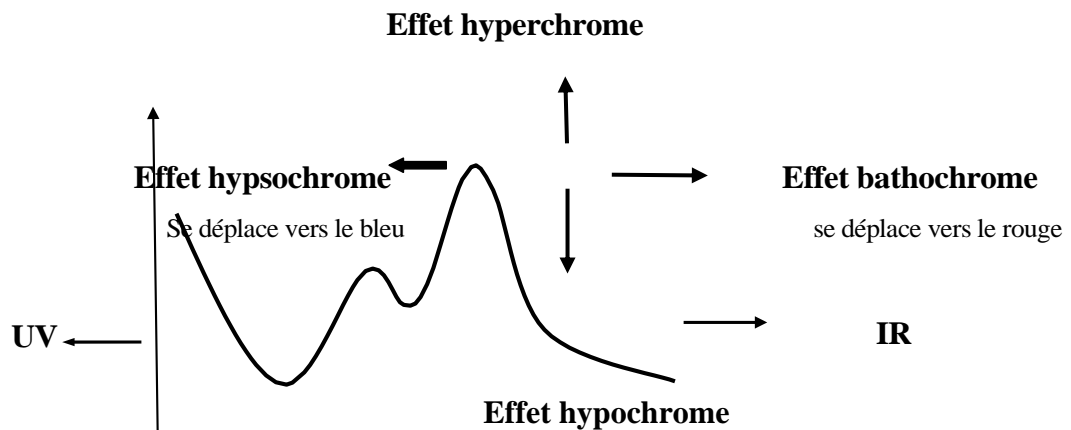


Figure I-2: les effets des groupements auxochromes.

I.4. Classification des colorants

On distingue deux grandes familles des colorants : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

I.4.1 classification selon l'origine

I-4.1.1. Colorants naturels

Il existe différents types de pigments dans la nature. Les pigments d'origine végétale sont les plus nombreux, mais il existe les pigments d'origine animale et minérale.

- **Pigments d'origine minérale**

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



Figure1-3: Minium de plomb. [11]



Figure I-4: Ocre rose. [12]



FigureI-5: Oxyde de fer rouge. [13]

- **Pigments d'origine animale**

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



Figure I-6: Cochenille [14]



Figure I-7: Rouge cochenille /Acide carminique/
Carmin (E120) .[15]

- **Pigments d'origine végétale**

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



Figure I-8: Garance (Rubiainctorium). [16]

I-4.1.2. Colorants synthétiques

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

- **Colorants synthétiques**

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

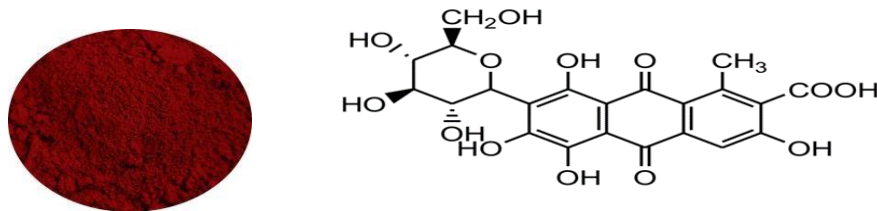


Figure I-9: structure du rouge de cochenille.

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

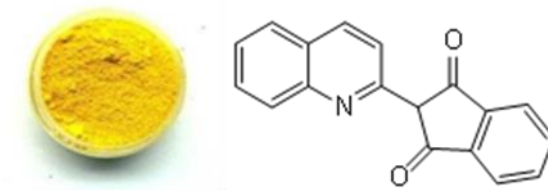


Figure I-10 : structure de la molécule de jaune de quinoléine.

I-4.2. Classification selon le mode d'utilisation : Classification tinctoriale

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Les éléments les plus importants sont la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I-4.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Ces colorants permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinonique ou triphénylméthane (bleu et vert)

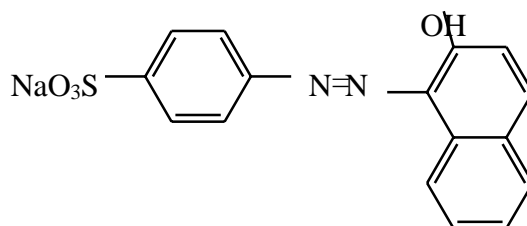


Figure I-11 : Structure de l'Acide Orange 7.

I-4.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau.

Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

Exemple : Basic Green4

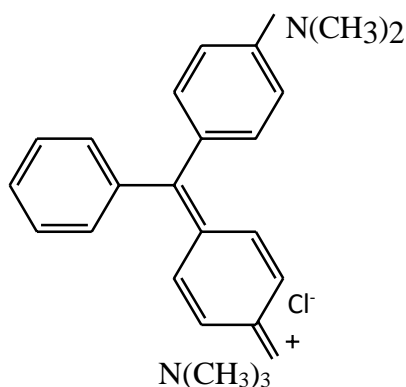


Figure I-12: Structure de Basic Green 4.

I-4.2.3. Colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

I-4.2.7. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

Exemple : colorant mordant bleue 9

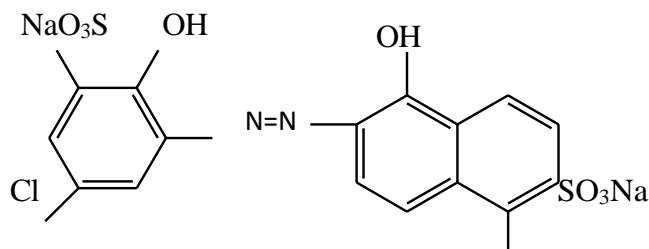


Figure I-15: structure de colorant mordant bleue 9.

I.4.2.8. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I-4.3. Classification selon leur structure chimique

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore. Les colorants peuvent être classés en plusieurs familles suivant leur structure chimique de base :

I-4.3.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.

Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. [19] [20] Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents.

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation. [21]

I-4.3.2. Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances.

Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille. [21]

I-4.3.3. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux. [22] [23] [24]

I-4.3.4. Colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression. [25] [26]

I-4.3.5. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

I-4.3.6. Colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central.

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

I-4.3.7. Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

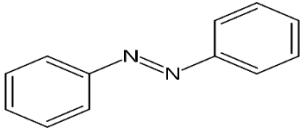
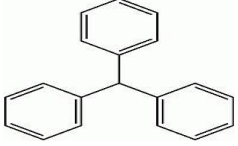
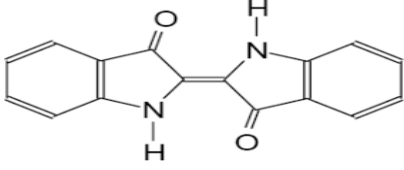
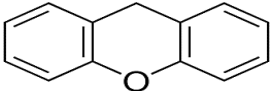
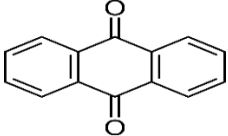
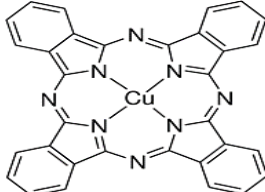
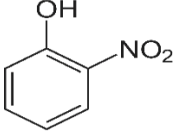
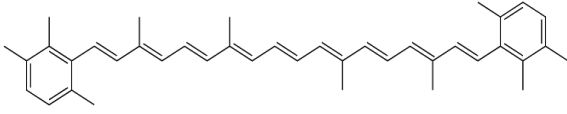
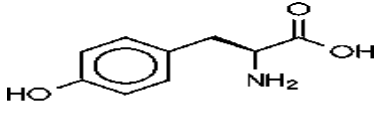
I-4.3.8. Caroténoïdes

Ils concernent les teintures jaunes et rouges et sont constitués de polyterpènes. Parmi eux le β - carotène (C₄₀H₅₆) forme avec ses isomères la provitamine A et se trouve dans les carottes, l'huile de palme, les grains de citrouille, la luzerne, les orties et les brocolis. Cette provitamine est obtenue à partir de ces plantes sèches par l'éther ou le trichloréthylène.

I-4.3.9. Mélanines

Ce sont des pigments naturels bruns et noirs résistants dont la structure de base est la **tyrosine**: On les trouve dans les cheveux, la peau, les yeux des mammifères et dans les plantes. Ils sont insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la teinture des cheveux et des fourrures. [27]

Tableau 1-2: Classification des colorants selon leur structure chimique

Classe	Structure chimique
Colorants azoïques	
Colorants triphénylméthanés	
Colorants indigoïdes	
Colorants xanthènes	
Colorants anthraquinoniques	
Colorants phthalocyanines	
Colorants nitrés et nitrosés	
Caroténoïdes	
Mélanines	 tyrosine

I-5. Applications et utilités des colorants

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres :

a. Industrielles

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, dont l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (La gamme produite est complète, unique et identifiable. Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités). [28]

Alors l'industrie des colorants constituent un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration.
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques, les enduits...

b. Alimentaires

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 t par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre.

Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments). [29]

Tableau I-3: Répertoire de quelques colorants alimentaires. [30]

Code	Nom usuel	Origine	Utilisations	D.J.A	Effets sur la santé
E100	curcumine	Extrait du curcuma	Moutarde potage...	Aucune	A forte dose stimulent les sécrétions biliaires
E127	Erythrosine	Synthétique	Fruits au sirop, fruits confits..	0-0.1	Cancer thyroïde chez les animaux influence sur les fonctions nerveuses..
E132	Indigotine	Synthétique	Nombreux aliments	5.0	Peut entraîner une élévation transitoire de la pression artérielle et une bradycardie réactionnelle
E102	Tartrazine	Synthétique	Nombreux aliments	10	Syndrome de l'hyperactivité (TDHA) Cancérogène. Mutagène
E114	Chlorophylle	Naturel végétal	Très rare en France	Aucune	Considéré inoffensif
E141	Jaune de quinoléine	Synthétique	Liqueurs bonbons, boissons	0.5	Cancérogène, interdit en Australie et en USA
E122	Azorubine	Synthétique	Nombreux aliments	4	Considéré inoffensif
E123	Amarante	Synthétique	Caviar seulement en France (très réglementé) interdite aux États-Unis	0.15	Cancérogène, interdit en Australie et en USA
E124	Rouge cochenille	Synthétique	Nombreux aliments	0.7	Rend hyperactif cancérogénicité controversée

DJA : dose journalière admise en mg/kg.

C. Cosmétiques

Tableau I-4 : Répertoire de quelques colorants à usage cosmétologique.

Denomination INCI(CI)	Couleur INDEX	Coloration	Champs d' application			
			1	2	3	4
10006	P.G.8	Vert				X
10020	A.G.1	Vert			X	
10316	A.Y.1	Jaune		X		
11680	P.Y.1	Jaune			X	
11725	P.O.1	Orange				X
12010	SV.R.3	Rouge			X	
12370	P.R.112	Rouge				X
12480	P.BR.1	Brun				X
15510	A.O.7	Orange		X		
16255	F.R.7	Rouge	X			
19140	F.Y.4	Jaune	X			
28440	F.BK.1	Noir	X			
42520	B.V.2	Violet				X
44045	B.BL.26	Bleu			X	

- Colonne1: Colorants admis pour tous produits cosmétiques.
- Colonne2: Colorants admis pour tous produits cosmétiques destinés à être appliqués à proximité des yeux et notamment des produits de maquillage et de démaquillage des yeux.
- Colonne3: Colorants admis uniquement pour les produits cosmétiques qui ne sont pas destinés à entrer en contact avec les muqueuses.
- Colonne4: Colorants admis uniquement pour les produits cosmétiques qui sont destinés à n'entrer qu'en bref contact avec la peau.

Référence :

- [1]: Ghaguer M. (2007). [Mémoire de magister en chimie, Chapitre ‘‘Les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations’’, université Frères Mentouri - Constantine1]. Base de données : SGBD. <https://telum.unc.edu.dz/login/index.php>
- [2]: Haïba Lekhal et Per Einar Ellefsen. Images. La perception des couleurs par l'œil. Ce document peut être distribué selon les termes de l'Open Publication License. 2001, v1.0. Disponible sur : <http://www.opencontent.org/openpub/>.
- [3]: Christoph Schiller. LA MONTAGNE MOUVEMENT. In : L'Aventure de la physique lumière volume III charges et cerveau. 23^{ème} éd. 2009, p 15-28.
- [4]: K. Venkataraman. (1952 et 1971). The Chemistry of Synthetic Dyes (Edition Academic Press, vol.1). Academic Press, New York.
- [5]: R. Perrin, J.P. Scharff. (1997). Chimie industrielle (Edition Masson). Masson, Paris.
- [6]: J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, J. Colloid Interf. Sci. (2006). P 255-264.
- [7]: IUPAC. (1997). Compendium of Chemical Terminology (2^{ème} édition, the "Gold Book"). Compilé par A. D. McNaught et A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. Version en ligne (2019) créée par S. J. Chalk, consulté le ; 19 février 2021. ISBN 0- 9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [8]: (30 décembre 2020). Physique et chimie. Récupéré sur <http://webphysique.fr/>. Consulté le 15/01/2021. <http://webphysique.fr/groupement-chromophore/>
- [9]: Equipe d'auteurs-rédacteurs. (24 septembre 2007, mise à jour 8 juillet 2020). Définition CHROMOPHORE. Consulté le 20 Janvier 2021 à partir de <https://www.aquaportail.com/definition-1563-chromophore.html>
- [10]: Vishwanathan M. Principles of Organic Chemistry. Kollam, Kerala: Jai Sai Publications. (pp. 2-30).
- [11]: AMERTEK. Consulté le 13/03/2021 sur: [https://www.amertek.co.uk/product/lead-tetroxide-lead-iiiv-oxide-minium/\(2021\)](https://www.amertek.co.uk/product/lead-tetroxide-lead-iiiv-oxide-minium/(2021)).
- [12]: AROMA ZONE. Consulté le 13/03/2021 sur [https://www.aroma-zone.com/tous-nos-produits/ingredients-cosmetiques/colorants-naturels.html\(2021\)](https://www.aroma-zone.com/tous-nos-produits/ingredients-cosmetiques/colorants-naturels.html(2021)).
- [13]: CERAM DECOR. Consulté le 13/03/2021 sur decor.fr/fr/matierespremieres/3446-

OXYDE-DE-FER-ROUGE.html(2021).

[14]: Claire König. (10 février 2016). Les cochenilles, un exemple de colorants d'origine animale. Consulté le 13/03/2021 sur sciences.com/sciences/dossiers/physique-couleur-mysteres-757/page/9/

[15]: Sophia Maazouz. (21 juillet 2016). Un rouge cochenille, un colorant d'origine naturelle ?. Consulté le 13/03/2021 sur <https://www.agrimaroc.ma/le-rouge-cochenille-un-colorant-dorigine-naturelle/>

[16]: Wolfgang Hensel. (2008). 350 plantes médicinales. P177. Consulté à partir de <https://www.genialvegetal.net/-Garance-des-teinturiers->

[17]: Jacques BARON. (2003). LES TEINTURES : Fixation des colorants sur les fibres textiles. Consulté le 13/03/2021 sur montpellier.fr/ABCDORGA/Famille3/TEINTURES.htm

[18]: Valentina Buscio, M. Crespi, Carmen Gutiérrez-Bouzán. (Septembre 2014). A Critical Comparison of Methods for the Analysis of Indigo in Dyeing Liquors and Effluents. Consulté le 13/03/2021 sur: https://www.researchgate.net/publication/272661278_A_Critical_Comparison_of_Methods_for_the_Analysis_of_Indigo_in_Dyeing_Liquors_and_Effluents

[19]: DEPA (Danish Environmental Protection Agency). (2000). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.

[20] : C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. (2001) Photochem. Photobiol. A: chem. 140. P87-92.

[21]: U. Pagga, D. Brown. (1986). Chemosphere. 15(4). P 479-491.

[22]: M. Stolte, M. Vieth. (2001). Acta Endosc. 31 (2). P125–130.

[23]: C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. (2001). Gynecol. 185 (6). P 1368–1373.

[24]: S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs. (1991). Pharmacol. Rev. 43. P 109–142.

[25]: E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel. (1979). Cancer Res. 39. P 4412-4417.

[26]: D. Kornbrust, T. Barfknecht. (1985). Environ. Mutagen. P 101-120.

[27]: M.L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas et T. M. Gregory. (1952). J. Chem. Phys, 21, p.331.

[28]: J.-A Ghautier, J.-G. Kiger et F. Pellerin. (1964). Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usages Pharmaceutique et Alimentaire, p196. Mise au point de chimie analytique, Paris, Masson.

[29] : Flett, M. St. C.. (1948). J. Chem. Soc., p. 1441.

[30] : Dose Journalière Admissible selon FDA 2015 et EFSA 2010 (autorité européenne de sécurité des aliments), données mises à jour le 23 septembre 2018 et recueillies le 14 mars 2021.

Chapitre II :
Les colorants azoïques

II.1. Historique

C'est en 1863 que Mitscherlich a découvert l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui a effectué les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême simplicité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques qui constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (selon DEPA, 2001; Bauer et al, 2001). [1]

Ces structures sont caractérisées par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux radicaux alkyles ou aryles identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques). [2] Le groupe azo peut se répéter plus qu'une fois dans une même molécule : on a affaire à des diazoïques, des triazoïques et plus généralement, à des polyazoïques.

En effet le terme « azoïque » désigne la double liaison $-N=N-$ dans la structure moléculaire d'un colorant, cette structure rentre dans la composition de plus de 50% des colorants utilisés dans le monde [3].

La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine. [4]



A : un groupement aryle / **E** : un électrophile

Structure générale d'un diazoïque

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte qu'une couleur spécifique apparaît (effet bath chrome). Le plus simple des azoïques, l'azo benzène, est jaune orangé.

L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bath chrome, de même que la multiplication des groupes azoïques. La présence dans un tel édifice de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, accepteurs ou donateurs d'électrons n ou π dé localisables sur le(s) cycle(s) aromatique(s), permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut intervenir sur la couleur et sur les qualités de teinture.

En général plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant, la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

Les substituants fixés sur les noyaux aromatiques influent sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-\text{NCOCH}_3$ et hydroxyle $-\text{OH}$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électrons favorisant ainsi les attaques électrophiles. [5]

II-2. Propriétés physico-chimiques :

Les « azoïques » sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-\text{N}=\text{N}-$), reliant deux groupements alkyles ou aryles identiques (azoïque symétrique) ou non (azoïque dissymétrique). La structure de base de ces molécules est celle de l'azobenzène.

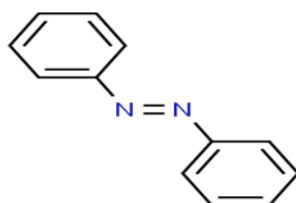


Figure II-1 : Structure de l'azobenzène.

Ces systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques sont liés par un groupe chromophore azo ($-\text{N}=\text{N}-$). La présence du groupe azo entre deux noyaux benzéniques entraîne un déplacement de l'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde « effet bath chrome » d'où l'apparition de la couleur. L'azobenzène, représentatif de ces composés, est de couleur jaune orangé. [6]

L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplicité des groupes azoïques, exemple du colorant diazoïque Rouge Congo:

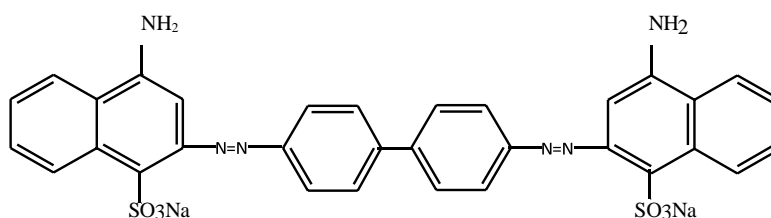


Figure II-2 : Structure d'acide benzidine diazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique (Rouge Congo).

Aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut intervenir sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande.

Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances. Il y a un autre facteur effectif influant sur le déplacement de l'absorption des colorants vers les grandes longueurs d'onde, il s'agit de la tautomérie azo/hydrazone. Ce type de tautomérie que peuvent subir les composés azoïques a été découvert en 1884 par Zincke et Collaborateurs. L'étude de ce phénomène a été réalisée sur un colorant orange obtenu en couplant le chlorure de benzène diazonium avec le 1-naphtol et en condensant la phényle hydrazine avec la 1,4-naphtoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque présenté dans la figure II-2.

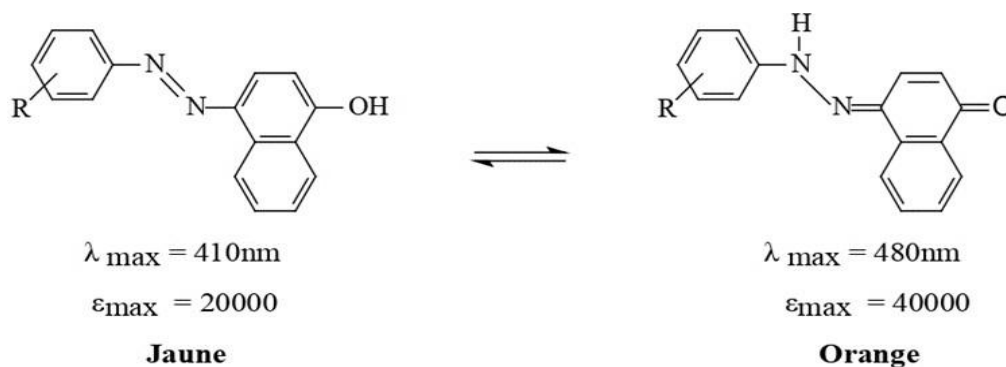


Figure II-3 : Structure de colorant Orange.

On a alors supposé à juste titre à l'époque qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie. La tautomérie azo/hydrazone est d'une grande importance pour les colorants azoïques commerciaux parce que les tautomères développent différentes couleurs, différentes propriétés (résistance à la lumière), différents profils toxicologiques, et une puissance tinctoriale variable. Les colorants azoïques peuvent théoriquement subir le phénomène de tautomérie de type :

- azo/hydrazone pour des structures hydroxyazo.
- azo/imino pour les colorants aminoazo.
- azonium/ammonium

Dans le cas de protonation de colorants azoïques. Dans le cas des colorants hydroxyazo, il y a coexistence des proportions de tautomères azo et hydrazone, variables en fonction du milieu ; alors que les colorants d'azophénol figure II-3 existent presque totalement sous la forme azoïque, excepté quelques cas spéciaux. [7]

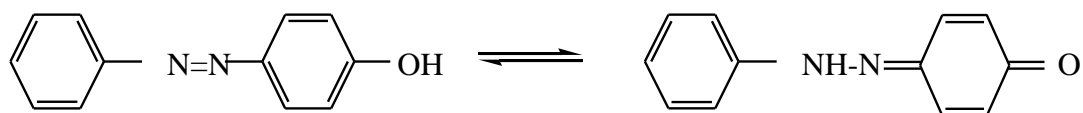


Figure II-4 : Structure d'azohydrazone.

Les énergies des formes azo et hydrazone des colorants du 4-phénylazo-1-naphtol sont identiques, ainsi les deux formes sont présentes. Les proportions relatives des tautomères sont souvent influencées par le solvant. Tous les colorants d'aminoazo existent sous forme azoïque; on n'a pas observé de forme imino Figure II-4, cette situation provient vraisemblablement de l'instabilité relative du groupe imino.

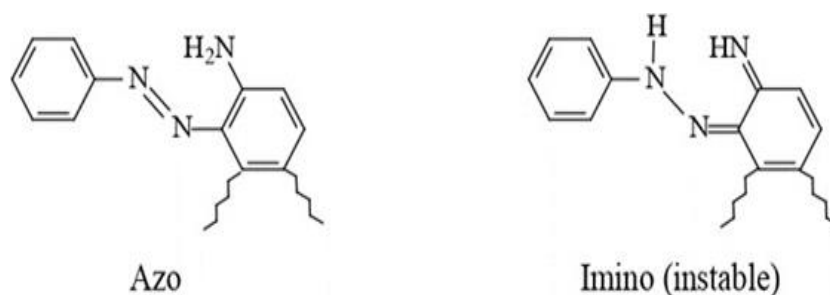


Figure II-5 : Structure d'aminoazo.

Pour les colorants diazoïque dérivés des amino naphtols, on observe une dualité telle que l'un des groupes se présente sous forme azo alors que l'autre prend la forme hydrazo Figure II-5.

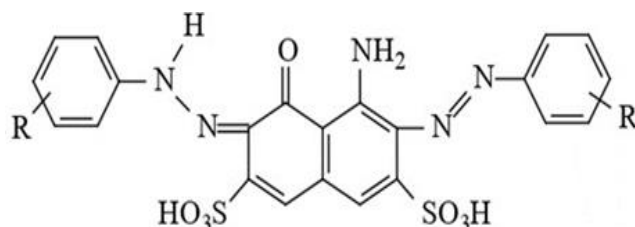


Figure II-6 : Structure Azo et hydrazo.

Azo et hydrazo. Les colorants d'aminoazo peuvent subir une protonation sur l'un ou l'autre des atomes d'azote terminaux pour conduire aux tautomères protonés (ammoniums) essentiellement dépourvus de couleur ($\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$).

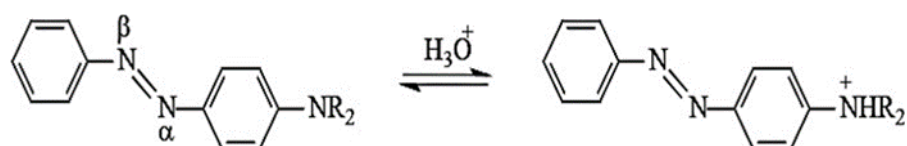


Figure II-7 : Structure d'aminoazo

La protonation peut aussi se produire sur l'atome d'azote 2 du groupe azoïque pour donner un tautomère azonium stabilisé par résonance ; ainsi le méthyle orange sous forme azonium est plus lumineux, soit plus bathochromique et plus hyperchromique ($\epsilon_{\text{max}} = 70000$) que le colorant azoïque neutre ($\epsilon_{\text{max}} = 35000$). L'utilisation la plus familière du tautomère de protonation des colorants azoïques s'observe dans les indicateurs colorés

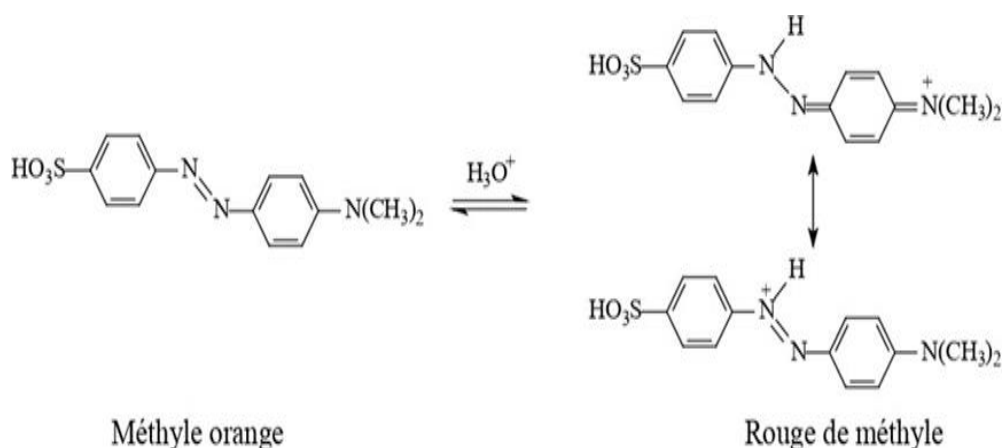


Figure II-8 : Structure de méthyle orange.

II-3. 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. [8]

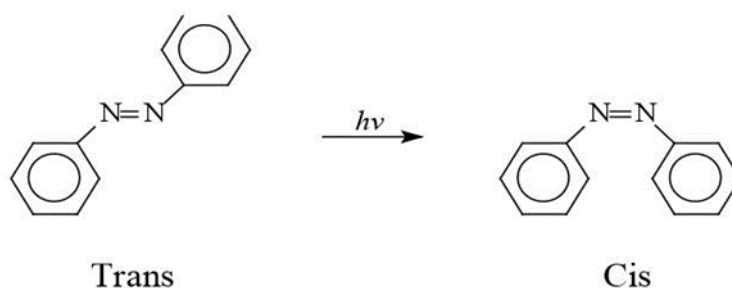


Figure II-9 : Structure de L'azobenzène Trans et cis.

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 considérablement quand on passe d'une forme à l'autre.

Tableau II-1 : Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

	$\lambda \text{ max}$	ϵ
Trans azo benzène	319	22000
Cis azo benzène	280	5260

Par ailleurs, dissous dans les acides forts, les cis et Trans azo benzènes sont protonés avec formation d'acides conjugués de conformations différentes :



Figure II-10 : Structure de cis et Trans azo benzènes.

Dans les mêmes conditions, la protonation des amino-azo benzènes donne lieu, dans la plupart des cas, à une tautomérie ammonium-azonium, ce dernier étant stabilisé par résonance :

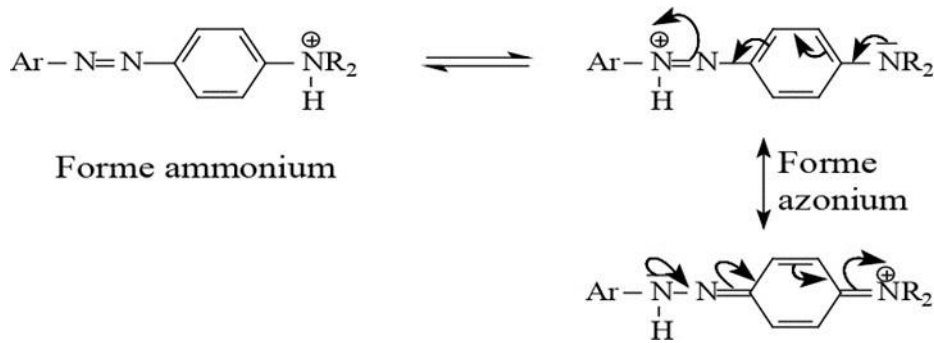


Figure II-11 : Structure d'ammonium-azonium.

Parmi les réactions d'addition sur la double liaison $-N=N-$, on peut signaler d'une part l'hydrogénation conduisant à l'hydrazobenzène (a) et, d'autre part, l'oxydation par l'eau oxygénée et les peracides donnant naissance aux composés azoxy correspondants (b) :

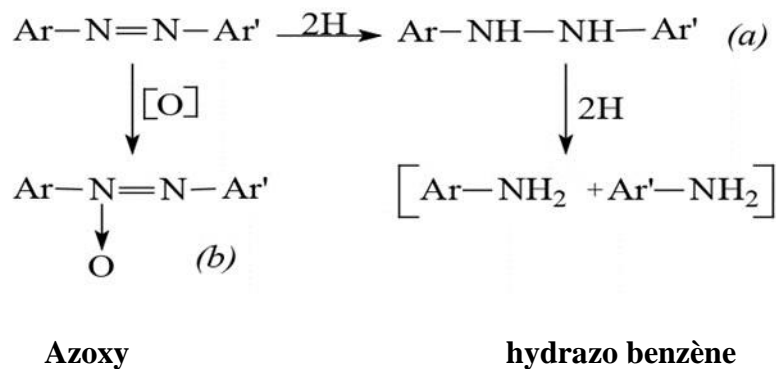


Figure II-12 : Structure de l'addition et l'oxydation sur le groupe azo

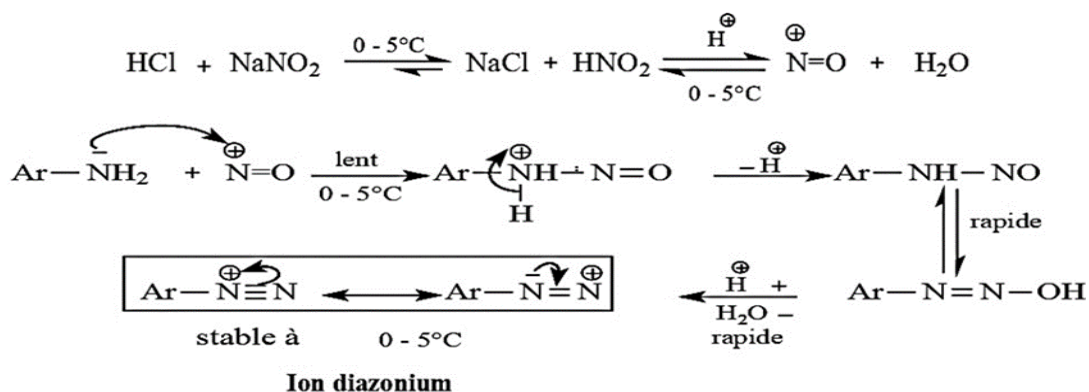
Les caractéristiques spectroscopiques dans l'infrarouge dues à la liaison ($-N=N-$) ne sont pas établies avec certitude notamment dans le cas où des groupes $C=N$ sont aussi présents. La fréquence de vibration de la liaison $N=N$ se situe dans quelques composés azoïques à $1630-1575\text{cm}^{-1}$, mais elle est souvent absente dans d'autres cas comme ceux des dérivés azoïques symétriques comme dans la figure II-2.

II-4. Méthodes de Synthèse des colorants azoïques

La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte deux étapes: la diazotation d'une amine primaire aromatique et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un copulant comme : les phénols, les amines, les naphthols.

II-4-1. Diazotation :

On appelle diazotation la réaction d'une amine avec, NaNO_2 , HNO_2 , NaCl ou N_2O_3 , en présence d'un acide minéral en milieu aqueux conduisant à la formation d'un sel diazonium selon la réaction : [9]



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

Figure II-13 : Schéma de la réaction de la diazotation des amines.

Les composés azoïques ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$) peuvent être aromatiques ($\text{R}=\text{Aryle}$) ou aliphatiques ($\text{R}=\text{Alkyle}$). Le composé le plus simple des azoïques aliphatiques est le diazométhane CH_2N_2 qui se présente à l'état pur comme un gaz jaune. Mais, en pratique il est utilisé en solution dans l'éther éthylique et doit être préparé juste avant utilisation. Le diazométhane est un réactif toxique et explosif lorsqu'il est exposé à des températures élevées, il réagit surtout comme réactif nucléophile grâce à sa charge négative partielle :

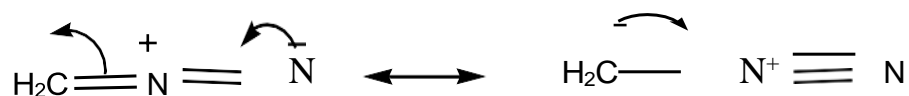


Figure II-14 : Structure de diazométhane.

Parmi les composés azoïques aliphatiques, l'azobisisobutyronitrile (AIBN) se conserve bien à l'état solide, mais se décompose lentement en solution pour donner des radicaux libres. De ce fait, il est employé comme initiateur de radicaux libres dans les processus radicalaires.

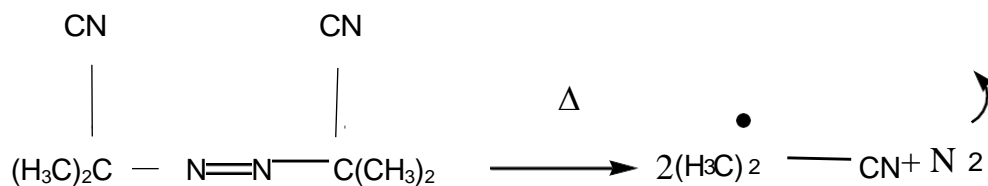
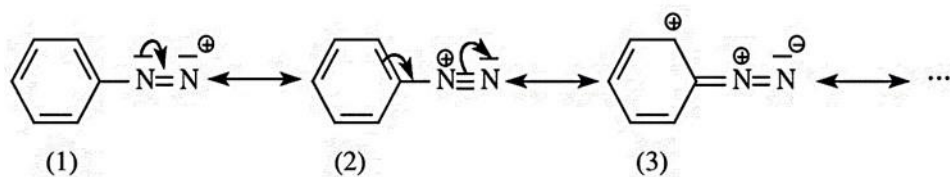


Figure II-15 : Structure de l'azo bisisobutyronitrile.

A. La stabilité des sels de diazonium

En série aromatique, la stabilité des sels de diazonium est due à la délocalisation de la charge positive par l'intermédiaire des électrons π du noyau aromatique. L'absence de cette délocalisation dans les systèmes aliphatiques explique la grande instabilité des sels de diazonium de cette famille.

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



L'ion aryldiazonium

Figure II-16 : Stabilité de l'ion aryldiazonium.

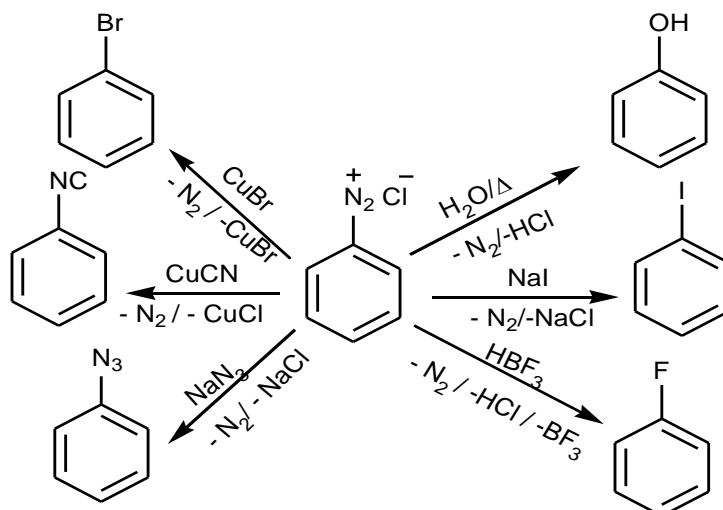
B. La réactivité des sels de diazonium

Les sels de diazonium aromatiques $\text{Ar-N}_2^+ \text{X}^-$ sont des composés très réactifs et sont précurseurs d'un très grand nombre de dérivés aromatiques. Ces sels sont préparés à partir d'amines aromatiques par action du nitrite de sodium en milieu aqueux et en présence d'un acide (HCl ou H_2SO_4) par exemple. Les solutions ainsi préparées sont utilisées dans l'étape suivante, sans isoler les sels de diazonium qui sont généralement explosifs. Les réactions de ces sels sont de deux types :

- Celles qui se produisent avec dégagement d'azote
- Celles qui conservent la molécule d'azote

➤ Réaction avec départ d'azote

La grande efficacité des ions aryldiazonium en tant qu'intermédiaires de synthèse provient du caractère nucléofuge groupe (-N₂). Ainsi, de nombreuses réactions, toutes très utiles sont connues transformant le sel de diazonium par perte d'azote. Le mécanisme diffère d'une réaction à une autre.



FigureII-17: les différentes réactions de perte de N₂

➤ Réaction sans perte d'azote

Parmi les réactions qui permettent de conserver les deux atomes d'azote dans la molécule sont de deux types :

-Réduction du groupe diazonium en hydrazine, exemple :

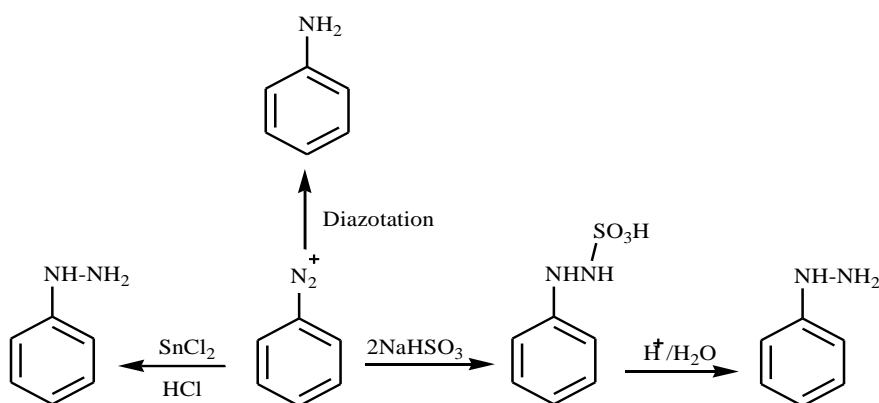


Figure II-18: Réduction du groupe diazonium en hydrazine.

- Copulation des diazoïques : Les sels de diazonium attaquent des anions aromatiques tels que les phénates (Ph-O⁻), ou des entités riches en électrons comme les amines aromatiques. Il s'agit d'une réaction de substitution électrophile en série aromatique qui est à l'origine de la synthèse de milliers de dérivés azoïques qui servent de colorants. Les positions où le couplage azoïque se produit sont celles où il y a une densité accrue d'électrons et souvent en position para. Exemples :

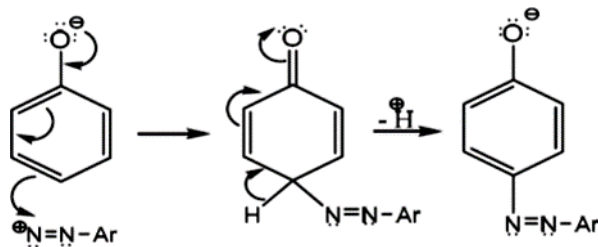


Figure II-19: Réaction de copulation.

II-4-2. Copulation diazoïque

Les principaux réactifs de copulation sont les amines aromatiques primaires et secondaires, ainsi que les phénols. Les groupes électro donneurs puissants tels que : -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, doivent être présents dans le système aromatique du copulant, pour que la réaction de copulation ait lieu. Ainsi quand l'aniline diazotée est ajoutée à une solution de phénol dans la soude caustique, l'anion de phénolate est l'espèce réactive dont résulte le composé azoïque :

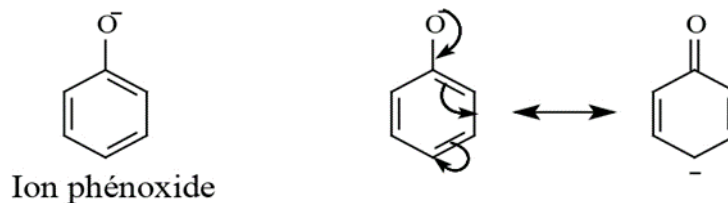


Figure II-20: Structure d'anion de phénolate .

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

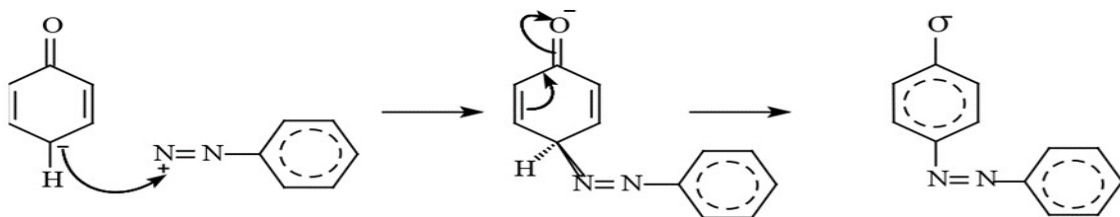


Figure II-21: Copulation d'ion phénolate.

Avec des amines aromatiques tertiaire

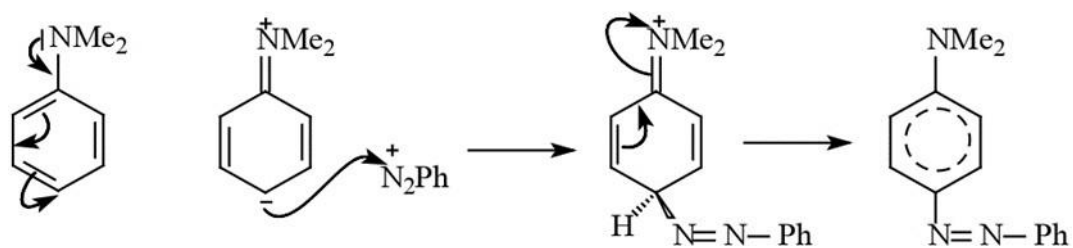
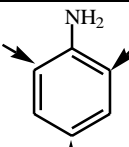
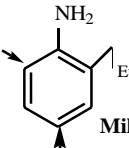
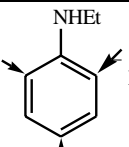
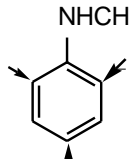
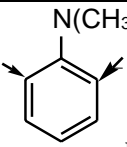
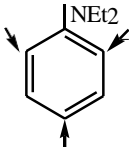
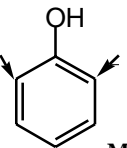
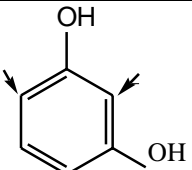
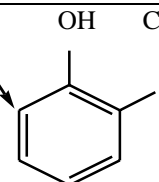


Figure II-22: copulation d'amine aromatique tertiaire.

II-5. Composants de copulation

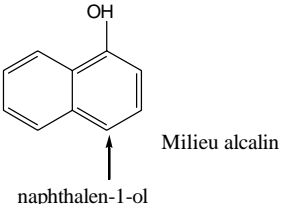
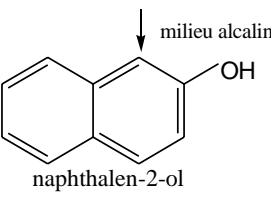
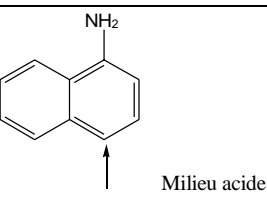
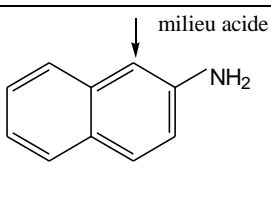
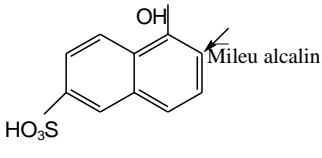
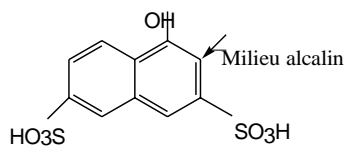
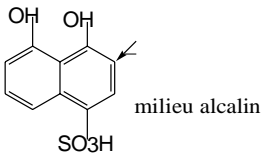
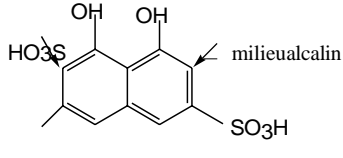
II-5-1. Les dérivés du Benzène

Tableau II-2 : Les dérivés du Benzène.

Les amines		
1 ^{aire}	2 ^{aire}	3 ^{aire}
 <p>Milieu acide</p> <p>Aniline</p>  <p>Milieu acide</p> <p>2-éthylaniline</p>	 <p>Milieu acide</p> <p>N-ethylbenzenamine</p>  <p>Milieu acide</p> <p>acide-1-phenylaminomethanesulfonique</p>	 <p>Milieu acide</p> <p>N,N-dimethylbenzenamine</p>  <p>Milieu acide</p> <p>N,N-diéthyl aniline</p>
L'hydroxyle		
 <p>Milieu alcalin</p> <p>Phenol</p>	 <p>Milieu alcalin</p> <p>Resorcinol</p>	
L'acide carboxylique		
	 <p>Milieu alcalin</p> <p>acide-2-hydroxybenzoïque</p>	

II-5-2. Les Dérivés de naphthalène

Tableau II-3 : Les Dérivés de naphthalène.

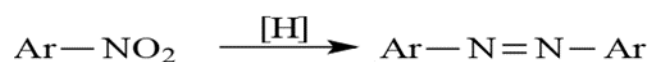
Les naphthols	
 <p>naphthalen-1-ol</p>	 <p>naphthalen-2-ol</p>
Les naphthyl amine	
 <p>naphthalen-1-amine</p>	 <p>naphthalen-2-amine</p>
Les acides de naphthalène	
<p>Acide de naphthol mono sulphonique:</p>  <p>acide-5-hydroxynaphthalene-2-sulfonique</p>	<p>Acides de naphthol di sulphonique :</p>  <p>acide-4-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonique</p>
<p>Acide de dihydroxy naphthalenesulphonique:</p>  <p>acide-4,5-dihydroxynaphthalene-1-sulfonique</p>	<p>Acide de naphthyl dihydroxydisulphonique:</p>  <p>acide-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonique</p>

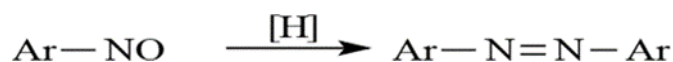
❖ Les flèches indiquent la position usuelle de couplage.

II-6. Autre méthodes de formation des composés azoïques

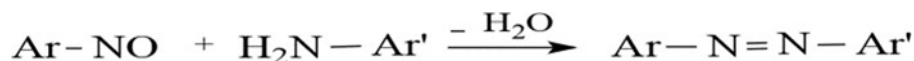
Les autres principales et importantes méthodes de préparation de colorants azoïques s'expliquent autour des méthodes suivantes :

II-6-1. Réduction des dérivés nitro aromatiques en milieu alcalin

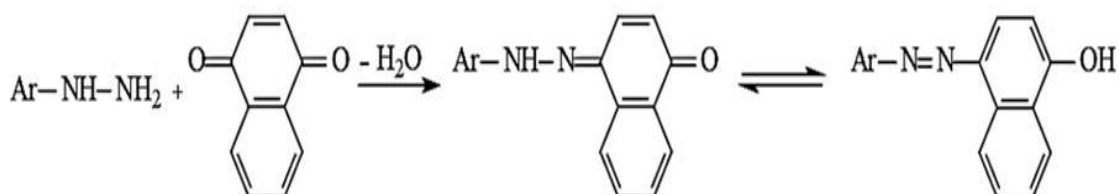


II-6-2. Réduction des composés nitrosés par AlLiH_4 

II-6-3. Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés



II-6-4. Condensation d'hydrazines et de quinones



II-7. Familles des composés azoïques

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

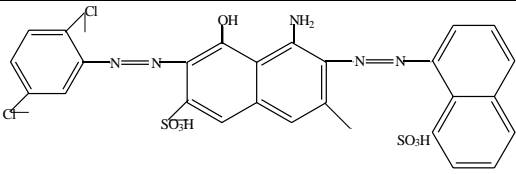
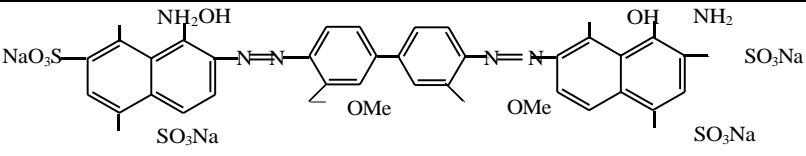
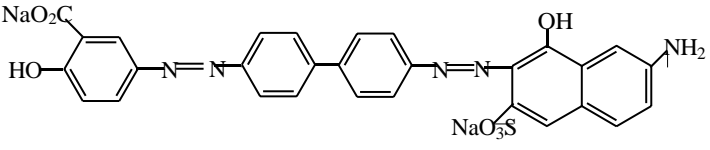
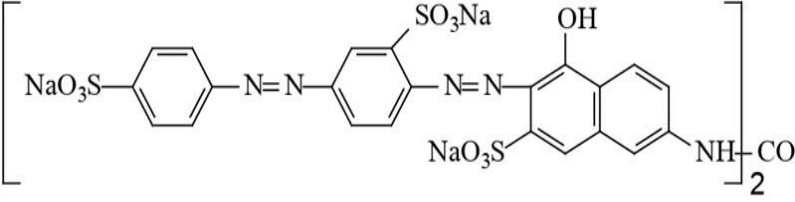
II-7-1. Mono azoïque

Tableau II-4 : les différents types des composés mono azoïques.

X et Y: dérive du benzène	<p style="text-align: center;">Chrysoïdine (4-(phenyl diazenyl)benzene-1,3-diamine)</p>
X: benzénique, Y: naphthalénique	<p style="text-align: center;">Orange IV (acide-4-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)benzenesulfonique)</p>
X, Y : naphthalénique	<p style="text-align: center;">Colorant noir 3-hydroxy-4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)-7-nitronaphthalene-1- sulfonate de sodium</p>

II-7-2. Diazoïques

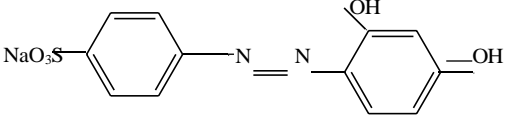
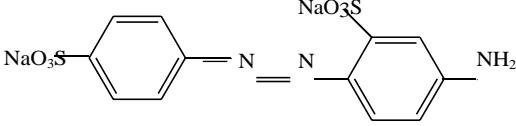
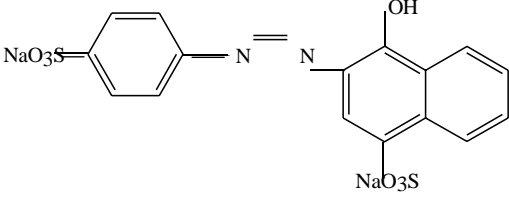
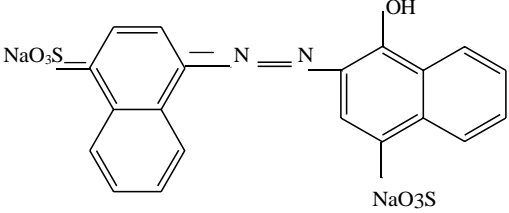
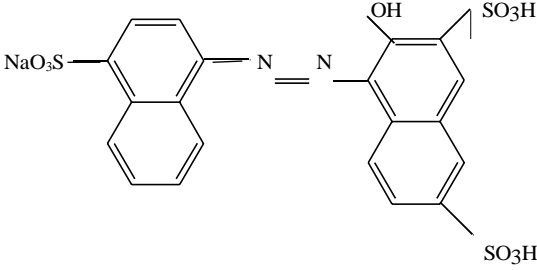
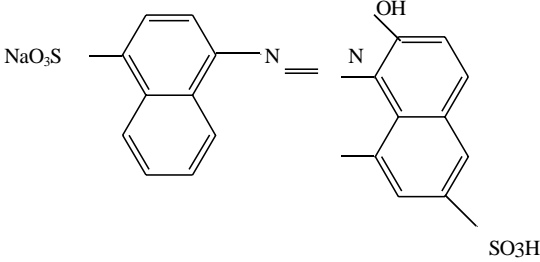
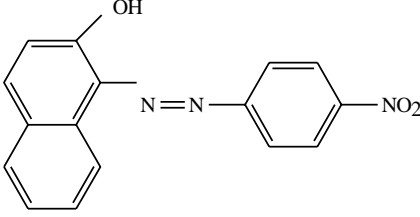
Tableau II-5 : les différents types des composés diazoïques.

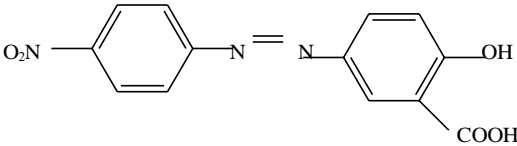
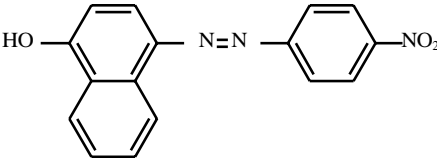
Diazoïque primaire	 <p style="text-align: center;">Colorant acide vert</p>
Diazoïque secondaire symétrique	 <p style="text-align: center;">Colorant bleu</p>
Diazoïque secondaire asymétrique	 <p style="text-align: center;">Le colorant Brun</p>
Poly azoïques	

II-8. Composés azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique

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

Tableau II-6 : Structure de Composés azoïques à usage alimentaire et pharmaceutique.

<p>Crysoïne Soujaune de résorcine</p>	
<p>Jaune solide ou jaune acide R</p>	
<p>Jaune orange Sou jaune soleil</p>	
<p>Azorubine ou Carmoisine</p>	
<p>Amarante ou Bordeaux S</p>	
<p>Coccine nouvelle ou rouge cochenille A</p>	
<p>Rouge para</p>	

Jaune d'alizarine	
Magneson II	

II-9. Utilités

Les colorants azoïques sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupe azo (-N=N-) qui confère à ces produits chimiques, une certaine résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, propriétés souhaitées pour les vêtements. [10]

• Alimentaires

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

Les colorants ont parfois une utilité autre que commerciale comme le caroténoïde qui est transformés en vitamine A1. La tartrazine stabilise la vitamine C dans les boissons. Les couleurs sombres font office d'écran solaire et protègent les éléments photosensibles. [11]

II-10. Toxicité

• Danger environnemental

Notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par les industries textiles et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement. [12]

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau.

L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales. Ces polluants étant des composés stables, non biodégradables s'accumulent dans la nature et peuvent avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique.

- **Cancérogénicité**

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques. Or le caractère électroattracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies. La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

Les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal.

L'azobenzène utilisé dans cette étude, est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme et qui ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique, des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène.

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

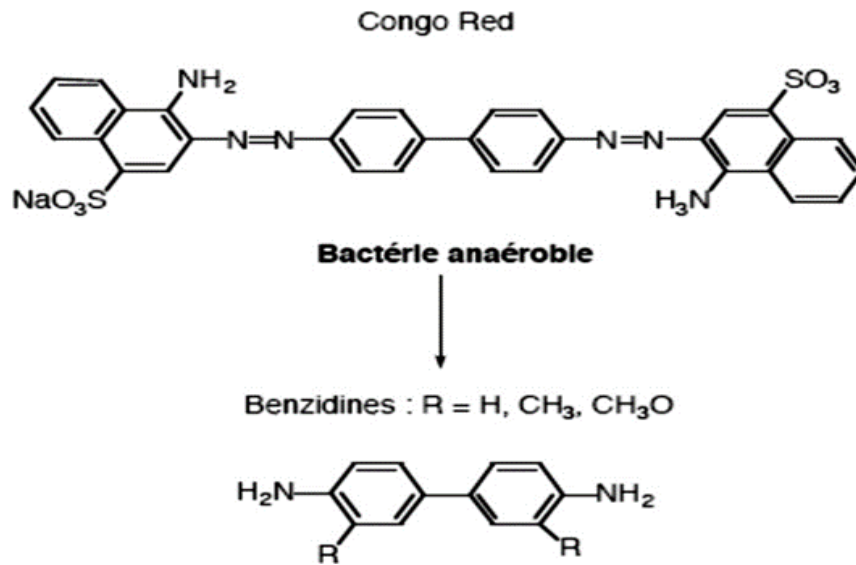


Figure II-23: Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinale anaérobie chez les mammifères (Brown et Devito, 1993) [13].

Référence :

- [1] :Zawlotzki Guivarch.(UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Elodie.p32(2004).
- [2]: K.Maclaren. The Colour Science of Dyes and Pigments. Adam Hilger Ltd,Boston. (1985).
- [3]: The Society of Dyers and Colourists. Colour Index, Vol. 4, 3^{ème} Ed.,Bradfor.UK, (1971).
- [4]: M. Hedayatullah. Les Colorants Synthétiques. P.U.F, p. 97. (1976).
- [5]: Zawlotzki Guivarch. (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Elodie. P40(2004).
- [6]: M^{elle}. Chetioui Souheyla, Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse, thèse de Magister de Université Mentouri Constantine, 2010
- [7]:WalterM.LauerandSidneyE.Miller.TheStructureofHydroxyazocompound
1. TheAmericanChemicalSociety,1935,vol.57,n°3,p 520-525.
- [8]: Stellman, Jeanne Mager. Encyclopédie de sécurité et de santé au travail.4^{ème} éd.Genève: Bureau international du travail, 2002, vol 4, p 104-105.
- [9]: Allinger.Cava.JohnsonDeJongh.LeBel.Stevens.Chimieorganique.In: Rectiions
2. Paris:McGRAW-HILL,1975,1976.
- [10]: Bouguerria, H. (20 janvier 2007). ESSAIS DE SYNTHÈSE ET DE CARACTERISATION DE SUBSTANCES TINCTORIALES [MEMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de MAGISTER EN CHIMIE, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE].
- [11]: TAFER R. (11 Février 2007). PHOTODEGRADATION DIRECTE ET INDUITE DE MICRO-POLLUANTS ORGANIQUES (CAS D'UN COLORANT AZOÏQUE). [MEMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de MAGISTER EN CHIMIE, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE].
- [12]: CHEBLI, D. (18 Février 2012). Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. [MEMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de DOCTORAT EN SCIENCES, UNIVERSITE FERHAT ABBAS].
- [13]: Zawlotzki Guivarch. (2004). (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Elodie

Partie 2 :
Etude expérimentale

Chapitre I :
Matériels, réactifs et méthodes

I-1. Introduction

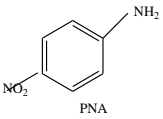
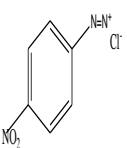
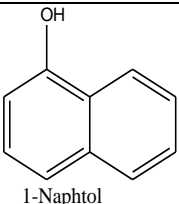
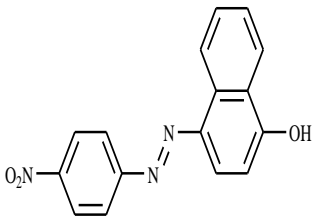
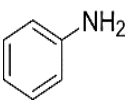
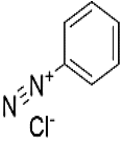
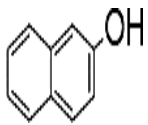
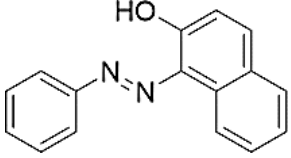
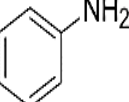
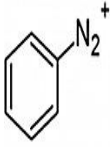
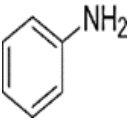
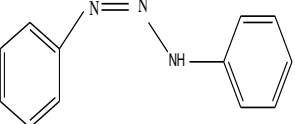
Les colorants sont des molécules d'une grande diversité structurale, ce qui a suscité un intérêt particulier en synthèse organique. Le travail que nous avons entrepris consiste à synthétiser trois catégories de colorants azoïques:

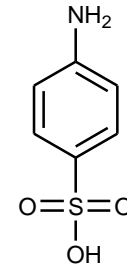
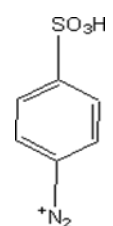
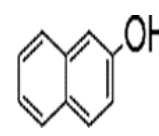
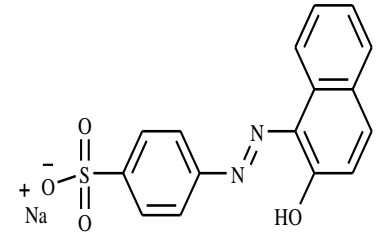
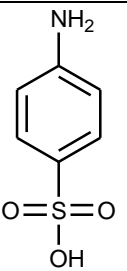
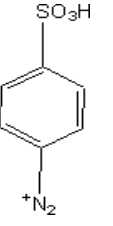
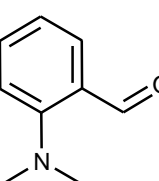
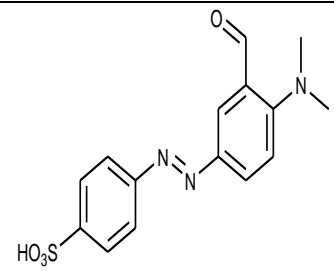
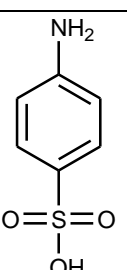
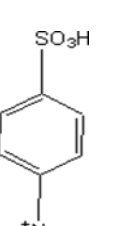
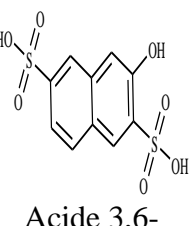
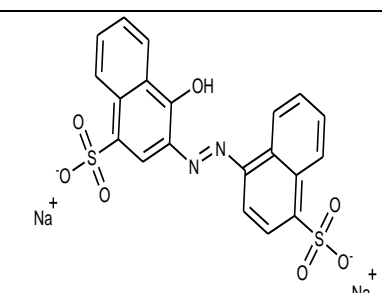
- ❖ La première catégorie à usage industriel: le **Magneson II** , le **jaune du soudan** et le **1.3 diphényltriazène**.
 - ❖ La deuxième catégorie à usage alimentaire : **la carmoisine (azorubine)**.
 - ❖ La troisième catégorie appartient des **indicateurs colorés** : **un dérivé du Méthyle orange (Hélianthine)**.
- L'**orange II** c'est un colorant azoïque polyvalent à usage industriel et alimentaire.

I-2. Synthèse chimique et caractérisation

La synthèse de ces colorants est effectuée par la réaction de diazo copulation qui se passe par deux étapes ; la formation de l'ion diazonium à partir de l'arylamine correspondante en présence d'une source de nitrite de sodium en milieu aqueux et d'acide fort, et la deuxième étape qui est la copulation diazoïque de ce cation avec les substrats aromatiques correspondants.

Tableau I-1: Molécules à synthétiser et leurs substrats

	Amine laire	Ion diazonium	Copulant	Produit
Magneson II	 PNA	 Cl ⁻	 1-Naphtol	
Jaune du soudan	 Aniline	 Cl ⁻	 β-naphtol	
1.3- Diphényl triazène	 Aniline	 N ₂ ⁺	 Aniline	

Orange II	 <p>Acide sulfanilique</p>		 <p>β-naphthol</p>	
Dérivé du Hélianthine	 <p>Acide sulfanilique</p>		 <p>diméthylamino benzaldéhyde</p>	
Carmoisine	 <p>Acide sulfanilique</p>		 <p>Acide 3,6-dihydroxy-2-naphtalène sulfonique</p>	

I-3. Matériels et appareils utilisés

- ❖ **Verrerie** : Erlenmeyers (250mL), béchers (100mL), éprouvette (5mL,10mL), pipettes, entonnoir Büchner, compte-gouttes.
- ❖ Balance pour la pesée Thermomètre pour le contrôle de la température du bain de glace.
- ❖ **Montage de la filtration sous vide** : robinet, entonnoir Büchner muni de papier filtre, joint, fiole conique à vide, système créateur de vide ; trompe à eau.
- ❖ Bain réfrigérant (eau+ glace +sel).
- ❖ Bain Marie.
- ❖ Banc Kofler pour la détermination du point de fusion

NB : la manipulation est faite dans sa totalité sous la hotte.

I-4. Réactifs

TableauI-2 : Réactifs communs de toutes les synthèses .

Réactifs	Hcl concentrée	Nitrite de Na	NaOH	Ethanol	Eau distillé	Eau glacée
Données techniques	d=1.2 Pureté=37% M=36.5g/mol	M=69.0 g/mol	Solution à10% M=40.0 g/mo	d=0.8 T°éb=78°C n(D,20)=1.36 M=46.1 g/mo	/	/

TableauI.3: Réactifs spécifiques à chaque synthèse.

	Réactifs	Données techniques
Magneson II	Para Nitro aniline	M=138.12g/mol T°éb=332°C
	1-naphtol	T°f=97°C•M=144.2g/mol
Jaune de soudan	Aniline	D=1.02•T°éb=184°C• M=93.1g/mol
	β-naphtol(napht-2-ol)	T°f=121°C•M=144.2g/mol
1,3-diphényltriazène	Aniline	D=1.02•T°éb=184°C•
	Aniline	M=93.1g/mol
Dérivé de l'Hélianthine	Acide sulfanilique	d=1,485 •T°f=283°C M=173,19g/mol
	diméthylbenzaldéhyde	M=121,18g/mol •d=0,9557 •T°f=194°C
Orange II	Acide sulfanilique	d=1.485•M=173.19g/mol
	β-naphtol(napht-2-ol)	T°f=121°C•M=144.2g/mol
Carmoisine	Acide sulfanilique	d=1.485•M=173.19g/mol
	Acide 3,6-dihydroxy-2-naphtalène sulfonique	•M=244.2g/mol

I-5. Méthodes et conditions communes

- Les manipulations doivent se faire dans leur totalité à basse température (0°-5°C)

- L'addition de réactifs et le mélange des solutions est obligatoirement fait goutte à goutte.
- L'agitation pendant toutes les étapes est indispensable, la synthèse se réalise entièrement sous la hotte.

I-5.1. Magneson II

Le précurseur de ce colorant est le para-nitroaniline, lequel est obtenu à partir de l'aniline qui a été distillée en premier.



Figure I-1 : Distillation D'aniline.

- **Préparation du 4-nitroaniline**

Afin d'effectuer la nitration de l'aniline, il va falloir protéger le groupe amino ($-NH_2$) par une réaction d'acylation.

A. Acylation de l'aniline [1]

Dans cette partie nous avons préparé l'acétanilide à partir de l'aniline, dans des conditions douces.

Mode opératoire

1) Dans un erlen rodé de 250 ml, muni d'un barreau magnétique et d'un réfrigérant, on introduit successivement : 10 ml d'aniline, 20ml d'acide acétique glacial et 20 ml d'anhydride acétique. Ce mélange est chauffé modérément pendant une heure (figure I-2).



Figure I-2 : Préparation de l'acétanilide.

2) Le mélange réactionnel est versé dans un Becher de 250 ml contenant 400 ml d'eau distillée glacée, en agitant vigoureusement, l'acétanilide précipite petit à petit.



Figure I-3 : Précipitation de l'acétanilide.

3) Au bout de 15 minutes, le mélange est filtré sur Büchner, Le solide est récupéré puis lavé à l'eau distillée froide, puis séché sur papier filtre et pesé.



Figure I-4 : Filtration de l'acétanilide.

4) Le produit est purifié par recristallisation dans l'eau distillée (en y ajoutant un peu d'éthanol) puis filtré, séché et pesé.

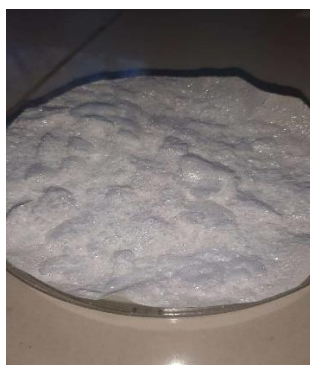


Figure I-5 : Acétanilide pur.

L'analyse du produit obtenu est assurée par : CCM, la détermination du point de fusion et la spectroscopie IR, UV-Vis.

B. Nitration classique par $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ réf [2]

Mode opératoire

1) Dans un erlen de 250ml, muni d'un barreau magnétique, on introduit 6g acétanilide et 6ml d'acide acétique glacial. On ajoute à ce mélange 10.5ml d'acide sulfurique concentré, en agitant vigoureusement. Le mélange s'éclaircit et la température du mélange s'élève. Le mélange est alors refroidi à l'aide d'un bain de (glace – sel). A l'aide d'un thermomètre, on prélève la température du mélange réactionnel, elle doit être comprise entre 0-2°C.



Figure I-6 : Dissolution de l'acétanilide

- Dans un petit bécher, on prépare un mélange de : 3.1 ml d'acide nitrique concentré et 2.1ml d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est refroidi à l'aide d'un bain de glace puis introduit dans une ampoule à brome.
- Le mélange sulfonitrique est ajouté au milieu réactionnel goutte à goutte et lentement, en maintenant la température du milieu inférieur à 10°C.
- Une fois l'addition terminée, on maintient le mélange sous agitation à température ambiante pendant 1 heure (la température du milieu ne doit pas dépasser 30°C).



Figure I-7 : Mélange réactionnel.

2) Le mélange réactionnel est versé dans un bécher contenant 60g (eau-glace), On laisse reposer 15 minutes, puis on filtre sur Büchner, le solide est lavé à l'eau distillée froide (30ml).



Figure I-8 : Précipitation de 4-nitroacétanilide.

3) On place le solide dans un bécher muni d'un barreau magnétique, on y ajoute attentivement et en agitant 40 ml d'une solution de carbonate de sodium (à 10%), on filtre la solution sur Büchner. Le produit solide est lavé à l'eau distillée froide, essoré, séché sur papier filtre puis dans l'étuve et pesé.



Figure I-9 : Filtration de 4-nitroacétanilide.

4) Le produit est purifié par recristallisation dans l'éthanol (75ml).



Figure I-10 : 4-nitroacétanilide pur

C. D'acétylations de 4-nitroacétanilide par NaOH/H₂O**Mode opératoire**

- 1) Dans un erlen de 250ml muni d'un barreau magnétique et d'un réfrigérant, on introduit : 6,64g de 4- nitroacétanilide et 37ml d'une solution de NaOH (2,5 N).
- 2) Le mélange est porté à reflux en agitant pendant 30-45 minutes.

**Figure I-11** : Dissolution de 4-nitroacétanilide.

- 2) On laisse le mélange refroidir (à température ambiante), puis on n'y ajoute goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome, une solution d'HCl à 10%, on vérifie le pH (6-7).

**Figure I-12** : D'acétylation de 4-nitroacétanilide.

3) La solution est refroidie dans un bain de glace ($T=10^{\circ}\text{C}$) afin que le produit précipité, la solution est filtrée et le solide est lavé à l'eau froide, essoré puis séché.



Figure I-13: 4-nitroaniline pur.

D. Préparation du MagnesonII [3]

Le mode opératoire nécessite la préparation de deux réactifs en parallèle, à savoir :

➤ Préparation du sel de diazonium à partir du PNA

- 1) Dans un bécher de 250ml, muni d'un barreau magnétique, on a introduit 2 g de PNA (14,5 mmole) et 10 ml d'acide chlorhydrique concentré et 10 ml d'eau distillée, en agitant vigoureusement pour aider la dissolution. Ainsi on a obtenu la solution **A** qu'on refroidit dans un bain Glace –Sel à une température ($0-5^{\circ}\text{C}$).
- 2) Dans un bécher de 100ml, on fait dissoudre 1,47 g NaNO_2 (21,3 mmole) dans 10 ml d'eau distillée. Ainsi on a obtenu la solution **B**, qu'on refroidit aussi.



Figure I-14 : Préparation des solutions A et B.

3) On ajoute la solution **B** à la solution **A** lentement (goute à goutte) pour que la température ne dépasse pas 8°C. Une fois l'addition terminée on obtient le sel de diazonium.



Figure I-15 : Préparation de sel diazonium.

➤ **Préparation du colorant**

1) Dans un erlen de 100 ml, muni d'un barreau magnétique, 25ml d'eau distillée ont été introduit qu'on chauffe (80°C), on y ajoute 2.0 g de 1-naphtol puis goutte à goutte une solution de soude à 30%, jusqu'à dissolution totale. On refroidit la solution puis on laisse reposer. Ainsi on a préparé la solution **C**. (**Figure I-16**).

2) On ajoute le sel de diazonium à la solution **C** bien refroidie petit à petit. (**Figure I-17**).



Figure I-16 : Préparation de solution C.



Figure I-17 : Copulation entre le sel diazonium et 1-Naphtol.

➤ Le précipité obtenu est filtré sur Büchner (**Figure I-18**), lavé à l'eau distillée, séché sur papier filtre puis à l'étuve.



Figure I-18 : Filtration sur Büchner.

Figure I-19 : Magneson II brute.

I-5.2- Jaune de Soudan

A. Diazotation de l'aniline

1/ 1ml d'aniline a été introduit dans un erlenmeyer de 200ml, 4ml d'eau et 4ml d'acide chlorhydrique concentré en agitant et en refroidissant en dessous de 5°C.



Figure I-20 : Diazotation d'aniline

2/ Préparer une solution d'1 gramme de nitrite de sodium dans 5ml d'eau glacée et refroidir en dessous de 5°C.



Figure I-21 : Préparation du solution nitrite

3/ Verser lentement à l'aide d'un compte-gouttes, tout en agitant et en surveillant la température (elle doit être maintenue au-dessous de 5°C), la solution précédente dans le mélange initial.

B.Copulation avec le naph-2-ol

1/ dans un erlenmeyer de 250ml mené d'un thermomètre, mélanger 1,6g de 2-naphtol dans une solution d'hydroxyde de sodium d'1g NaOH/10ml d'eau distillée. Refroidir.



Figure I-22 : Préparation du solution 2-naphtol

2/ Verser au goutte à goutte la solution initiale en agitant vigoureusement et en maintenant la température à 5°C ; à la fin de l'addition, laisser reposer en laissant revenir lentement à température ambiante.



Figure I-23 : Copulation de sel diazonium avec le 2-Naphtol .

C. Purification du produit brut par recristallisation

1/ Filtrer avec un entonnoir Büchner et laver tout d'abord avec 5ml d'eau glacée puis avec 5mL d'éthanol froid.



Figure I-24 : Filtration sur Büchner du précipité du jaune du soudan

2/ Mettre le produit brut humide sécher à l'air libre.

3/ Recristalliser avec 15ml d'éthanol.

4/ Filtrer sur Büchner , essorer et sécher le produit pur humide à l'air.



Figure I-25 : Jaune du soudan brut.

I-5.3. 1,3-diphényltriazène[4]

A. Diazotation de l'aniline

1) 2 ml d'aniline a été introduit dans un erlenmeyer de 250 ml, 20 ml d'eau et 3 ml d'acide chlorhydrique concentré. Agiter et refroidir le mélange entre 0 °C et 5 °C dans un bain de glace et de sel.



Figure I-26 : diazotation d'aniline .

2- Préparer une solution de 0,74 g de nitrite de sodium dans 2 ml d'eau glacée.

3- Verser lentement, en agitant et en contrôlant la température, la solution de nitrite de sodium dans le mélange précédent (pendant toute l'addition, la température doit être maintenue entre 0 °C et 5 °C à l'aide d'un refroidissement constant).

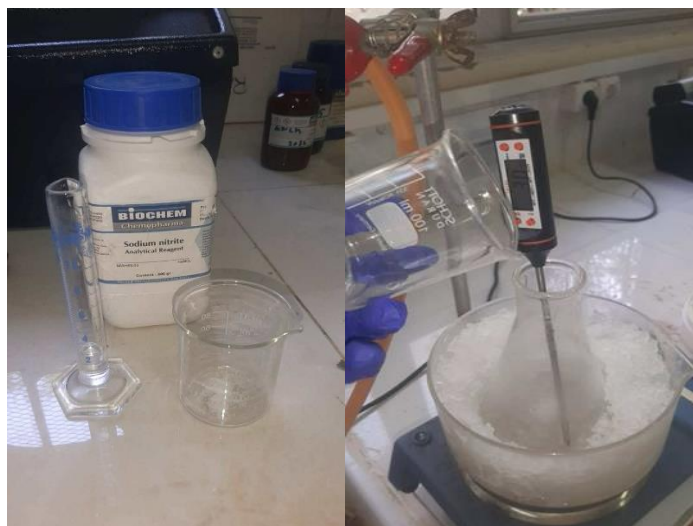


Figure I-27 : Préparation de la solution de nitrite

4- En fin d'addition, agiter pendant 10 minutes en maintenant la température entre 0 °C et 5 °C pendant 15 minutes. Agiter vigoureusement de temps en temps.

B-Formation du 1,3-diphényltriazène

1- Préparer une solution de 5 g d'acétate de sodium dans 9 ml d'eau. La refroidir entre 0 °C et 5 °C.



Figure I-28 : Copulation entre sel de diazonium et l'acétate de sodium.

2-Ajouter lentement cette solution au milieu réactionnel précédent, laisser 15 minutes à température ambiante, en agitant de temps en temps.



Figure I-29 : Formation du précipité du 1,3-diphényltriazène.

C.filtration du 1,3-diphényltriazène brut

- 1- Filtrer sur Büchner.
- 2- Laver avec de l'eau glacée jusqu'à neutralisation (pour chaque lavage, utiliser environ 5 ml d'eau glacée).
- 3- Essorer au maximum puis sécher soigneusement sur papier filtre.

D.Recrystallisation du 1,3-diphényltriazène

- 1-Recrystalliser le produit brut dans 5ml d'éther de pétrole.
- 2-Filtrer et laisser sécher le produit recrystallisé à l'air libre.

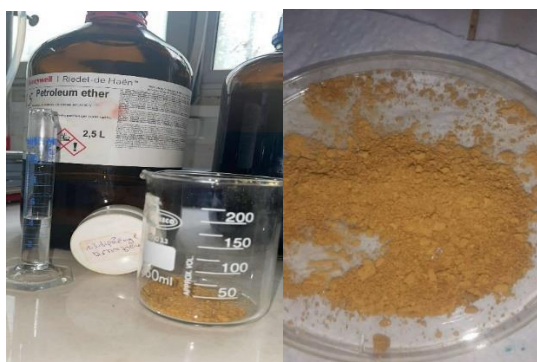


Figure I-30 : Recrystallisation du 1,3-diphényltriazène

I-5.4. Préparation d'un dérivé du Méthyle orange (Hélianthine)

A.Diazotation de l'acide sulfanilique (acide 4-aminobenzène sulfonique)

- 1- Dans un erlenmeyer de 100ml, mettre 2g de carbonate de sodium dans 50 ml d'eau distillée, dissoudre 4g d'acide sulfanilique. Et chauffer jusqu'à dissolution complète.

3-Refroidir l'erenmeyer sous le robinet, puis dans la glace pour avoir une température inférieure à 10°C.

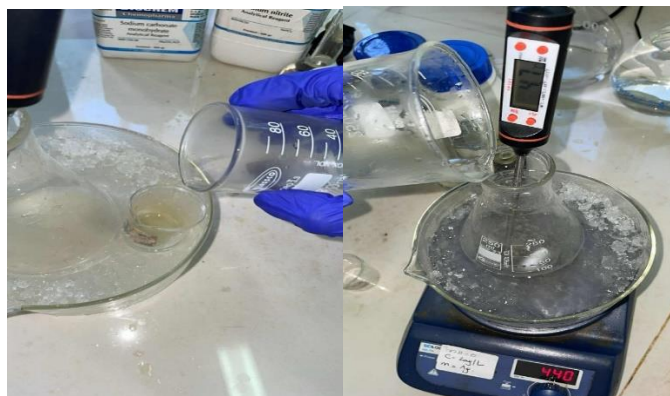


Figure I-31 : Diazotation de l'acide sulfanilique .

4- Ajouter 10ml de nitrite de sodium à 2 mol/L.

5-Verser lentement une solution de 7 ml d'acide chlorhydrique concentré +8 ml d'eau distillée sur la solution de nitrite.

6- Agiter le contenu du bécher avec un agitateur en verre pendant l'addition, garder dans le bain de glace pendant 15 minutes. Le sel de diazonium précipite.



Figure I-32 : Préparation du sel diazonium de l'hélianthine .

B. Formation de l'hélianthine

1-Dissoudre 2 ml de diméthyl-amino benzaldéhyde dans 2 ml d'acide chlorhydrique et leur ajouté 5mL d'eau distillée.

2-Refroidir dans un bain eau-glace.

3-Verser cette solution dans la suspension de sel de diazonium, en agitant vigoureusement avec un agitateur en verre.



Figure I-33 : Copulation entre le sel de diazonium et diméthyl-amino benzaldéhyde.

4- Laisser reposer 10 min, puis ajouter lentement, en agitant, 25 ml de soude à 10% puis 2 à 3 spatules de chlorure de sodium jusqu'à réaction basique (vérification par papier pH).



Figure I-34 : Neutralisation de l'hélianthine brute.

5- Sous la hotte, dissoudre le précipité formé en chauffant au bain-marie (ne pas dépasser 90°C).

6- Après dissolution, ajouter environ 5 g de chlorure de sodium. Continuer à chauffer jusqu'à dissolution.

7- Laissez ensuite refroidir à T° ambiante puis au bain de glace pendant 30 minutes, attendre la cristallisation.

8-On filtre ensuite le précipité sur une fiole à vide munie d'un filtre Büchner.

9- Rincer à l'alcool 90°. Le solide récupéré est un dérivé de l'hélianthine brute.



FigureI-35 : Filtration et séchage de l'hélianthine

C-Purification du produit brut par recristallisation

1- Recristalliser le produit brut obtenu.

2-Filtrer. Bien essorer.



Figure I-36 : Hélianthine recristallisé.

I-5.5. L'OrangeII

A.Préparation du sel diazonium

1)dissoudre 1g d'acide sulfanilique dans 10ml HCl (légèrement chauffé si besoin).
Refroidir la solution (0-5c°)



Figure I-37 : Préparation de produits de départ .

2)ajouter lentement une solution NaNO_2 (0.5ml dans 5 ml d'eau froide) maintenir la T° en dessous 5°C .



Figure I-38 : Formation de sel diazounium.

B.Préparation de la solution de 2-Naphtol

Ajouter 0.52 ml de 2-naphtol dans une solution basique de NaOH 1M (5-6 ml).
Refroidir également cette solution à 0-5 °C.



Figure I-39 : Préparation de solution de 2-Naphtol.

C. Réaction de Copulation

Ajouter lentement la solution de 2-Naphtol dans le bécher contenant le sel de diazonium (sous agitation toujours à froid). La solution prend une couleur jaune–orange.



Figure I-40 : Copulation entre le 2-Naphtol et l'acide sulfanilique.

D. Précipitation du colorant

Acidifier légèrement pour obtenir le précipité filtrer et laver à l'eau froide.



Figure I-41 : Filtration et séchage du Orange II brute

I-5.6. La carmoisine

A. Diazotation de l'acide sulfanilique

1-dissoudre 1g d'acide sulfanilique dans 10 ml de NaOH 10%, chauffer légèrement si besoin, refroidir dans un bain de glace.

2-dissoudre 0,4 g de NaNO_2 dans 5 ml d'eau puis ajouter lentement à la solution précédente.

3-ajouter goutte à goutte 1 ml d'HCl concentré et maintient la T° basse.



Figure I-42 : Diazotation de l'acide sulfanilique

B. Préparation du copulant l'acide 3,6-dihydroxy-2-naphtalène sulfonique

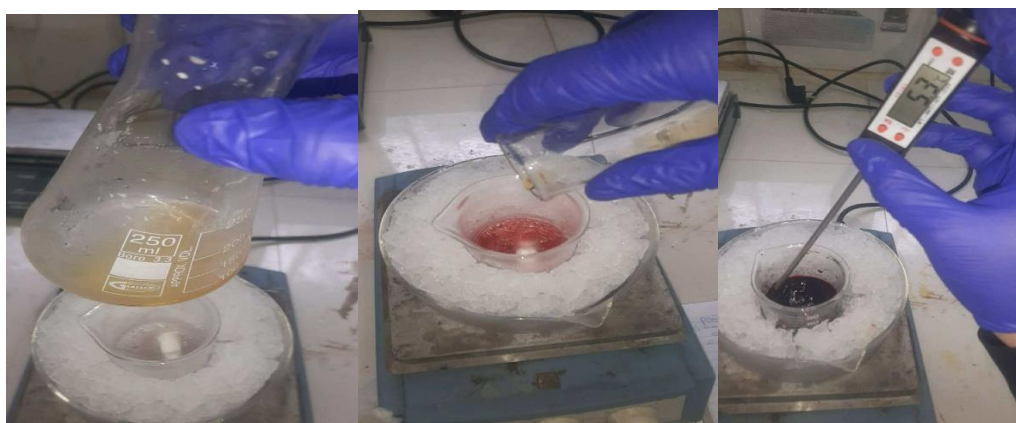
Dissoudre 1g d'acide 3,6-dihydroxy-2-naphtalène sulfonique dans l'eau et ajouter quelques gouttes de Na OH (10%) refroidir à 0-5 C° .



Figure I-43 : Préparation du copulant

C. Formation de la carmoisine

- 1-Ajouter lentement, sous agitation la solution du sel diazonium dans la solution du copulant , Formation du précipité rouge –orange.
- 2-Continuer sous agitation 30 min à basse T°.



FigureI-44 : Copulation entre le sel diazonium et la solution d'acide.

- 3- filtrer et laver à l'eau froide.



FigureI-45 : Filtration et séchage de la carmoisine brut.

D. Purification du produit brut par recristallisation

- 1- Recristalliser le produit brut obtenu.
- 2-Filtrer. Bien essorer.

I-6. Techniques d'analyse utilisées pour identifier et purifier les colorants synthétisés

I-6-1. Recristallisation

C'est une méthode de purification d'un produit solide. Elle permet de séparer un solide de ses impuretés après une réaction ou une extraction. Le principe de la recristallisation repose sur la différence de solubilité d'un composé dans un solvant à chaud et à froid.

- **Principe de recristallisation**

Les cristaux impurs doivent-êtré débarrassés de leurs impuretés. Pour ceci, la première opération consiste à dissoudre les cristaux dans un solvant chaud, les impuretés peuvent avoir trois types de comportement dans ce solvant :

- 1- Insolubles à chaud: il suffit alors de filtrer la solution à chaud.
- 2- Partiellement soluble à chaud comme à froid : on laisse la solution refroidir et la cristallisation se fait d'elle même, on filtre ensuite à froid.
- 3- Très soluble à chaud et soluble à froid : les impuretés sont tendance à cristalliser avec le produit, la cristallisation n'est pas tellement efficace, il faut la renouveler plusieurs fois.

- **Choix du solvant**

Les solvants choisis pour une recristallisation doivent avoir des caractéristiques bien définie:

- Ne réagit pas avec le produit à purifier,
- Ne dissout pas les impuretés à chaud et à froid.
- Avoir un point d'ébullition le plus bas possible,
- Etre le moins toxique possible.

- Les solvants utilisés dans ce travail:

Nom du solvant	Formule	Température d'ébullition °C	Caractéristiques
Ethanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	78	Inflammable, portique ,polaire
L'eau	H ₂ O	100	Portique, polaire
Ether de pétrole	C ₆ H ₁₄	40-65	Inflammable ,aprotique

I-6.2. Point de fusion

C'est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique. Cette valeur, note T_f est caractéristique d'un composé et permet de vérifier sa pureté.

Pour la mesure du point de fusion du composé, on utilise très souvent le Bank Kofler. Mais, nous avons utilisé un nouvel appareil à capillaires



Figure I-46 : L'Electrothermal : appareil de mesure de la température de la fusion

Les avantages d'Electrothermal de série IA sont :

- ✓ Simplicité et sécurité.
- ✓ Jusqu'à 3 échantillons en simultanée.
- ✓ De 45 à 400°C.

Commandé par microprocesseur, la température initiale de la zone de fusion approximative est saisie à l'aide du clavier. L'appareil chauffe rapidement et émet une alarme sonore et visible lorsque la température constante.

I-6.3. Chromatographie sur couche mince (CCM)

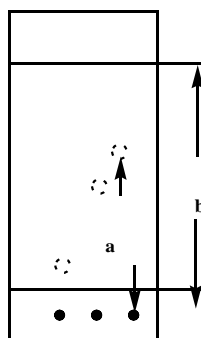
C'est la méthode plus utilisée pour vérifier la pureté des produits de synthèse Elle consiste à placer sur une feuille d'aluminium couverte d'un adsorbant (gel de silice) une tâche et de laisser éluer en la trempant dans un solvant ou un mélange de solvant appelé éluant. L'éluant diffuse le long du support, la tâche migre sur la feuille plus ou moins vite, selon la nature des interactions qu'elle subit de la part de la phase stationnaire et de l'éluant.

Révélation de la plaque CCM :

- À l'œil nu :si le produit est coloré lampe UV: les molécules qui absorbent les UV à 254 nm seront visibles (noyaux aromatiques par exemple).
- Avec un révélateur chimique: car il est non destructif. Il permet de révéler des doubles liaisons et les halogénures. D'autres révélateurs ont été utilisés comme KMnO_4 , acide phospho molybdique, vanilline...

Pour l'évaluation qualitative, le paramètre le plus utilisé est le rapport frontal défini par la relation :

$$R_f = \text{Hauteur de migration} / \text{Hauteur du front de solvant}$$



$$R_f = a/b$$

I-6-4. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode de routine utilisée pour l'étude quantitative des solutions, de métaux de transition, et des composés organiques fortement conjugués. Elle met en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge.



FigureI-47: Agilent cary 60UV-vis
Appareil pour mesure les longueurs d'onde d'absorption maximale(λ_{max}).

Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

La spectrophotométrie permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre la relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration. La spectrophotométrie UV-Visible correspond à des transitions électroniques. Deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectrophotométrie UV-Visible sont sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) et son coefficient d'extinction (ϵ_{\max}) à λ_{\max} donnée.

La loi de Beer-Lambert : $A=L.C.\epsilon$

A: absorbance.

L: la longueur de la cuve en (cm).

C: concentration molaire en (mol/l).

ϵ : coefficient d'absorption molaire en ($\text{cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{l}$).

I-6-5. Spectroscopie infrarouge IR

La méthode la plus utilisée pour identifier les différents types de groupes fonctionnels présents dans la molécule. Elle est basée sur l'absorption par l'échantillon d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 2,5 – 25 μm ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). C'est la partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement.

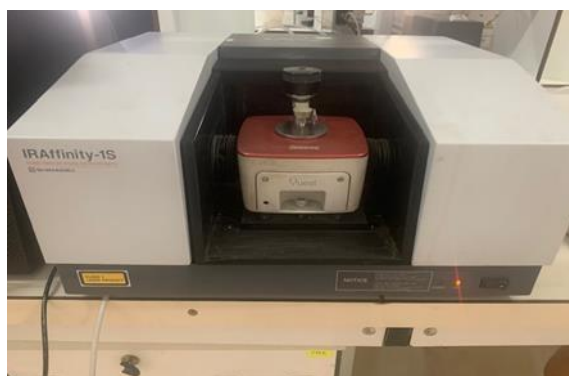


Figure I-48: IRAFFINTY-1S : Appareil pour mesure les différentes vibrations des groupements fonctionnels.

Références

- [1] : Manuel I. Velasco, Claudio O. Kinen, Rita Hoyos de Rossi, Laura I. Rossi. J. Dayes and pigments. A green alternative to synthesize azo compounds. [en ligne].2010, 259-264. Disponible sur : www.elsevier.com/locate/dyepig.
- [2] : J. Augusto R. Rodrigues, Antonio Pedro de Oliveira Filho, Paulo J.S. Moran and Rogério Custodio. Regioselectivity of the Nitration of Phenol by Acetyl Nitrate Adsorbed on silica Gel. Tetrzhedron. 1999-Elsevier.
- [3] : Zaghoudi.R., Préparation des colorants azoïques [MEMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de MASTER EN CHIMIEORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE , UNIVERSITE 20 Aout 1955 Skikda].(2017)
- [4] Tioursi.F/Berrandou.S. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE STABILITÉ DE COLORANTS AZOÏQUES [MEMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme De docteur en pharmacie, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID Telemcen]. (14 octobre 2021)

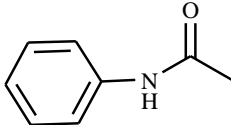
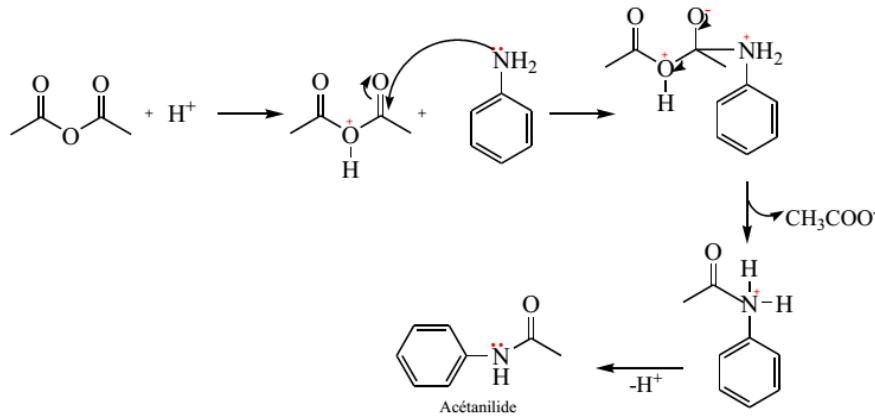
Chapitre II :
Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats des réactions effectuées le long du travail prévu, en partant de la préparation des produits de départ jusqu'à la synthèse des colorants (MagnesonII, jaune du soudan, 1.3diphényltriazène, orange II, carmoisine et le dérivé de hélianthine).

En premier, ont procédé à la préparation des produits de départ comme suit :

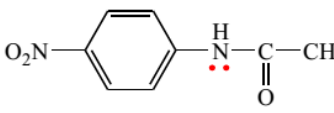
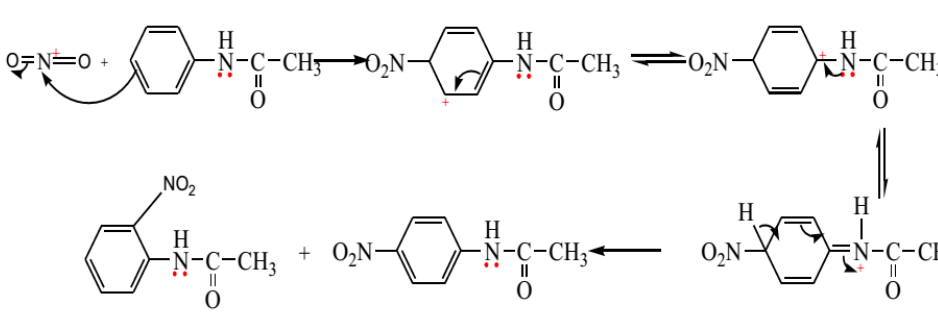
II-1. Acétanilide

L'acétanilide (N-phénylacétamide) a été préparé par acétylation de l'aniline à plusieurs reprises afin d'obtenir une quantité suffisante de produit de départ. Après recristallisation, le meilleur rendement de la réaction est de 44%. Le faible rendement est dû à la qualité de l'aniline et aux lavages excessifs pendant la filtration. Cependant, le produit obtenu est d'une pureté parfaite, comme l'attestent le point de fusion à 133,9°C, la CCM et les analyses spectrales.

Structure	 <p>N-phenylacetamide</p>
Mécanisme réactionnel	 <p>Acétanilide</p>
Point de fusion	133.9

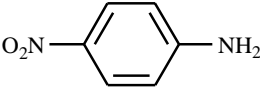
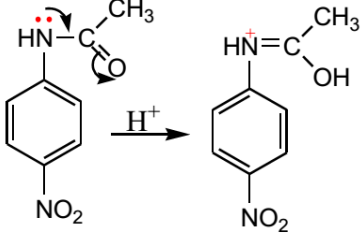
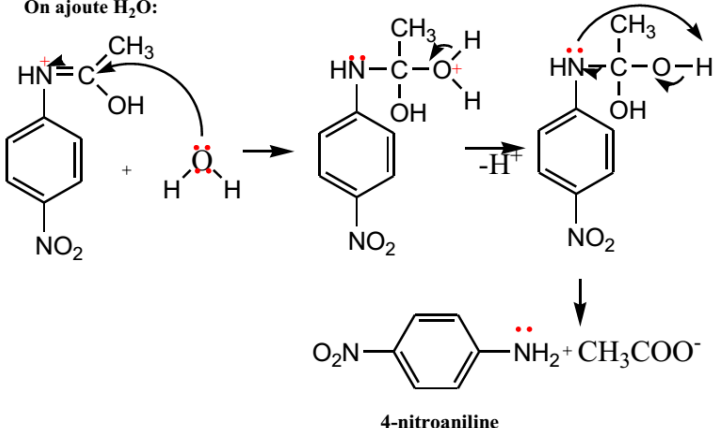
II-2.-nitroacétanilide

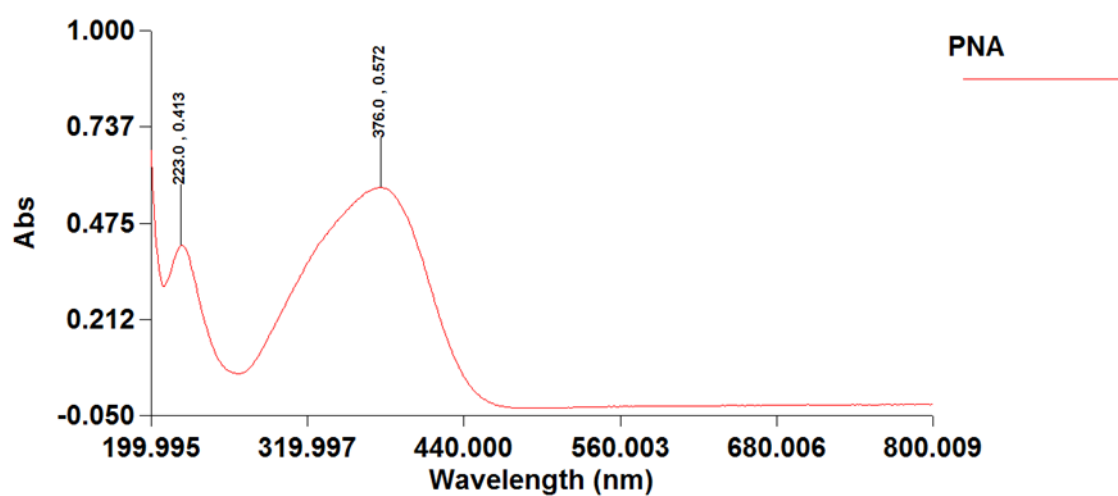
L'acétanilide a été nitrée en utilisant un mélange sulfonitrique ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), permettant d'obtenir un rendement amélioré de 83,07% après recristallisation. La pureté du produit désiré a été confirmée par les méthodes d'analyse courantes (CCM, mesure de point de fusion, l'analyse par IR et l'UV visible).

Structure	 <p style="text-align: center;">N-(4-nitrophenyl)acetamide</p>
Mécanisme réactionnel	<p>la décomposition de le mélange sulfonitrique:</p> $\text{O}=\text{N}-\text{OH} + \text{H}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH} \longrightarrow \text{O}=\text{N}=\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}=\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$ <p>Mécanisme réactionnel:</p>  <p style="text-align: center;"> N-(2-nitrophenyl)acetamide 4-nitroacétanilide </p>
Point de fusion	114.5°C

II-3. *p*-nitroaniline

La déprotection de la fonction amine a été effectuée par action de NaOH /H₂O, (2,5N). Le rendement obtenu est: 88,92%. La pureté du produit obtenu est assurée par la mesure du point de fusion, par la CCM et le spectre IR.

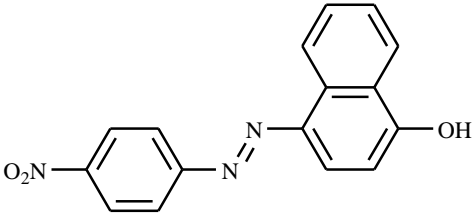
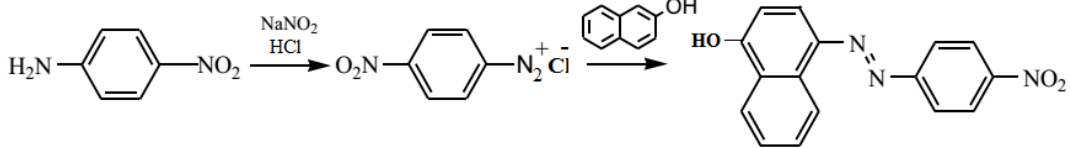
Structure	
Mécanisme réactionnel	<p>En milieu acide:</p>  <p>On ajoute H₂O:</p>  <p style="text-align: center;">4-nitroaniline</p>
Point de fusion	146.8°C

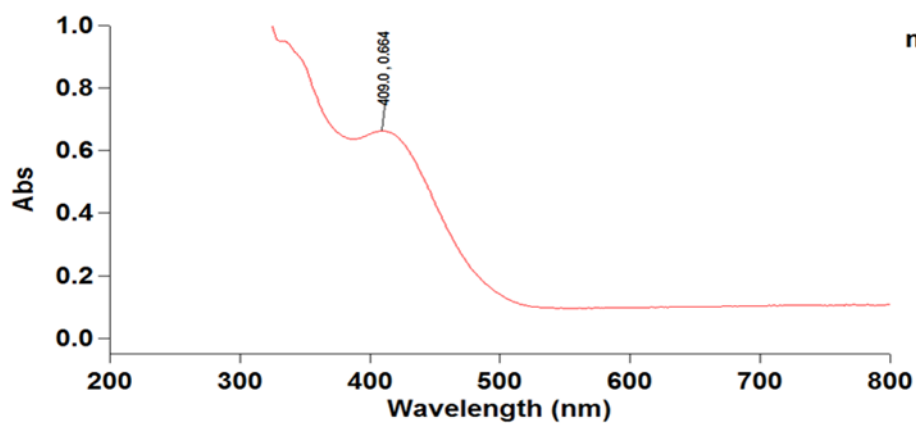


FigureII-1 : Spectre UV du PNA.

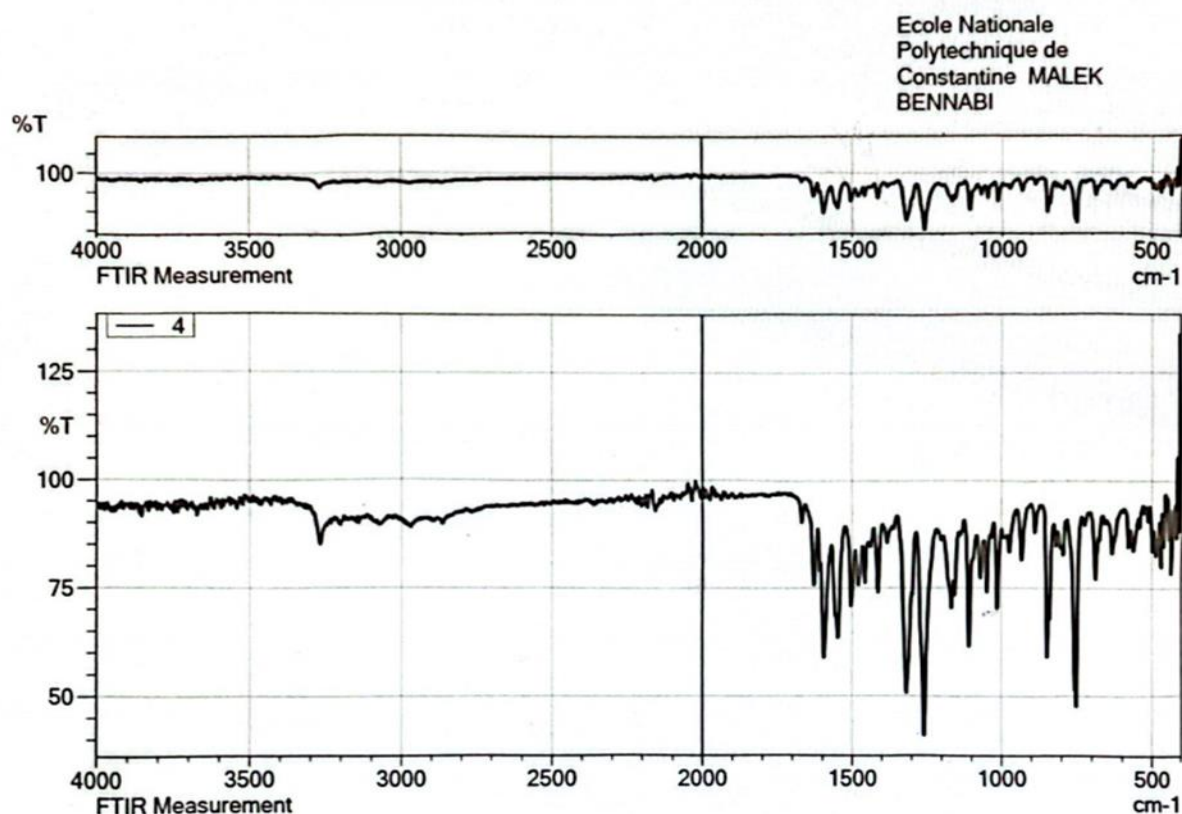
La préparation des colorants : MagnesonII, jaune du soudan, 1.3-diphényltriazène , le dérivé du hélianthine, orange II et la carmoisine a été menée bien selon le protocole classique que nous allons élucider pour chaque colorant à part.

II-4. Magneson II

Structure	 <p style="text-align: center;">4-(2-(4-nitrophenyl)diazenyl)naphthalen-1-ol</p>
Mécanisme réactionnel	
Point de fusion	270.2°C
Rendement %	74.12



FigureII-2 : Spectre UV du Magneson II



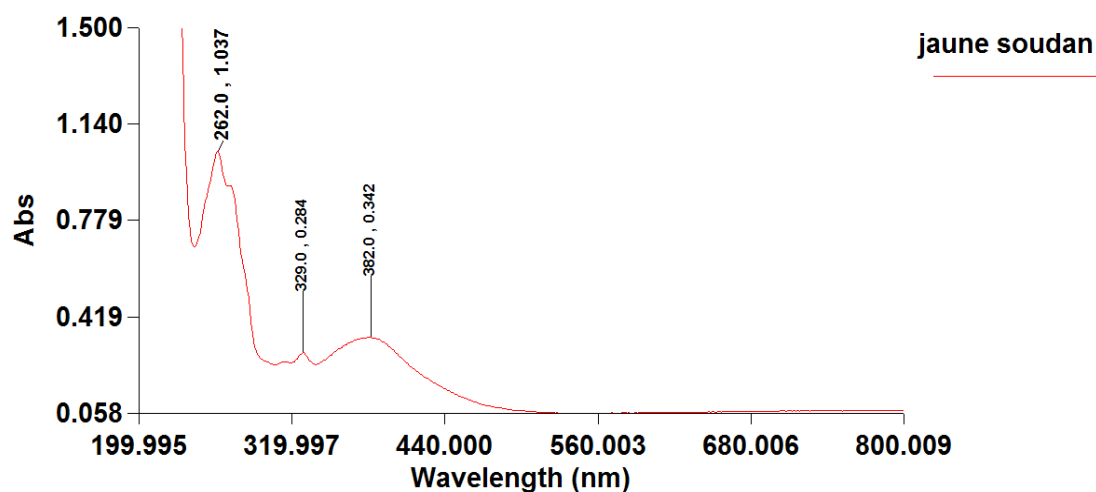
FigureII-3 : Spectre IR du Magneson II.

Tableau II-1 : Bandes caractéristiques du spectre IR du Magneson II

Région (cm ⁻¹)	Intensité	Fonction attribuée
~3300	Faible	OH alcool
1620 – 1580	Moyenne–forte	C=C aromatique et contribution N=N (azo)
1500 – 1450	Moyenne–forte	C=C aromatique
1300 – 1250	Forte	NO ₂
1380 – 1340	Moyenne	Liaison C–N
850 – 700	Moyenne–forte	Déformation hors-plan C–H aromatique
Région (cm ⁻¹)	Intensité	Fonction attribuée

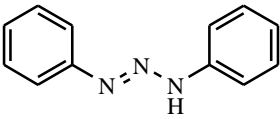
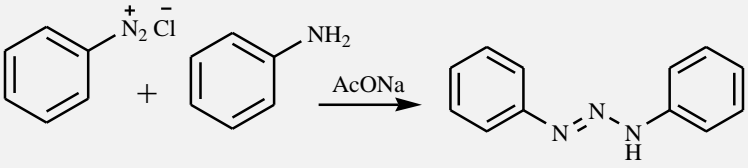
II-5. Jaune du soudan

Structure	
Mécanisme réactionnel	<p> <chem>Nc1ccc(cc1) + 2 HCl + 2 NaNO2 -> [N+]#Nc1ccccc1 + 2 H2O + 2 NaCl</chem> <chem>[N+]#Nc1ccccc1 + Oc1ccc2ccccc12 -> Oc1ccc2ccccc12=Nc1ccccc1 + HCl</chem> </p>
Point de fusion	129.2°C
Rendement %	77.20

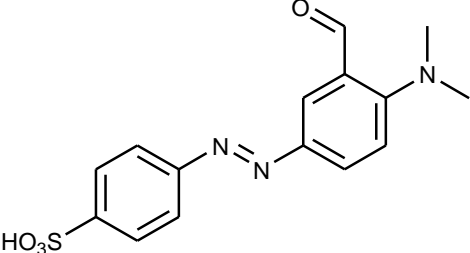
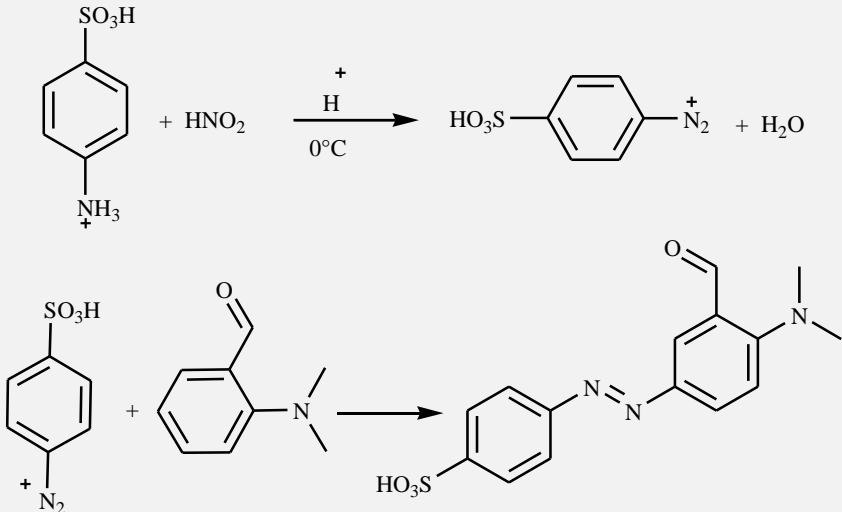


FigureII-4 : Spectre UV du Jaune du soudan.

II-6. Le 1,3 diphényltriaziène

Structure	
Mécanisme réactionnel	
Point de fusion	96 °C
Rendement %	76.39

II-7. Dérivé de l'Hélianthine

Structure	
Mécanisme réactionnel	
Point de fusion	Non déterminé (>300°C)
Rendement %	82.02

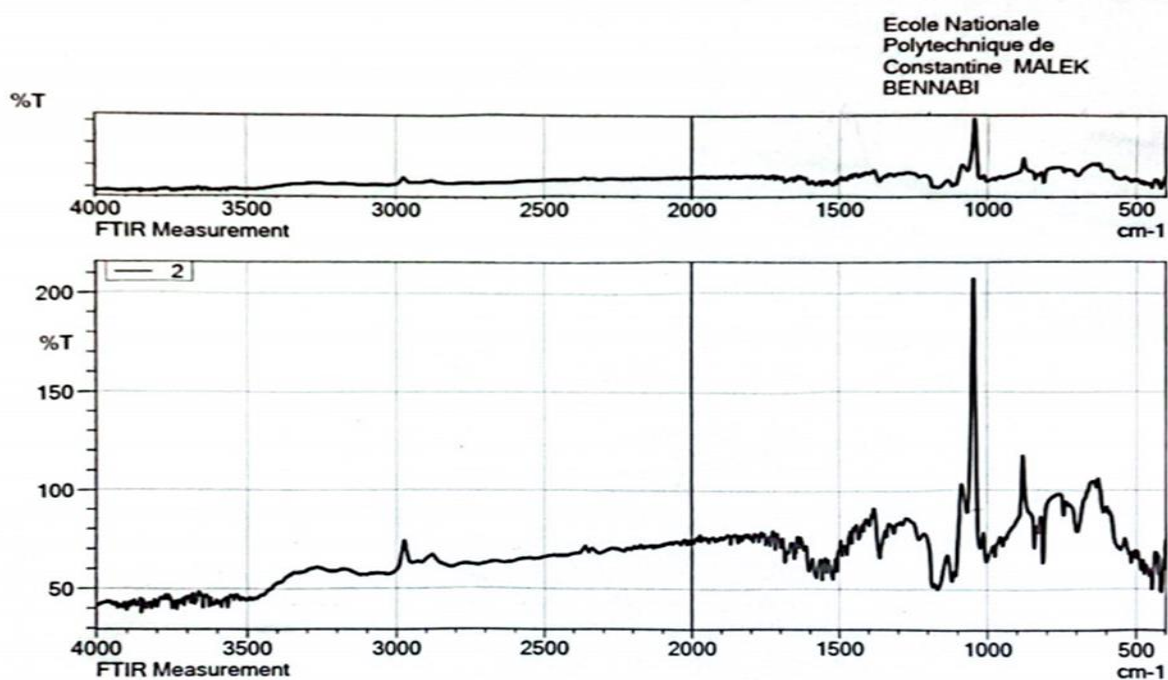
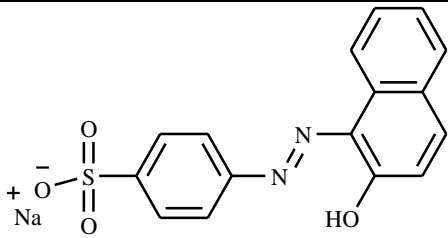
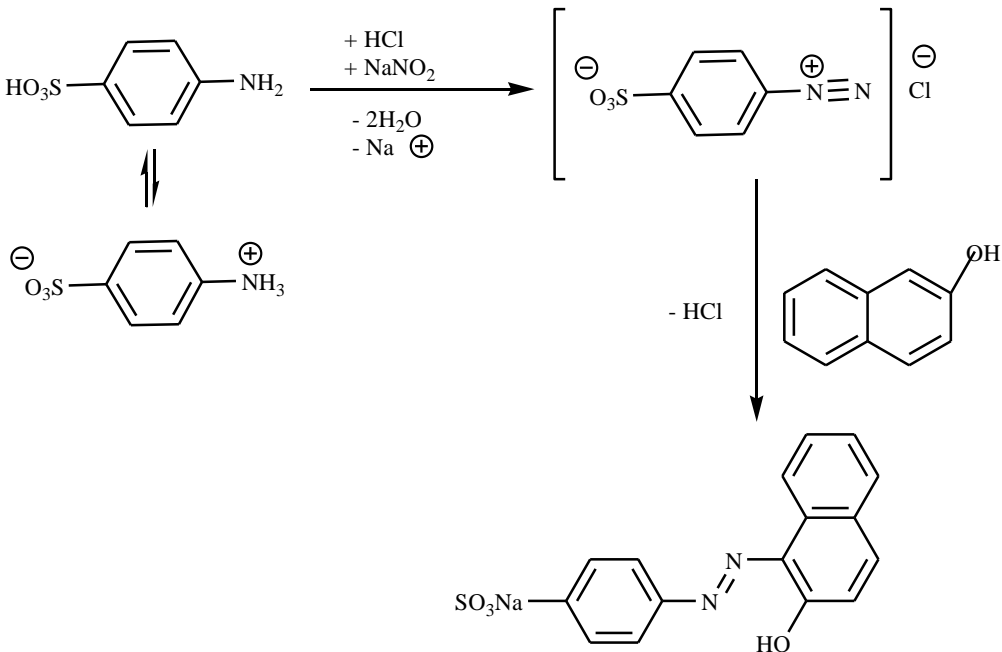


Figure II-5 : Spectre IR de l'Hélianthine.

Tableau II-2 : Bandes caractéristiques du spectre IR du dérivé de l'Hélianthine

Région (cm ⁻¹)	Intensité	Fonction attribuée
1630 – 1590	Faible	C=C aromatique et liaison N=N (azo)
1380 – 1390	Moyenne	CH ₃ (groupe diméthylamino)
1120 – 1090	Moyenne–forte	S=O (sulfonate –SO ₃ ⁻)
900 – 800	Moyenne	Déformation hors-plan C–H aromatique

II-8. Orange II

Structure	
Mécanisme réactionnel	
Point de fusion	200 C°
Rendement %	38.9

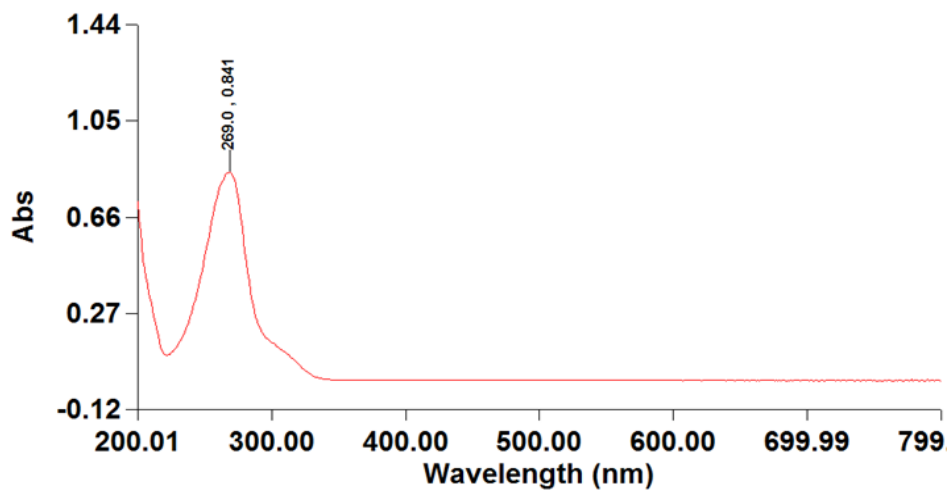


Figure II-6 : Spectre UV Orange II.

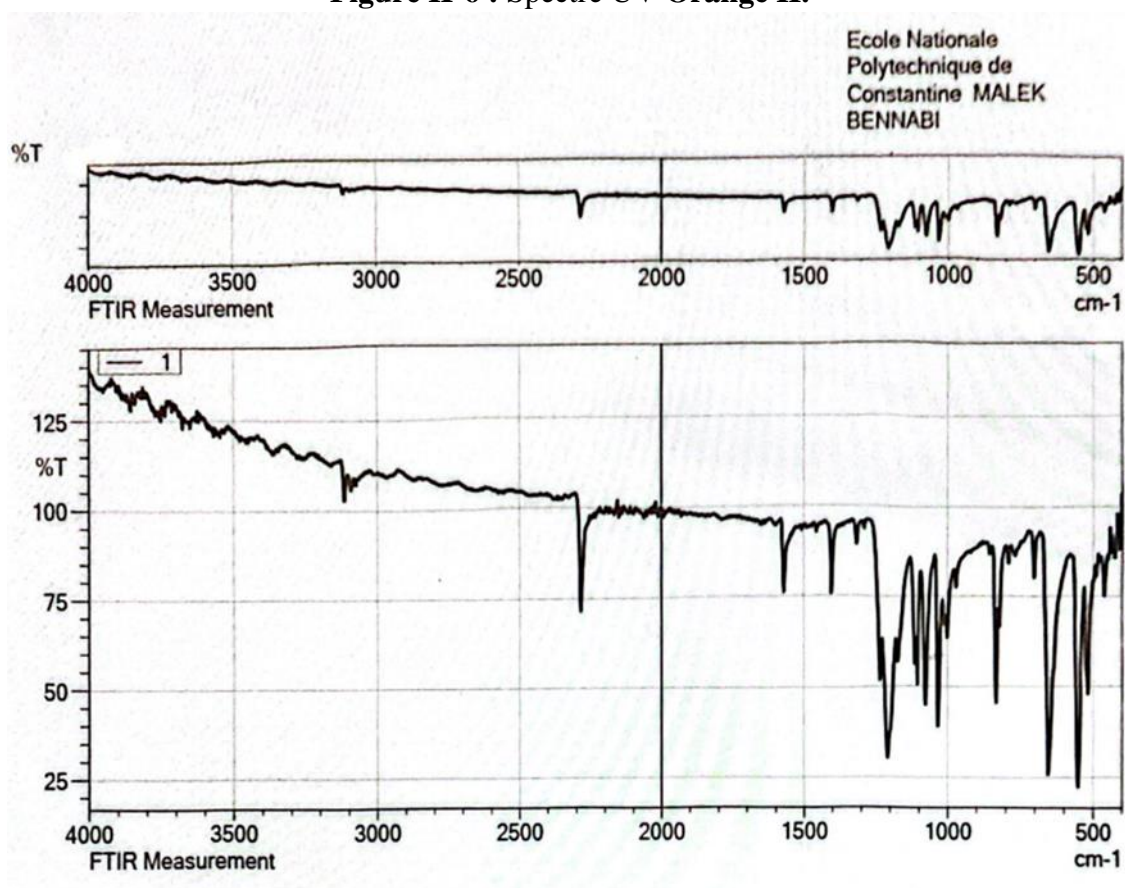


Figure II-7: Spectre IR Orange II.

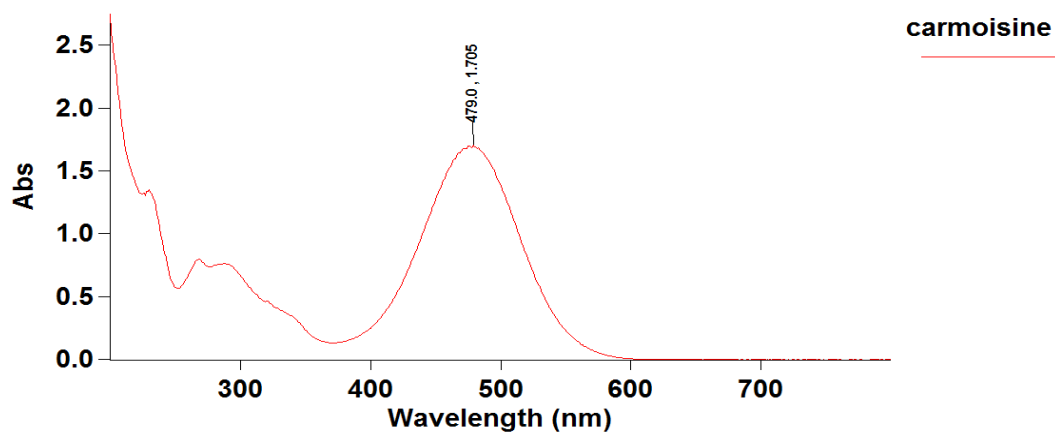
Tableau II-3 : Bandes caractéristiques du spectre IR du Orange II

Région (cm ⁻¹)	Intensité	Fonction attribuée
3200, 3100	Faible	-OH hydroxyle
1600-1585	Moyenne	C=C conjuguée ou liaison azo (-N=N-)
1450-1400	Moyenne	Groupes -CH ₂ / -CH ₃ aromatiques
1200-1025	Moyenne-forte	S=O (sulfonate -SO ₃ ⁻)
800-700	C-H aromatique hors plan (substitution aromatique)	Faible à moyenne

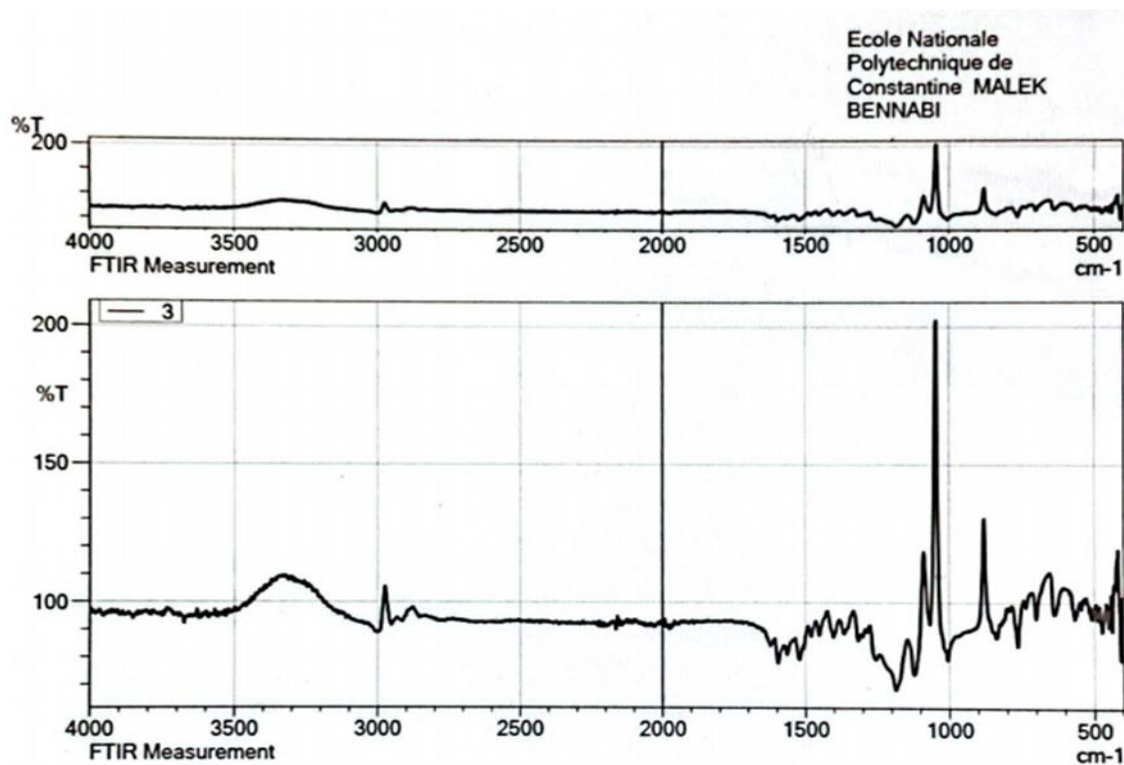
II-9. Carmoisine

Structure	
Mécanisme réactionnel	

Point de fusion	Non déterminé ($>300^{\circ}\text{C}$)
Rendement %	55.01



FigureII-8 : Spectre UV du carmoisine



FigureII-9 : Spectre IR du carmoisine

Tableau II-4: Bandes caractéristiques du spectre IR de la carmoisine

Région (cm ⁻¹)	Fonction chimique associée	Intensité
~3400	-OH (hydroxyle, phénol ou sulfonate)	Large / forte
1600-1585	C=C aromatique / Liaison azo (>N=N-)	Forte
1450-1400	Groupes -CH ₂ / -CH ₃ aromatiques	Moyenne
1200-1025	Groupes sulfonates (-SO ₃ ⁻), liaisons C-O, C-N	Forte
800-700	C-H aromatique hors plan (substitution aromatique)	Faible à moyenne

II-10. Comparaison entre les colorants alimentaires synthétisés et leurs homologues commerciaux

- Cas de la Orange II

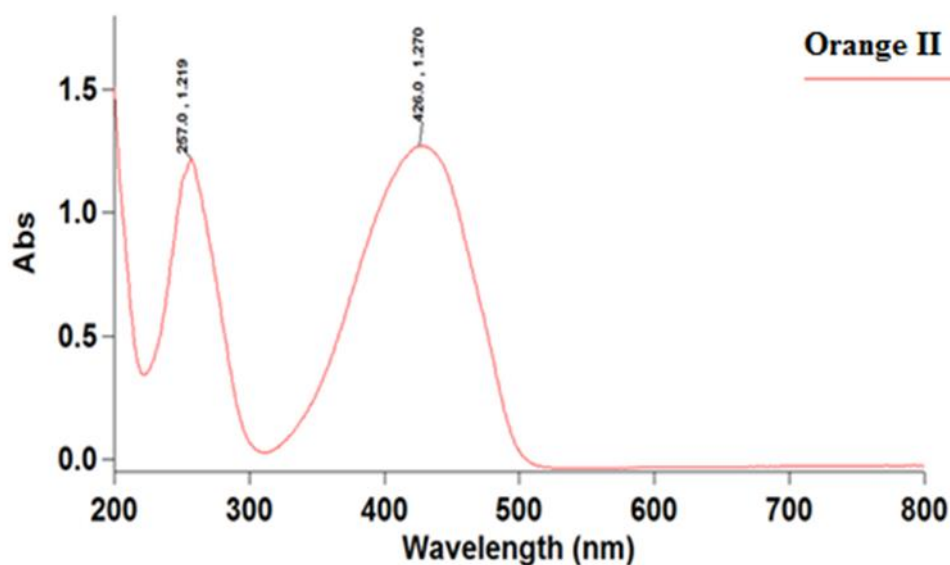
Aspect et couleur



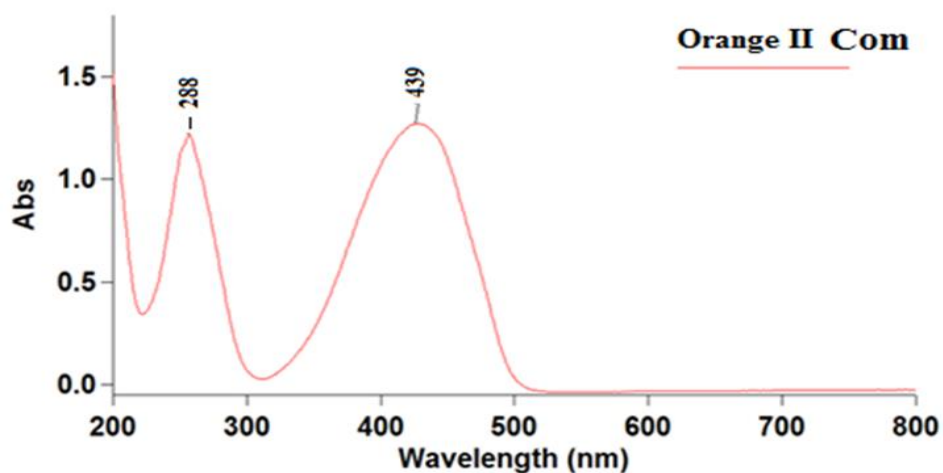
Figure II-10 : Orange II commercial et synthétique

On peut constater que la couleur est identique avec absence d'impuretés perceptibles.

Spectroscopie UV-Vis



Le spectre expérimental UV-Visible de l'Orange II, montre qu'il est constitué de 2 bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 257 nm, appartenant au cycle du benzène et une très importante bande à 426 nm relative à la liaison azoïque.



Le spectre UV de l'Orange II commercial a été caractérisée par un pic d'absorption à environ 288 nm, et 439 nm, soulignant la correspondance de ce dernier avec le spectre UV-visible expérimental d'Orange II.

- Cas de la Carmoisine
Aspect et couleur



Figure II.11 : Carmoisine commercial et synthétique

On constate que les deux colorants sont similaires en couleur et en apparence.

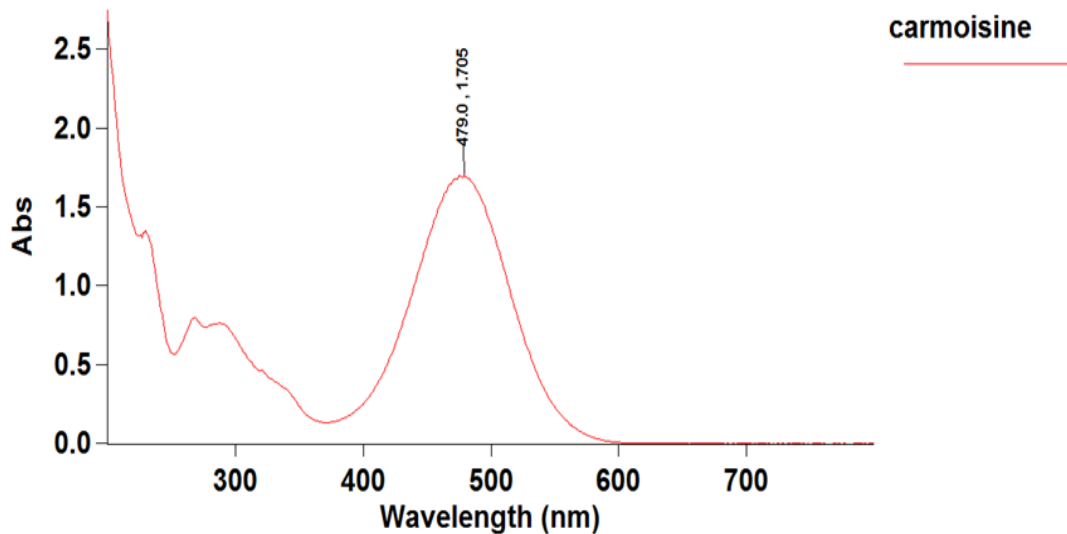
Identification par CCM



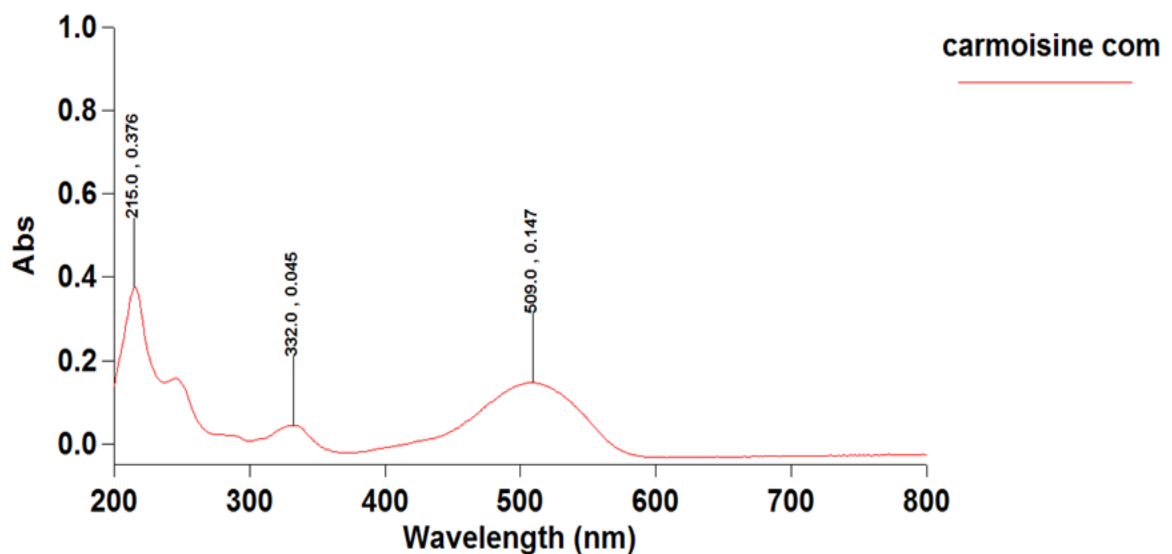
Figure II.12 : La CCM du carmoisine commercial et synthétique.

D'après la figure II-12, on peut voir l'alignement des spots de la carmoisine synthétique et de son homologue commercial.

Spectroscopie UV-Vis



Le spectre UV-Vis de la carmoisine synthétisée montre un pic d'absorption principal dans le domaine visible à 479 nm. Ce pic indique la couleur rouge intense de la carmoisine.



Le spectre UV de la carmoisine commerciale montre trois pics à 215, 332 et 509 nm.

Cette comparaison des colorants artificiels avec leurs homologues commerciaux met en évidence que certains fabricants utilisent généralement une combinaison de couleurs pour obtenir une couleur plus accrocheuse pour les aliments aux yeux des consommateurs. Par exemple, ils utilisent une combinaison de colorants bleus et jaunes autorisés pour obtenir le vert solide FCF (SIN 143). Ce colorant est largement utilisé dans divers produits alimentaires tels que les fruits confits, les glaces, les boissons, les sirops..[1]

Référence

[1] : (Denans A.L, 2017. Le Nouveau Guide des additifs ISBN 978-2-36549-234-8 Thierry Souccar Editions).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractériser six colorants azoïques possédant différent usage: Indicateur de pH (l'hélianthine), auxiliaires industriels (Magneson II, Jaune du soudan le 1,3-diphényltriazène) et comme additifs alimentaires (Orange II, Carmoisine) par la réaction de diazocopulation classique.

En premier lieu, nous avons préparé un sel de diazonium, la copulation de celui-ci avec différents composants de copulation à savoir ; 1-naphtol, β -naphtol, aniline ,le 2-diméthylamino benzaldehyde et acide 3,6 dihydroxy-2-naphtalène sulfonique nous a permet l'obtention des colorants azoïques d'intérêt.

Les différents points de fusion et différentes techniques d'analyses structurales et qualitatives (CCM, IR, et UV/ visible) ont permet de révéler la structure des produits synthétisés. Les rendements de la synthèse de l'hélianthine, Jaune du soudan, Magneson II, 1,3-diphényltriazène, OrangeII et la carmoisine sont respectivement 82,06%, 77,20%, 74,12%, 76.39%, 38.9% et 55.01%.

Les résultats d'identification des colorants synthétisés coïncident avec la littérature et sont superposables à ceux des produits commercialisés. En comparant avec les colorants commercialisés, on peut conclure que les couleurs sont identiques avec absence d'impuretés perceptibles, la synthèse est alors bien maitrisée et les poudres sont relativement pures.

En conclusion, nous souhaitons attirer l'attention sur le besoin urgent d'une réglementation stricte, d'une surveillance continue et de recherches supplémentaires pour évaluer et atténuer les risques associés à l'utilisation de certains colorants alimentaires dans les produits de consommation courante.

ملخص: يهدف عملنا إلى تخليق ستة أصباغ آزوية من مادة الأنيلين الأولية. يتم تحويل الأنيلين عبر أربع خطوات مشتركة بين جميع الأصباغ الستة: تفاعل الأسيلة، وتفاعل النترتة، وتفاعل نزع الأسيتيل، وتفاعل الديازوت. أما الخطوة الخامسة، فتتمثل في الاقتران مع 1-نفثول، و- β نفثول، والانيولين، و2-ثنائي ميثيل أمينوبنزالدهيد، حمض 3,6-ديهيدروكسيد نافثالان سولفونيك مما ينتج عنه أصباغ الهيليانثين، والأصفر السوداني، والمغنيسيون II، و3،1-ثنائي فينيل تريازين، وبرتقالي II، والكارموسين، بنسب إنتاجية 82.06%، و77.20%، و74.12%، و76.39%، و38.9%، و55.01% على التوالي. تم تحديد الأصباغ المُصنَّعة باستخدام طرق التحليل الفيزيائية والكيميائية (الأشعة فوق البنفسجية - المرئية، تحويل فورييه - الأشعة تحت الحمراء). **الكلمات المفتاحية:** أصباغ آزوية، تخليق، أنيلين، أزوتة، اقتران، إضافات.

Résumé

L'objectif de notre travail consiste à la synthèse de six colorants azoïques à partir de produit de départ, l'aniline. La transformation de l'aniline est réalisée selon quatre étapes communes pour les six colorants, à savoir : une réaction d'acylation, une réaction de nitration, une réaction de déacétylation et une réaction de diazotation. La cinquième étape est une copulation par ; 1-naphtol, β -naphtol, aniline, le 2-diméthylamino benzaldéhyde, acide 3,6 dihydroxy-2-naphtalène sulfonique conduisant aux colorants : de l'hélianthine, Jaune du soudan, Magneson II, 1,3-diphényltriazène, Orange II et la carmoisine respectivement obtenus avec de rendements respectifs de 82,06%, 77,20%, 74,12%, 76.39%, 38.9% et 55.01%. . L'identification des colorants synthétisés a été effectuée par les méthodes physicochimiques d'analyse (UV-visible, FT-IR).

Les mots clés : Colorants azoïques, synthèse, l'aniline, diazotation, copulation, Additifs.

Abstract

The objective of our work is the synthesis of six azo dyes from the starting material aniline. The transformation of aniline is carried out in four steps common to all six dyes: an acylation reaction, a nitration reaction, a deacetylation reaction, and a diazotization reaction. The fifth step is a coupling with ; 1-naphtol, β -naphtol, aniline, le 2-diméthylamino benzaldehyde ,acide 3,6-dihydroxy-2-naphtalène sulfonique, leading to the dyes helianthine, Sudan Yellow, Magneson II, 1,3-diphenyltriazene, Orange II, and carmoisine, obtained in yields of 82,06%, 77,20%, 74,12%, 76.39%, 38.9% and 55.01%.

, respectively. The identification of the synthesized dyes was carried out using physicochemical analytical methods (UV-visible, FT-IR).

Key words: Azo dyes, synthesis, aniline, diazotization, coupling, additives.