

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : **Chimie Organique**

Par

M^{lle}. Khadidja BELKACEM

Sur le thème

Synthèse et caractérisation des nouveaux colorants acrylazophénols dérivés d'aniline

Soutenu le : 28 /06/2022 devant le jury composé de :

Président : M^r. Guendouzi Abdelkrim Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Rapporteur : M^r. Boutaleb Miloud Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur : M^{me}. Boutaleb Nadia Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur : M^r. Daoudi Soufiane Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2021 – 2022



Khadidja Belkacem

دعاء جميل

اللهم اجعلنا ممن تقابل بخيرك فأكرمته،
وتوكل عليك فكفيتته، ولجأ إليك فأعطيتته،
واستغاث بك فأغثته، واستنصرك فنصرته،
واستغفرك فغفرت له.

اللهم اجعلنا من اصحاب النفوس الطيبة الطاهرة
والوجوه المستبشرة الباسمة والقلوب المطمئنة
الخاشعة وارزقنا حسن الختام وطيب المقام
والتوكل عليك يا قادر يا جبار.

Remerciement

Au début, grâce et louange à Dieu, qu'il soit exalté, à lui est attribué tout le mérite de l'achèvement - et la perfection reste dieu seul – de se travail.

Après que dieu soit loué, je m'adresse à mon encadreur, **M^r. BOUTALEB Miloud** superviseur de thème, avec de remerciement et une appréciation, qu'aucun mot ne lui rendra justice. je suis très fière d'avoir appris auprès de vous et j'espère avoir été à la hauteur de votre attente.

Je tiens aussi à remercier les membres de jury **M^r. Guendouzi Abdelkrim** et **M^{me}. Boutaleb Nadia** pour nous honorer de votre présence et accepter de bien vouloir examiner ce sujet.

Dédicace

Je dédié ce travail ;

Au propriétaire d'une biographie parfumée, et d'une pensée éclairée, car il a eu le premier mérite d'avoir atteint l'enseignement supérieur mon père bien-aimé **Belkacem Ali**, que Dieu prolonge sa vie.

A celle qui m'a mis sur le chemin de la vie, m'a fait le lieu de la paix, et m'a nourri jusqu'à ce que je devienne vieux ma **chère mère**, que Dieu bénisse son aime.

A ma grande sœur **Naoual**, ma sœur **Fatiha** et mon cher petit et unique frère **Mohamed Sadik**. Je dédie ma graduation et ma joie à chaque âme qui a partagé son soutien et ses prières.

Liste des figures		
Figure N°	Titre	Page N°
01	Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Généralités sur les colorants azoïques</i>		
01	Spectre de la lumière blanche	6
02	Type des cônes.	7
03	Structure développée d'un azobenzène.	8
04	Groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques.	10
05	Structure développée du Colorant anthraquinonique.	11
06	Structure développée du colorant indigoïde.	12
07	Structure développée du colorant xanthène.	12
08	Structure développée du colorant phtalocyanine.	13
09	Structure développée du bleu patenté v (colorant alimentaire).	14
10	Un colorant cationique.	14
11	Schéma et structure de la curcumine.	15
12	Structure du colorant mordant bleu 9.	16
13	Structure développée d'un colorant réactif.	16
14	Structure du colorant de cuve.	17
15	Colorant diazoïque dissymétrique (Noir Rémazol 5).	18
16	Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie.	21
<i>Chapitre II: Synthèse du sel de diazonium</i>		
01	Structure d'un cation diazonium.	32
02	Structure d'un sel d'aryle diazonium.	33

03	Synthèse de sels de diazonium aromatiques.	34
04	Synthèse classique des sels de diazoniums.	34
05	Réactivité générale des diazoniums.	35
06	les formes mésomères des sels diazonium.	35
07	Les structures développées de formes anions acides aminocarboxyliques et aminosulfoniques.	36
08	Synthèse de formation d'un sel diazonium.	37
09	Le système aromatique d'ion phenoxide.	39
10	Mécanisme de copulation Diazoïque.	40
11	Copulation avec les amines aromatiques.	40
12	La méthode de Doyle.	41
13	N-nitroso-N-arylacétamide.	42
14	Structure du Chrysoïdine.	44
15	Structure du colorant basique jaune.	45
16	Structure du colorant Jaune.	45
17	Structure du colorant rouge.	47
18	Structure du Colorant noir.	46
19	Structure du Colorant Brun.	47
20	Structure du colorant direct orangé.	47
21	Structure du colorant direct bleu.	47
22	Structure du colorant amino-azoïque.	47
23	Réactions de sels de diazonium avec le départ de l'azote moléculaire	53
24	Schéma type de la réaction de Heck-Matsuda.	59
<i>Chapitre III : Synthèse des monomères acrylazophénols</i>		
01	Specre IR (FTIR) du 4-Hydroxy 4'-Nitro azobenzène (KBr).	69

02	Spectre IR (FTIR) du 4-Hydroxy Azobenzène (KBr).	70
03	Spectre IR (FTIR) du 4-Ethanoate 4'- hydroxy Azobenzène en (KBr).	72
04	Spectre IR (FTIR) du 4-Hydroxy 4'-sulfonate Azobenzène (KBr).	74
05	Spectre IR (FTIR) du azobenzoate de vinyle (KBr).	77
06	Spectre IR (FTIR) du 4-Sulfonate azobenzoate de vinyle (KBr).	78
07	Spectre IR (FTIR) du 4-Ethanoate 4'-azobenzoate de vinyle (KBr).	79

Liste des tableaux

Tableaux N°	Titre	Page N°
<i>Chapitre I: Généralités sur les colorants azoïques.</i>		
01	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	11
02	Principaux colorants utilisés dans le domaine pharmaceutique.	19
<i>Chapitre III: Synthèse des monomères acrylazophénols.</i>		
01	Caractérisation des monomères colorants.	76

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4
<i>Chapitre I: Généralités sur les colorants azoïques.</i>	
1-Introduction	5
2-Nature de la couleur	5
2.1-La couleur et sa perception.....	5
2.2-Les nuanciers de couleurs.....	6
2.3- Absorption et vision de la couleur	6
2.3.1-L'absorption élective.....	6
2.3.2-Comment perçoit-on une couleur par l'œil.....	7
3-Définition des colorants.....	8
4- Définition des colorants azoïques.....	8
5- Classification des colorants.....	10
5.1- Classification selon la constitution chimique.....	10
5.1.1- Colorants Anthraquinoniques.....	11
5.1.2- Colorants indigoïdes.....	12
5.1.3- Colorants xanthènes.....	12
5.1.4-Colorants Phtalocyanines.....	13
5.2- Classification tinctoriale.....	13
5.2.1- Colorants acides (anioniques).....	13
5.2.2- Colorants cationiques.....	14
5.2.3- Colorants directs ou substantifs.....	15
5.2.4- Colorants à mordants.....	15
5.2.5- Les colorants réactifs.....	16
5.2.6-Les colorants de cuve.....	16
6- Colorants azoïques	17
7- Propriétés physico-chimiques des colorants azoïques	17
8- Application des colorants azoïques.....	18
9-Toxicité.....	20
10- Problèmes environnements aux issu des colorants de l'industrie textile.....	22

10.1- Les dangers potentiels.....	22
10.1.1- Eutrophisation.....	22
10.1.2-La sous – oxygénation.....	22
10.1.3- La couleur, turbidité et odeurs.....	22
10.2-Dangers à long terme	23
10.2.1-La bioaccumulation.....	23
10.2.2-Persistance.....	23
10.2.3-Cancers.....	23
10.3- Toxicité sur la santé humaine.....	23
11-Techniques d'éliminations des colorants.....	24
11.1-Méthodes physiques.....	25
11.1.1-Filtration sur membrane.....	25
11.1.2-Adsorption.....	25
11.1.3-Coagulation/floculation	25
11.2-Méthodes chimiques.....	26
11.3-Méthodes biologiques	26
11.3.1-Traitement aérobie.....	26
11.3.2-Traitement anaérobie.....	27
Références bibliographiques.....	28

Chapitre II: Synthèse du sel de diazonium.

1-Introduction.....	32
2- Définition du sel de Diazonium.....	32
3- Préparation et utilisation.....	34
4- Stabilité des sels de diazonium.....	35
5- Préparation générale des azoïques.....	36
5.1- Diazotation.....	36
5.1.1- Première étape.....	38
5.1.2- Deuxième étape.....	38
5.1.3- Troisième étape.....	38
5.1.4- Quatrième étape.....	38
5.2- Copulation Diazoïque.....	39
6- Formation des sels diazonium.....	40
6.1- Diazotation d'arylamines par nitrites alcalins et acides minéraux.....	40

6.2- Diazotation en milieux organiques aprotiques.....	41
6.3-À partir de N-nitroso-N-arylacétamide	42
6.4-Autres méthodes.....	42
7-Méthodes de formation des composés azoïques.....	43
7.3- Oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétra-acétate de plomb, etc.....	44
7.4- Condensation d'hydrazines et de quinones.....	44
7.5- Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés.....	44
8- Familles des composés azoïques.....	44
8.1- Mono azoïque.....	44
8.1.1-X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques.....	44
8.1.2-X et Y sont naphthaléniques.....	46
8.2-Diazoïques.....	46
8.3-Polyazoïques.....	47
9-Réactions de couplage azo.....	48
9.1- Couplage.....	48
9.1.2- Couplage avec les groupements méthyle, méthylène ou méthine activés.....	49
9.2-N-couplage.....	49
9.3-P-couplage.....	51
9.4-O-couplage.....	51
9.5- S-couplage.....	52
10- Elimination des sels diazonium (réactions de dédiazotation) :	52
10.1- Hydro-dédiazotation.....	53
10.2- Chloro-, bromo-, iodo- et pseudo-halogène-dédiazotation.....	54
10.3- Fluoro-dédiazotation : réaction de Balz-Schiemann.....	55
10.4- Carbone-dédiazotation.....	55
10.4.1- Réaction de Meerwein.....	55
10.4.2- Réaction de Gomberg-Bachmann.....	56
10.4.3-Dédiazotation avec décarboxylation concomitante enortho	57
Synthèse d'arynes.....	57
10.4.4-Dédiazotation via un intermédiaire arylpalladium.....	57
10.5-Autres séquences impliquant une étape hétéroatome – dédiazotation.....	57
10.5.1-Hydroxy-dédiazotation.....	57
10.5.2-Azido-dédiazotation.....	58

11- La réaction de Heck-Matsuda et ses variantes avec des sels de diazoniums.....	58
12- Application des sels d'aryldiazonium.....	59
Références bibliographiques.....	60

Chapitre III: Synthèse des monomères acrylazophénols.

1- Synthèse des composés azoïques.....	67
1-1-Synthèse des azophénols.....	67
1-2-Synthèse des Acryloazophénols.....	67
1.1. a-Synthèse de l'azophénol 4-Hydroxy 4'-Nitro Azobenzène.....	68
1.1. b- Synthèse de l'Azophénol 4-Hydroxy Azobenzène.....	70
1.1. c- Synthèse de l'azophénols 4-Ethanoate 4'-hydroxy Azobenzène.....	71
1.1. d-Synthèse de l'azophénol 4-Hydroxy 4'-sulfonate Azobenzène.....	72
1.2- Synthèse des colorants acryliques.....	74
3.1-Mode opératoire général.....	75
3.2-Caractérisation des monomères colorants.....	75
Conclusion.....	79
Conclusion générale.....	81
Annexe	82

Liste des abréviations

nm : nanomètre.

TAL : Triacétique lactone.

ADN : Acide désoxyribonucléique.

MO : Molybdène.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

H₂Cl₂ : Hydrogène Chloride.

NaClO : Hypochlorite de Sodium.

HNO₂ : Acide nitreux.

NaNO₂ : Nitrite de Sodium.

C° : degré de Celsius.

Nu : nucléophile.

Red : réduction.

HCl : Acide chlorhydrique.

T : Température.

PH : Potentiel d'hydrogène.

O₂ : Oxygène

NaOH : Hydroxyde de sodium.

PK_a : Constante d'équilibre.

THF : Tétrahydrofurane.

DMF : Diméthyl formamide.

IR : Infra rouge.

FTIR : Fourier Transforme Infra rouge.

T_f : Température de la fusion.

λ : Longueur d'onde maximum d'absorption.

ϵ : Le coefficient d'absorption moléculaire

ν : nombre d'onde.

UV/vis : Ultra-violet visible.

RMN ¹H : résonance magnétique nucléaire du proton.

RMN ¹³C : résonance magnétique nucléaire du carbone 13.

Introduction

Générale

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation.

Les origines de la teinture remontent à l'antiquité égyptienne. A cette époque, les Égyptiens teignaient leurs tissus en rouge ou en bleu en utilisant les matières naturelles. Les peintures rupestres, les hiéroglyphes égyptiens, les enluminures et étoffes du moyen âge, attestent de l'importance de la couleur dans toutes les époques de l'histoire. [1]

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [2]. Les matières colorantes sont des assemblages de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. [3]

Les colorants sont définis comme étant des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, sous forme organiques. Ils agissent en colorant tout support sur lequel ils sont appliqués. On utilise ses composés pour colorer diverses matières telles que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, pharmaceutique ...etc. [4]

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les mono azoïques. [3]

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Leurs propriétés xénobiotiques. La présence de colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse.

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

La classification des colorants se fait en fonction du mode d'application sur les substrats et / ou de leur structure chimique. La seconde classification est fondée sur la nature du groupe d'atomes responsable de la coloration du composé, c'est-à-dire sur la nature du chromophore. Parmi les principales familles distinguées par le classement chimique, on a effectué notre recherche sur les colorants azoïques, ces derniers représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes et ils ont un domaine d'application très large [5-6]. Ils sont des composés contenant le groupement d'atome azo (-N=N-). De formule générale (R-N=N-R'). Ce groupe azo découvert vers 1860 par le chimiste anglais, né allemand, Johann Griess, [5-6] peut être répété plusieurs fois dans la

molécule pour obtenir les disazoïques trisazoïques, etc. Le traitement des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux (diazotation) [7] suivie d'une copulation diazoïque ; il s'agit d'une réaction entre le diazonium et amines aromatiques ou phénols dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un pont $-N=N-$. Le composé stable, coloré ainsi formé est appelé composé azoïque ou colorant azoïque [8-9].

Par la suite, un intérêt particulier a été consacré à la préparation des azo-coumarines par la condensation de ces colorants azoïques avec la TAL vu ses propriétés biologiques et pharmacologiques importantes. La réaction la plus importante faisant intervenir les composés diazoïques est la réaction de couplage diazoïque, c'est-à-dire la réaction entre le composé diazoïque et les composés aromatiques aniline ou phénol. La molécule diazoïque et l'autre molécule se condensent et forment une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un groupe diazoïque. Le composé ainsi formé est appelé composé azoïque ou colorant azoïque. Il est stable et coloré. [10].

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, ce travail est réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à la synthèse bibliographique sur les colorants particulièrement les colorants azoïques et les composés ainsi que leur applications.

Le deuxième chapitre présente les réactions de diazotations et les synthèses des sels de diazoniums et leurs réactions.

Le troisième chapitre décrit les techniques expérimentales et les modes opératoires utilisées pour la synthèse et la caractérisation des colorants azoïques.

Références bibliographiques :

- [1] : M.R GHEZZAR, « traitement d'un rejet industriel par plasma», thèse de doctorat, Université de MOSTAGANEM, **2007**.
- [2] : M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, **1999**.
- [3] ZIDANI LEILA mémoire de l'obtention du diplôme de magister en chimie « étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAS) » p 04, 06.
- [4] : Assia MILI mémoire de l'obtention du diplôme de magister en chimie « Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes » p 09.
- [5] : K. OTHMER; Encyclopedia of Chemical Technology; Vol.5; John Wiley and Sons; Encyclopédie Encarta; **2005**.
- [6] : E.N. ABRAHART; Dyes and Their Intermediates; Ed Edward Arnolds; **1987**.
- [7] : K VENKATARAMAM, the Chemistry of Synthetic Dyes; Vol.III; John Wiley et Sons ; New York ,**1987**.
- [8] : S. CHETIOUI, mémoire de magister en chimie Université Constantine ; **2010**.
- [9] : N. LAMRI; mémoire de magister ; Université Mentouri Constantine ; **2010**.
- [10] : A. MILI ; mémoire de magister en chimie université Mentouri Constantine ; **2009**.

CHAPITRE I



***Généralités sur
les colorants azoïques***

1-Introduction :

Dès les débuts de son aventure, l'homme a mis des couleurs dans sa vie. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales. Et nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Les colorants sont largement et nécessairement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles en raison de leur facilité de synthèse, leur stabilité chimique, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs. [1]

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie moderne. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. 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). Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés organiques.[2]

2-Nature de la couleur :

Avant d'entreprendre le côté pratique de ce travail, il est nécessaire d'aborder la notion de couleur et les mécanismes pour la percevoir.

2.1-La couleur et sa perception :

La couleur est le produit d'une sensation due à la perception d'un objet quelconque. Ainsi définie, la couleur se présente comme une entité immatérielle. La perception par un individu d'un objet ayant une couleur quelconque, est la conséquence du renvoi vers l'œil de longueurs d'onde dont les radiations correspondent à cette couleur.

On ne perçoit pas les couleurs de la même manière ; La sensation de couleur peut dépendre de plusieurs facteurs :

- l'état de l'œil de l'individu qui observe, Un daltonien par exemple ne distinguera pas certaines nuances.

- Le degré de luminosité auquel l'objet en question est exposé. [3]

2.2-Les nuanciers de couleurs :

La notion de nuanciers de couleurs est apparue du fait de l'incapacité des mots communs connus jusqu'ici tels que le rouge, le vert et le bleu pour décrire l'ensemble des couleurs existantes.

Pour résoudre ce problème, on utilise les nuanciers. Ces derniers sont des catalogues qui définissent visuellement un ensemble limité de couleurs. Chacune est reproduite sur un support papier avec le code correspondant.

Le nuancier permet de trouver visuellement toute couleur désirée, et s'y référer en utilisant son code. Ces procédés sont utilisés notamment pour reproduire la teinture d'un véhicule grâce au code correspondant à sa couleur initial. Il y'a lieu de rappeler enfin, qu'il existe deux types de nuanciers, les nuanciers génériques et spécifiques. [4]

2.3-Absorption et vision de la couleur :

2.3.1-L'absorption sélective :

Un ensemble de longueurs d'onde forment la couleur blanche. L'œil perçoit toutes les couleurs dont les longueurs d'onde varient entre 400 nm et 800 nm, ces limites qui correspondent respectivement à la couleur violet et rouge. Au delà de ces limites, existent les ultraviolets et les infrarouges qui ne peuvent pas être perçues par l'œil humain.

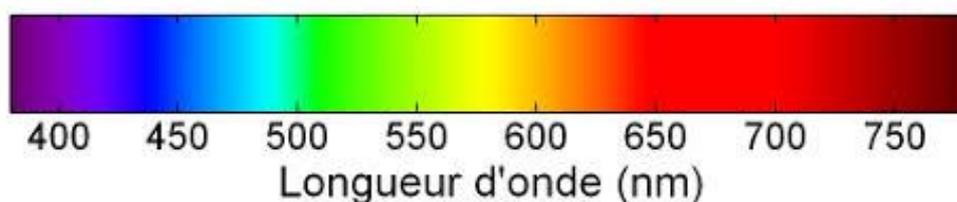


Fig.1-Spectre de la lumière blanche.

Quand un rayon atteint un objet coloré, plusieurs possibilités peuvent être envisagées :

- Si toutes les radiations sont absorbées l'objet paraît noir,
- Si elles sont toutes diffusées l'objet paraît blanc.
- S'il absorbe une certaine longueur d'onde, l'objet est coloré.

Ces différentes colorations sont dues aux phénomènes appelés communément absorption et diffusion. Certaines radiations sont retenues par l'objet et les autres sont diffusées. L'absorption sélective est la capacité pour un objet d'absorber certaines longueurs d'onde et à en diffuser d'autres. Techniquement, ce phénomène peut être mis en évidence par la décomposition d'un faisceau lumineux qui traverse un filtre. Le spectre obtenu présente des bandes noires correspondant aux radiations retenues dans le filtre rouge (radiations vertes et bleues). [5]

2.3.2-Comment perçoit-on une couleur par l'œil ?

Quand on regarde un objet, notre œil procède à l'analyse de la radiation que renvoie cet objet. Pratiquement, l'œil reconstitue l'image sur la rétine, le nerf optique transmet ces informations en direction du cerveau qui déchiffre cette image en lui donnant la couleur, le mouvement et la forme qui correspondent.

La rétine distingue les couleurs grâce aux cellules appelées les cônes. Trois types de cônes correspondant à trois types de radiations, les radiations rouges, vertes et bleues.

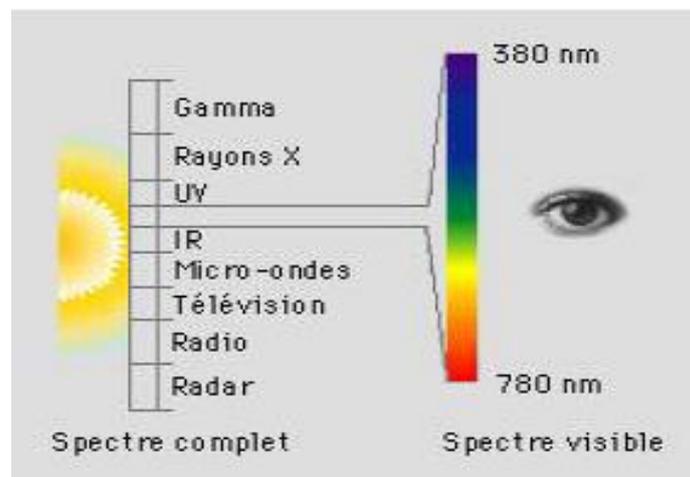


Fig.2-Type des cônes.

Si les trois cônes sont excités de la même manière, l'objet est perçu de couleur blanche, si aucun des cônes n'a de signal, la sensation de couleur est noire. [6]

3-Définition des colorants

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps. C'est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille.[7] La molécule colorante est un chromogène lorsque un groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur n'est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. [8] La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles. C'est le plus souvent un composé organique. Sa couleur dépend essentiellement de sa structure : tous comportent plusieurs liaisons conjuguées, elle est liée au phénomène d'absorption du rayonnement de la lumière. [9]

4- Définition des colorants azoïques :

En chimie, tous corps renfermant dans leur squelette moléculaire le groupement $-N=N-$ (*groupement azoïque*), ce dit colorant. Cette classe de composés est importante en série aromatique, de nombreux composés azoïques sont employés dans l'industrie comme colorants. Les colorants azoïques sont connus comme des composés dans lesquels le groupe azo relie deux noyaux benzéniques. Les colorants sont des composés absorbant une partie du spectre lumineux dans le visible entre (400nm-800nm). La couleur est due à la fraction de lumière non absorbée et qui est réfléchiée et c'est ce qui donne une couleur à la matière.[10]

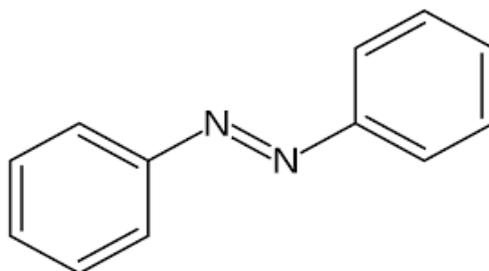


Fig.3- Structure développée d'un azobenzène.

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo ($-N=N-$). Le groupe azo peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour obtenir les disazoïques, trisazoïques, etc. L'introduction dans un tel édifice de substituants, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs d'électrons sur le second cycle, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut influencer plus ou moins sur la couleur et sur les qualités de teinture. Les jaunes sont facilement obtenus avec les pyrazolones ou les dérivés acétoacétylés, les naphthols simples conduisent aux orangés et aux rouges, tandis que les bleus, les bruns, les noirs dérivent des aminonaphthols. L'obtention de belles nuances vertes est plus difficile, car le déplacement bathochrome s'accompagne le plus souvent d'un élargissement des bandes, donc diminue la pureté et la vivacité des nuances. 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. [11]

On peut définir ainsi une matière colorante azoïque : le produit coloré et colorant que l'on obtient en effectuant successivement les deux opérations suivantes :

- Action de l'acide nitreux, c'est-à-dire du nitrite de soude sur une solution acide d'un composé aromatique. Cette opération s'appelle la diazotation. Elle donne naissance à un dérivé diazoïque, tétraazoïque, hexazoïque, suivant que le composé aromatique contenait un, deux, trois groupes diazotables et diazotés.
- Action, en général à basse température, des dérivés diazoïques, tétraazoïques ou hexazoïques sur un composé aminé ou phénolique approprié. La nature du milieu dans lequel on opère varie suivant les substances régissantes. Cette opération s'appelle la copulation et le corps que l'on combine aux dérivés diazoïques, tétraazoïques ou hexazoïques s'appelle le copulant.

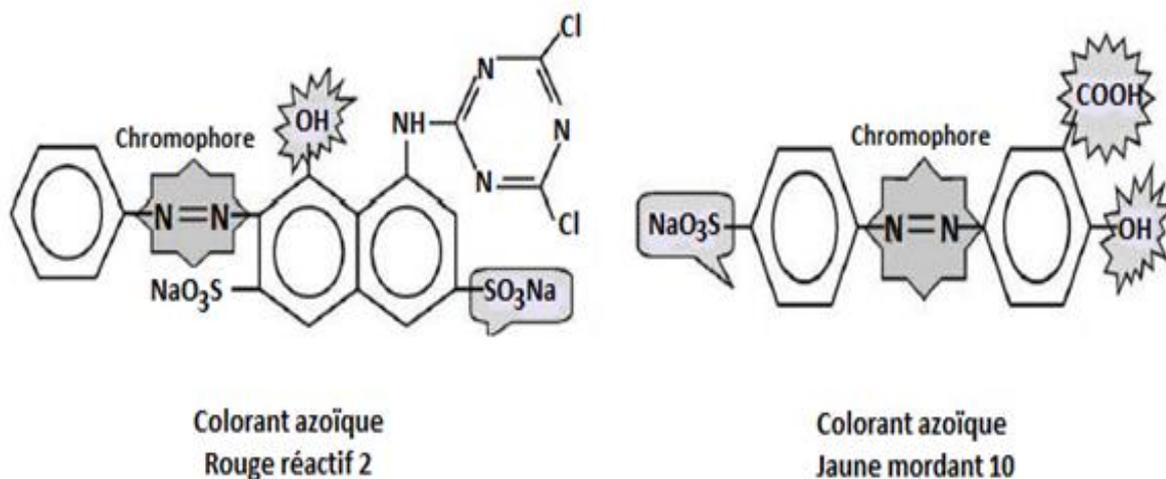


Fig.4- Groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques.

5- Classification des colorants :

Les études dans le domaine des colorants n'ont montré aucune terminologie employée dans le classement des colorants et elle n'obéit à aucune règle absolue. Le dénombrement et le recensement des matières colorantes organiques présentent de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : le groupement azoïque, c'est les composés organiques possédant le chromophore $-N=N-$. Les anthraquinones comme l'Anthrone, Emodin, Naphtaquinone, Alizarine...etc. d'autres groupes des colorants sont classés en fonction de leurs groupements acides anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou basiques, colorants cationiques. Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents.

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes...etc.) ou selon les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques.....etc).

5.1-Classification selon la constitution chimique : Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau 1).

Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante : [12]

Groupes Chromophores	Groupes Auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo(-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Notroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro(-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

5.1.1-Colorants Anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques ou colorants d'anthraquinone sont un groupe important de colorants, le plus abondant après les colorants azoïques, qui partagent le fait de posséder un noyau d'anthraquinone dans leur structure. L'anthraquinone elle-même est incolore, mais en introduisant des groupes donneurs d'électrons, tels que les groupes hydroxyle ou amino, en position 1, 4, 5 ou 8, on obtient des colorants rouges à bleus. [13]

Les colorants anthraquinoniques sont structurellement apparentés aux colorants indigoïques et sont classés avec eux dans le groupe des colorants carbonyles.[14]

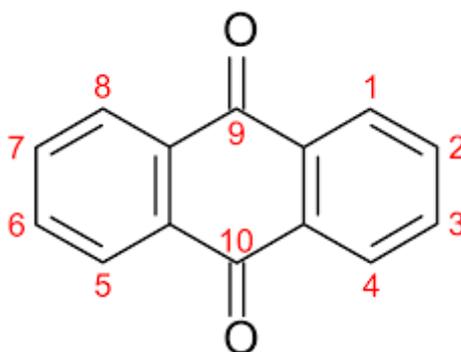


Fig.5- Structure développée du Colorant anthraquinonique.

5.1.2-Colorants indigoïdes : Cette classe des colorants indigoïdes tire son appellation de l'indigo dont elle dérive. Ce sont des colorants résistants. Ils sont de nos jours essentiellement synthétisés. Ils ont pour structure de base l'indole que l'on trouve dans les coquilles de certains escargots de mer, ainsi que dans les plantes et les animaux. En effet un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont non seulement utilisés comme des colorants pour les fibres cellulosiques dans l'industrie textiles mais ils sont aussi utilisés comme colorant pour les confitures dans l'industrie agroalimentaire ainsi que comme des additifs pour les produits pharmaceutiques. [15] Le plus important des colorants indigoïdes est le colorant indigo lui-même (voir Figure).

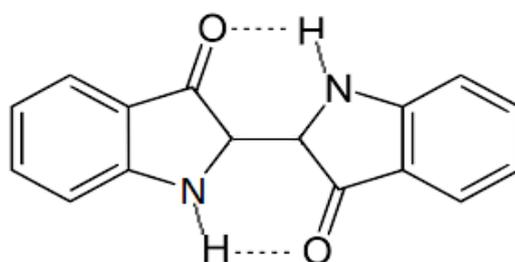


Fig.6- Structure développée du colorant indigoïde.

5.1.3-Colorants xanthènes : Sont des composés organiques tricycliques constitués d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques. Par extension, on appelle xanthènes les dérivés substitués du xanthène. Ces composés sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine, les éosines ou les rhodamines. Les colorants de type xanthène ont tendance à être fluorescents, brillant et varient du jaune à rose rouge-bleuté tout en passant par le rose. Beaucoup de colorants xanthène peuvent être préparés par condensation des dérivés de l'anhydride phtalique sur les dérivés de la résorcine ou du 3-aminophénol. Le xanthène se dissout bien dans des solvants comme le benzène, l'éther diéthylique ou le chloroforme, mais assez mal dans l'éthanol et pas du tout dans l'eau. Il est possible de synthétiser le xanthène par hydrogénation catalytique de la xanthone. Une oxydation permet de réobtenir la molécule de xanthone. [16]

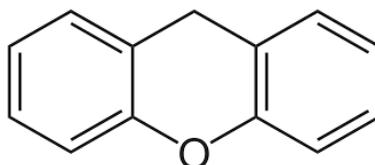


Fig.7- Structure développée du colorant xanthène.

5.1.4-Colorants Phtalocyanines : C'est un colorant synthétique employé dans l'industrie pour fabriquer des encres. On l'utilise aussi sous forme de colorant de cuve ou de colorant réactif pour teindre des fibres textiles. Il est obtenu par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

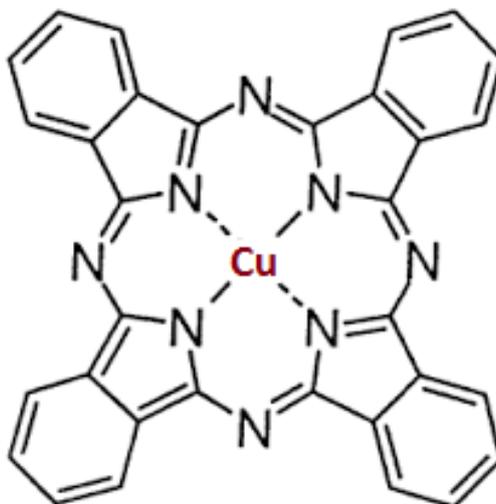


Fig.8- Structure développée du colorant phtalocyanine.

5.2-Classification tinctoriale :

Le teinturier préfère le classement de colorants par leurs domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur 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, covalent ou de Van der Waals. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes . [17]

5.2.1-Colorants acides (anioniques) : Ces colorants se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de calcium. Un colorant acide possède un à quatre groupes sulfonates.

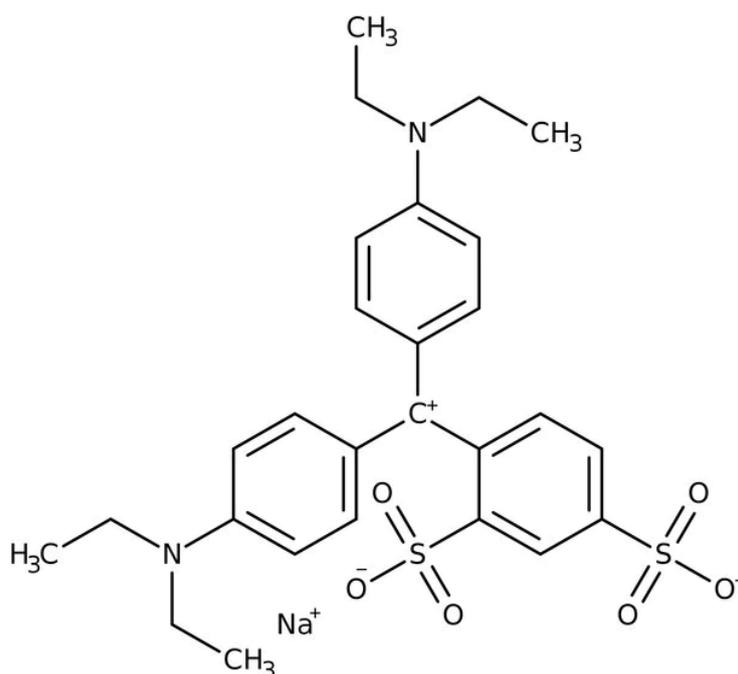


Fig.9- Structure développée du bleu patenté v (colorant alimentaire).

5.2.2-Colorants cationiques : Ils sont nommés aussi colorants basiques, sont des colorants solubles utilisés en teinturerie pour teindre la laine en coloris pastel. Ils sont aussi parfois utilisés sur coton, ainsi que sur certains types de polyamides et polyester modifiés. Ils contiennent un groupe amine quaternaire qui le plus souvent fait partie intégrante de la formule, mais ce n'est pas systématique. Parfois, un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplace l'azote. Les colorants cationiques étaient utilisés au départ pour teindre la soie, ils colorent essentiellement les fibres acryliques.

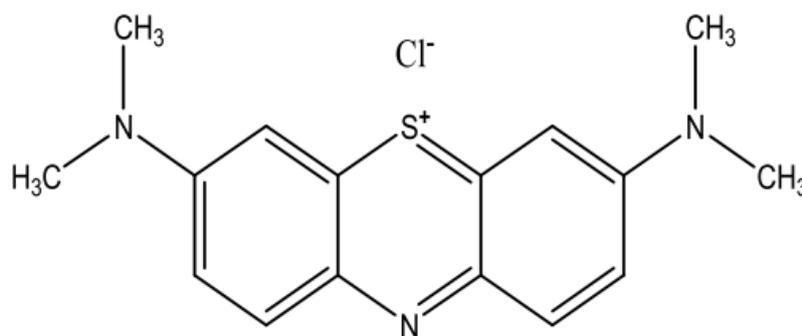


Fig.10- Un colorant cationique.

5.2.3-Colorants directs ou substantifs : Sont des colorants solubles utilisés en teinturerie. Ils permettent de teindre directement les fibres d'origine cellulosique. Quelques colorants directs peuvent également teindre la laine et les polyamides avec de bonnes solidités. Ils sont acides comme les colorants du groupe précédent mais, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton. La curcumine ou diféruloyl-méthane est le pigment principal du curcuma (*Curcuma longa*), aussi appelé safran des Indes. C'est un pigment polyphénolique (curcumoïde) qui donne une couleur jaune (c'est un colorant alimentaire).

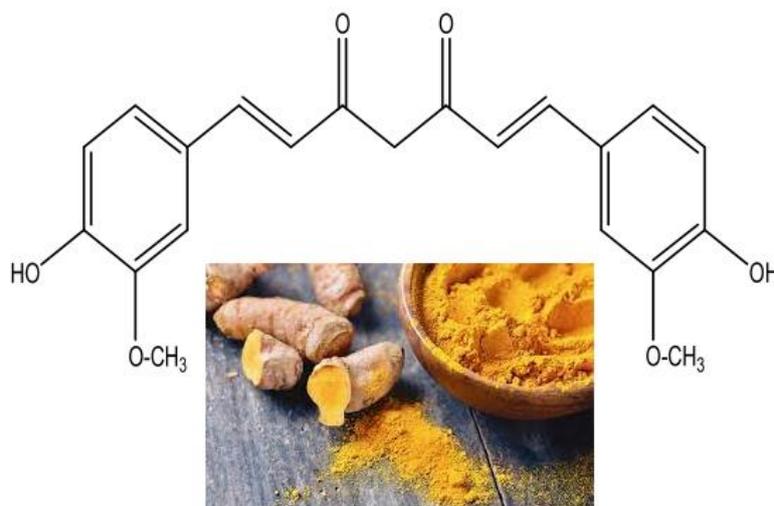


Fig.11- Schéma et structure de la curcumine.

5.2.4-Colorants à mordants : Sont des colorants appliqués sur un mordant ; le mordant peut être un sel métallique qui est fixé sur la fibre par un traitement préalable à la teinture. Le colorant se fixe sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide. Suivant le sel fixé, un colorant donné produira une nuance différente. Ce procédé est appelé mordantage. Cette technique est utilisée dans l'industrie textile mais aussi dans celle du bois. Ces colorants présentent en plus la propriété particulière de se combiner avec le chrome et certains métaux pour former des complexes insolubles. La couleur finale dépend du mordant, du temps de teinture, de la température...etc.

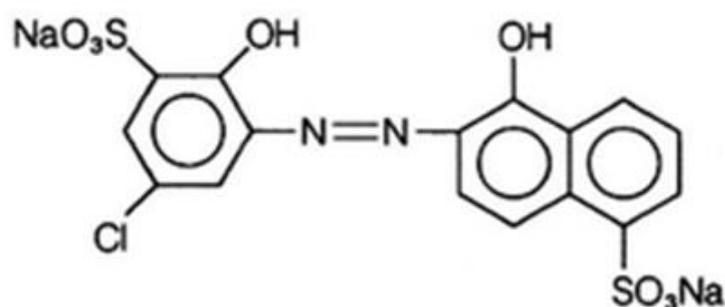


Fig.12- Structure du colorant mordant bleu 9.

5.2.5-Les colorants réactifs : Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

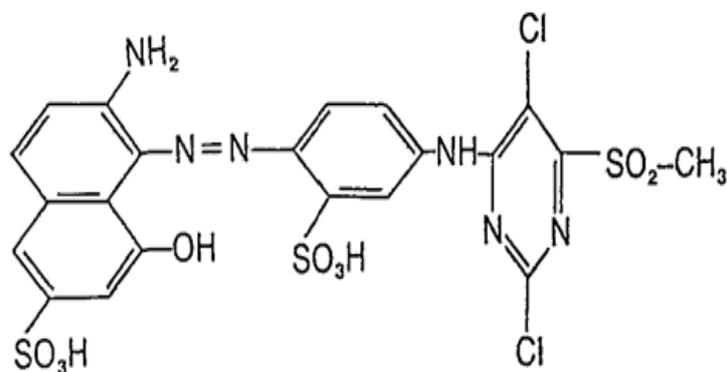


Fig.13- Structure développée d'un colorant réactif.

5.2.6-Les colorants de cuve : Sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réaction d'oxydation in-situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

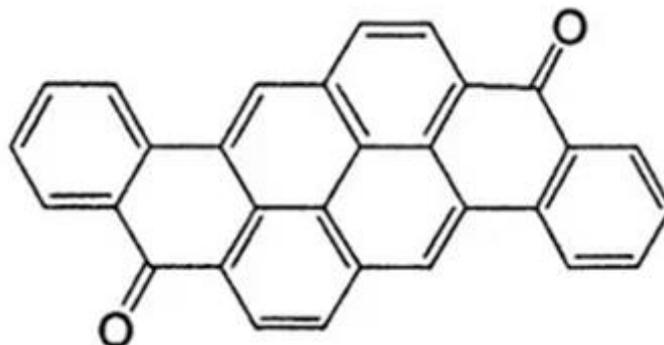


Fig.14-Structure du colorant de cuve.

6-Colorants azoïques : Ils sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Ils sont synthétisés essentiellement par la réaction de diazotation (voire fig.1).

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 cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation. [18]

7-Propriétés physico-chimiques des colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel Azo($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou différents (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liées par un groupe chromophore azo ($-N=N-$). L'introduction de groupe azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est le jaune orangé. L'introduction de groupe amine ou phénol à également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant

figure 14), 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 jouer 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. [19]

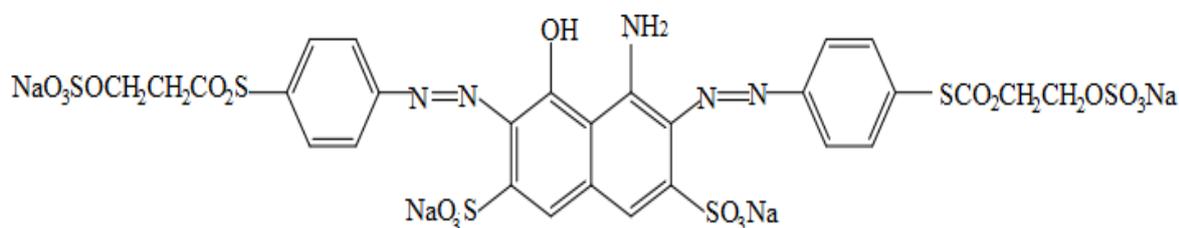


Fig.15- Colorant diazoïque dissymétrique (Noir Rémazol 5).

Les substituants fixés sur les noyaux aromatiques influent sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (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 électron favorisant ainsi les attaques électrophiles. [20]

8-Application des colorants azoïques :

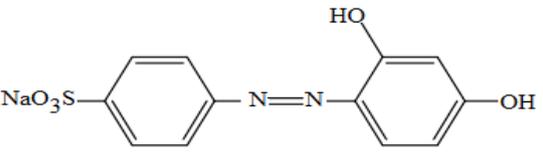
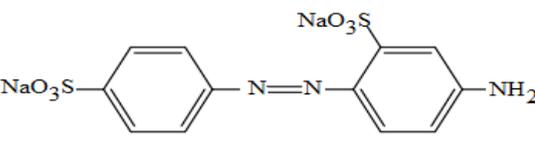
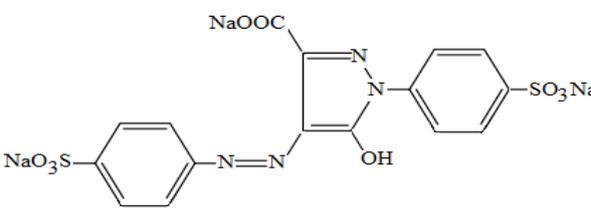
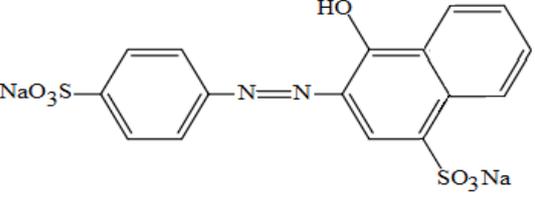
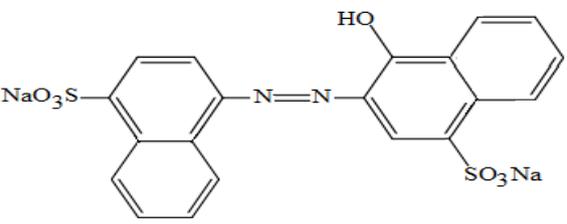
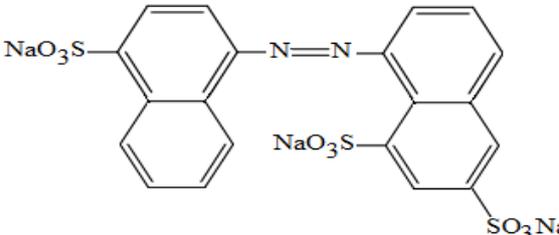
Les colorants azoïques sont très utilisés dans le domaine d'industrie, ils ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs (soie, coton, laine) valorisent admirablement de ces colorants. Une autre classe très importante des colorants est destinée à l'industrie des alimentations, elles doivent répondre à des critères très sévères de pureté et d'absence de toxicité pour répondre aux exigences de la santé. Leurs grands domaines d'application sont les suivants [21] :

- L'industrie textile.
- L'industrie de matières plastiques (pigments).

- Agroalimentaire (colorant alimentaires).
- L'imprimerie (encre, papier).
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigment).
- L'industrie pharmaceutique (colorant).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.

Les colorants les plus utilisés dans le domaines alimentaire et pharmaceutique appartiennent à la famille mono azoïque ; il s'agit des sels alcalins de colorants acides à fonction sulfonées et solubles dans l'eau (tableau 2). [22]

Tableau 2: Principaux colorants utilisés dans le domaine pharmaceutique.

 <p>Crysoine S (ou jaune de résorcine)</p>	 <p>Jaune solide (ou jaune acide R)</p>
 <p>Tartazine (ou jaune tartrique)</p>	 <p>Jaune orangé S</p>
 <p>Azorubine</p>	 <p>Amarante</p>

9-Toxicité

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 diazo et cationiques[23] Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies.[24]

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.[25] Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal.[26] 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 [27] et 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.[28] La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450 [23] des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène (figure15). La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl).Selon l'EPA,[28] l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifères.

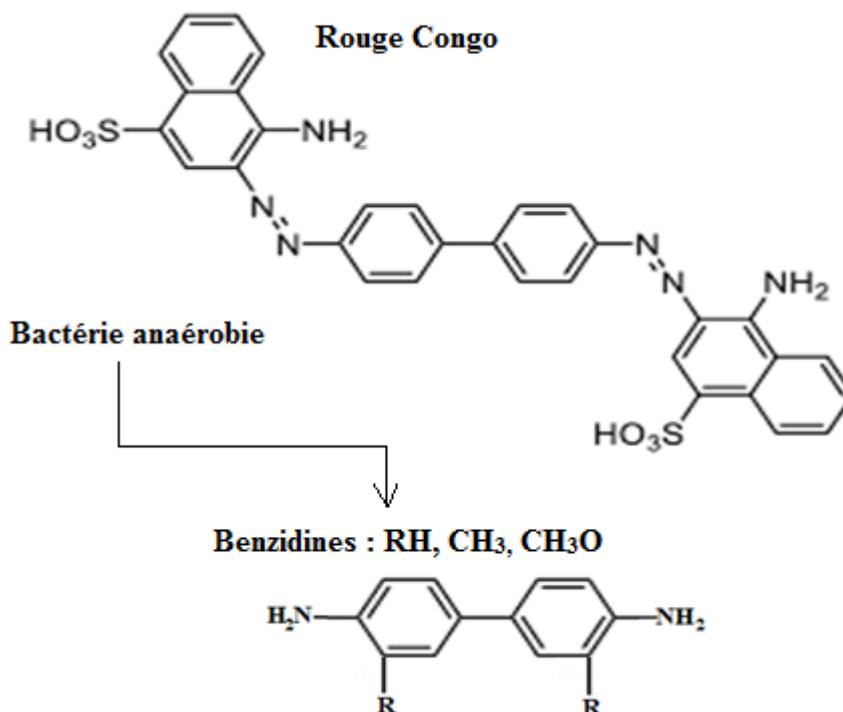


Fig.16-Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie. [29]

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères ;[30] ont établi que la malachite green, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne [31] ou levure [32, 33] . Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN.[34] Dans le cas de la malachite green, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco malachite green, que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente.[35] Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol.[36] Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes.[37] Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ. Vue la toxicité des colorants azoïques et leurs Bioaccumulation: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit absorbée, alors cette substance s'accumule; d'où l'importance de traitement des effluents contaminés.

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :

- action du vent (poussière en été).
- infiltration du colorant dans les nappes phréatiques.
- la chaîne alimentaire (végétaux, animaux).

L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers. Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité.

10-Problèmes environnements aux issu des colorants de l'industrie textile :

10.1-Les dangers potentiels :

10.1.1-Eutrophisation :

Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans l'eau. Ces ions minéraux produits en trop grande quantité peuvent devenir toxiques pour la vie sous-marine et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques entraîne une prolifération anarchique et conduit à la diminution de l'oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les profondeurs des cours d'eau et des eaux stagnantes.[38]

10.1.2-La sous – oxygénation :

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont déversées dans le milieu récepteur via des rejets réguliers, les processus naturels de régulation (l'autoépuration du milieu) ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène « le professeur en chimie de l'environnement Stanley E. Manahan de l'université du Missouri estime que la dégradation de 7 à 8mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans 1L d'eau».[39]

10.1.3-La couleur, turbidité et odeurs :

L'accumulation des MO dans les cours d'eau engendre de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs indésirables et coloration anormales. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 6 -10g /L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents

colorants sont des obstacles pour la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.[40]

10.2-Dangers à long terme :

10.2.1-La bioaccumulation :

Certaines substances ne pouvant pas être dégradées comme par l'effet de micro-organismes restent présente dans le milieu ou elles se trouvent et sont donc récalcitrantes. Elles peuvent par conséquent entraîner une dispersion potentiellement nocive pour les êtres peuplant la zone [41].

10.2.2-Persistance :

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles .[42] Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les composés saturés.
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyls.

10.2.3-Cancers :

Même si la plus part des colorants ne sont pas nocifs, leurs sous-produits en revanche sont bien souvent la cause de maladies car ils peuvent être cancérigènes, mutagènes et tératogènes comme des amines cancérigènes pour les azoïques. Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, [43] une portion significative de leurs métabolites l'est, apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés.[44]

10.3-Toxicité sur la santé humaine :Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés.[45] En effet, des chercheurs[46] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.[45] Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) . Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes,

des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [46]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [47]. D'autres recherches [48] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [49]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [46].

11-Techniques d'éliminations descolorants : Ces techniques d'élimination se divisent en trois types :

11.1-Physique :

- Filtration sur membrane.
- Adsorption.
- Précipitation (coagulation/floculation).

11.2-Chimique :

- Oxydation.
- Réduction.
- Méthode complexométrique.
- Résine échangeuse d'ions.

11.3-Biologique :

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

11.1-Méthodes physiques :

11.1.1-Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture des colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran». [50,51] L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. [52]

Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés. [51]

11.1.2-Adsorption :

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique. [53]

11.1.3-Coagulation/floculation :

Sous le terme de coagulation/floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. [54-55]

11.2-Méthodes chimiques :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faible concentration, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le dichlore (Cl_2). Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seul par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium ($NaClO$) cependant, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation. [56]

11.3-Méthodes biologiques :

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les micro-organismes. Les procédés biologiques se répartissent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies en absence d'oxygène. [55]

11.3.1-Traitement aérobie :

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

11.3.2-Traitement anaérobie :

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé la dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines. Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau et al ont estimé à seulement 10 à 20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques.

[56]

Références bibliographiques :

- [1] : H. Benmansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitements, « erudi 20 », Volume 24, N°3, p. 209-238. **2011**.
- [2] K. Winnacker, L. Kucheler, «Chimie organique», 3 ème partie, Edition Eyrolles, Paris, pp : 5-17. **1968**.
- [3] : <http://forum.camille.guerin.free.fr/groupe%20tpe%20ts/I.pdf> (Généralités sur les colorants)
- [4] : <http://pourpre.com> , site sur la couleur expliquée. **12 octobre 2008**
- [5] : <http://forum.camille.guerin.free.fr/groupe%20tpe%20ts/I.pdf> (Généralités sur les colorants)
- [6] : <http://forum.camille.guerin.free.fr/groupe%20tpe%20ts/I.pdf> (Généralités sur les colorants)
- [7] R.Perrin, J.PScharff, Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999. Edition. **1990**.
- [8] M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, «Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique», Tome 2, 2ème édition Masson, Paris, **1982**, p : 211-222.
- [9] R.Perrin, J.PScharff, « Chimie industrielle », 2ème Edition Dunod, Paris, **1999**, pp : 661 679.
- [10] : S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43, 109–142. **1991**.
- [11] : M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2),p 125–130. **2001**.
- [12] E.GUIVARCH, Traitement des polluants organiques « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, **2004**.
- [13] :H. Zollinger, *Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Weinheim, 3rd éd. p 255. **2003**.
- [14] : A. Von Der Eltz, "VerfahrenzurHerstellung von C.I. Reactive Blue 19", issued **1996**.
- [15] : R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2ème Edition Dunod, Paris,pp : 661-679.**1999**.
- [16] : J.E Coon, W.B. Sediawan, J.E. Auwaerter, E. McLaughlin, *Solubilities of families of heterocyclic polynuclear*, J. Solution Chem. 17, 519. **1988**.

- [17] : A Aubry, J Bersani - 1992 -EncyclopediiaUniversalis, les colorants, **2003**.
- [18] : R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2éme Edition Dunod, Paris, p : 661-679, **1999**.
- [19] :C.VALETTE ,M.CAPON,V.COURILLEAU,Chimie des couleurs et des odeurs,Jan,**1993**.
- [20] : A.HABATI ; mémoire de magister ; Université Mentouri Constantine, **2009**.
- [21] :V.Chem , Reviews in Comp, p : 158-187, **1993**.
- [22] : M.N. Crepy ; Dermatosesprofessionnelles aux colorants ; Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle ; Hôpital Cochin **2004**.
- [23] :S. Sirianuntapiboon, P. Srisornsak, Bioresource Technol. 98 1057-1066 **2007**.
- [24] :S.J. Allen, G. Mckay, J.F. Porter, J. Colloid Interf. Sci. 280 p : 322-333 **2004**.
- [25] :F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, J.Hazard. Mater. 81 p : 167-177 **2001**.
- [26] : J.P. Chen, S.O. Pehkonen, C.C. Lau, Coll. Surf. A 240 p : 55-61 **2004**.
- [27] : J.P. Chen, L. Wang, Chemosphere 54 p : 397-404 **2000**.
- [28] : D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Appl. Surf. Sci. 167 p : 51-58 **2000**.
- [29] : ZawlotzkiGuivarch (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Elodie –Origine **2004**.
- [30]: R.D .Combes, R.B. A. Haveland-Smith , «review of the genotoxicity of food, drug, andcosmeticcolor and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. Mutation Research» Reviews in genetic toxicology, 98, 2, p :101-243 **1998**.
- [31]: C.Yatome, T.Ogawa, D.Koga, E.Idaka , «biodegradabiliy of azo and triphenylmethane dyes by pseudo man's pseudo mallei 13na» j. soc. dyers colour.,97,p : 166-168 **1981**.
- [32]: K.Kwasniewska , «biodegradation of crystal violet by oxidative red yeasts»bull. environ. contam. toxicol, 34, p323-330 **1985**.
- [33]: J.A .Bumpus , B.J. Brock , «biodegradation of crystal violet by the white rot fungus phanerochaetechrysosporium» appl. environ. microbiol., 54,p 1143-1150 **1988**.
- [34]: B.P.Cho, T. Yang, L.R. Blankenship , et Al. «Synthesis and characterization of n-demethylated of malachite green and leucomalachite green». Chem.Res.Toxicol.16,p 285-294 **2003**.
- [35]: S.J .Culp , F.A. Beland, R.H. Heflich, et Al., «mutagenicity and carcinogenicityin relation to dna adduct formation in rats fed leucomolachite green» Mutation research, p : 506-507, 55-63 **2002**.

- [36]: W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, «biodegradation of triphenylmethanedyes» enz. *microbioaltechn.* 22, p : 185-191 **1998**.
- [37]: W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, «cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro» *mutation res.* 58, p : 269-276 **1978**.
- [38] : N. Lamri ; Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ; thèse de magister ; Université des Frères Mentouri Constantine ; **2010**.
- [39] : S.E. Manahan ; *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., **1994**.
- [40] : N.J. Willmott ; J.T. Guthrie ; G. Nelson ; *The Removal of Colour From Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells* **1998**.
- [41] : P.V. Messina ; P.C. Schulz ; *J. Colloid ; Study of the physicochemical characteristics of mesoporous carbons obtained by using SBA-16 mesoporous silica as template* **2006**.
- [42] : Little L.W ; Chillingworth M.A ; in *Reports on selected dyes and their effect*, Editor : American Dye Manufacturers Institute, New York, **1974**
- [43] :R. Ganesh ; *Fate of azo dye in sludges. Th :Chim.: Virginia polytechnic institute and state university,*) p.193 **1992**.
- [44] : G. Bereket ; A.Z. Aroguz ; M.Z. Ozel ; *J. Colloid ; Interf. Sci.* 187, p : 338-343, **1997**.
- [45] : A. ABOUZAIID , « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, **2001**.
- [46] : H. DESOILLE , J.SCHERRER , R.TRUHAUTER , «Précis de médecine du travail». 5 ème Edition Masson, p : 838-845, **1987**.
- [47] :C.BLIEFERT, R. PERRAUD , «Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets». Editions deBoeck, Bruxelles, p : 10 ; **2004**.
- [48] : L. HANSSER, «Tartrazine on trial». *Fd. Chem. Toxicol.* 22, 1019-1026 ;**1984**.
- [49] : T.NORSETH , «The carcinogenicity of chromium». *Environ. Health prespect*, 15, p : 255-270 ; **1981**.
- [50] : J. S. Taylor, E. P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, 9.1–9.70 **1996**.

[51] : B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Environ. Sci. Techn. 37 (17) 3733–3738 **2003**.

[52] : C. Anselme, E. P. Jacobs, McGraw Hill, 401–1087, **1996** .

[53] : C. Raghavacharya, Chem. Eng. World 32 53–54 ,**1997**.

[54]: S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, Water Research Commission, **2000**.

[55] : P. C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 P : 289–302 ,**1998**.

[56] :VINCENT ROCHER, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse de doctorat. Université de pierre et Marie Curie ,**2008** .

CHAPITRE II



Réactions du sel de diazonium

1-Introduction :

En chimie, la diazotation généralement fait la référence à une réaction organique qui comprend un substrat aromatique ayant un groupe amino primaire et un réactif qui peut libérer un radical nitroso, tels que l'acide nitreux ou le nitrite de sodium en présence d'acides minéraux.

Le mécanisme de la réaction fournit en fait un intermédiaire relativement stable, connue sous le nom sel diazonium, qui est capable de réagir avec d'autres réactifs ou d'autres substrats pour donner lieu à de multiples fonctionnalisations de l'amine. Exemple, l'ion diazonium peut donner lieu à une attaque électrophile sur un cycle benzène ou, plus généralement, sur un cycle aromatique. Pour que cette diazotation a une grande importance dans la série aromatique à fonction dans le domaine d'industriel et au laboratoire. [1]

2-Définition du sel de Diazonium :

Un diazonium est un cation formé d'un groupe de deux atomes d'azote en position terminale sur une molécule. La structure $R-N\equiv N^+$ est également considérée comme un groupe fonctionnel. Le sel de diazonium est formé essentiellement par le cation diazonium et un anion négatif.

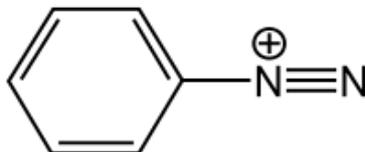


Fig.1-Structure d'un cation diazonium.

Les sels de diazonium résultent d'une attaque électrophile de NO^+ sur les amines. NO^+ provient de HNO_2 instable généré in situ par réaction d'un acide HX sur $NaNO_2$.

Les sels de diazonium aliphatiques sont instables et très réactifs ; ils donnent des carbocations qui évoluent selon le milieu réactionnel par des réactions d'élimination ou de substitutions nucléophiles. Par contre les sels de diazonium aromatiques sont stabilisés par résonance avec le cycle aromatique.

Les sels d'aryl- ou alkyl diazonium possèdent un groupement $-N_2^+$ et un contre-anion. Ces composés sont connus pour leur caractère instable et leur grande réactivité. Dans certains cas, ils se dégradent facilement à température ambiante et le plus souvent leur synthèse s'effectue à basse température. Les sels de diazonium aromatiques, stabilisés par résonance, sont plus stables que les sels de diazoniums aliphatiques qui sont très instables voire même

inexistants. Dans le cadre de ce chapitre, nous ne discuterons donc les méthodes de préparation et les réactions que font les sels d'aryldiazonium.

Les sels de diazonium ont été découverts en 1858 par le chimiste Allemand Johann Peter Griess.[2] Leur découverte avait alors révolutionné la chimie des colorants. Leur structure se présente sous la forme $R-N_2^+ X^-$ où R représente un groupement aryle ou alkyle et X^- un anion organique ou inorganique faiblement nucléophile. Bien qu'il soit possible en théorie de faire une grande variété de combinaisons pour le couple R/X^- , la nature des deux groupements influence fortement la stabilité finale du sel rendant dans certains cas instable, voir explosif. Par conséquent, l'exploitation de ces composés est difficile en synthèse. Les alkyles diazoniums sont par exemple majoritairement non isolables et donc rarement utilisés. En revanche, les aryles diazoniums sont beaucoup plus stables en raison de la conjugaison existant entre le cycle aromatique et le groupe diazoté. Lorsqu'ils sont associés avec un contre-ion stabilisant, ces sels peuvent être isolés sous forme cristalline, voyons le cas des certains tétrafluoroborates de diazoniums qui sont même commerciaux.

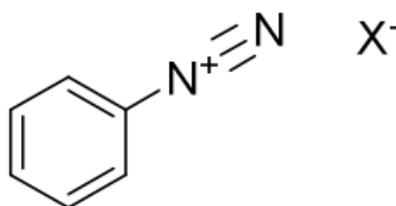


Fig.2-Structure d'un sel d'aryle diazonium.

Malgré leur fort potentiel, les sels de diazonium possèdent une mauvaise réputation auprès des chimistes de synthèse qui est en partie due à leur instabilité. Cette mauvaise image est en réalité historique dans le sens où les sels de diazonium possédant un contre-ion chlorure furent les premières espèces découvertes et utilisées. Or, ces composés sont généralement très instables et de nature explosive. Ceci est dû au fait que le diazote est un très bon nucléofuge, la fonction diazonium est par conséquent très réactive et doit être stabilisée. Cela a grandement nuit à leur utilisation en milieu industriel pour des raisons évidentes de sécurité. Ainsi, la dangerosité de ces espèces a considérablement limité leur intérêt auprès des chimistes et leur utilisation en synthèse organique demeure relativement confidentielle.

Le choix du contre-ion pour de tels composés est donc primordial lorsqu'on veut les utiliser en synthèse organique. Les sels de diazonium aromatiques sont obtenus par l'action de l'acide nitreux sur les amines aromatiques à froid (0-5° C) : [3]

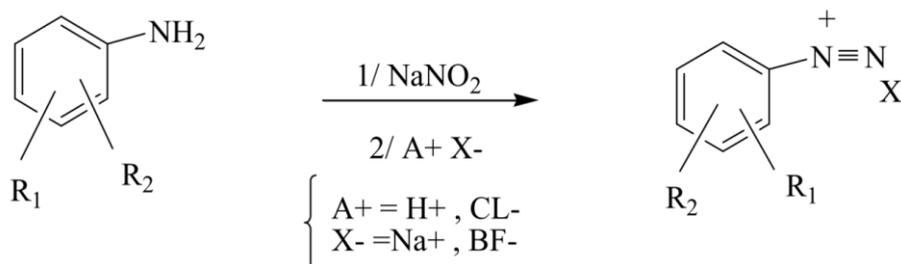


Fig.3-Synthèse de sels de diazonium aromatiques.

3-Préparation et utilisation :

Les sels de diazonium peuvent être préparés de différentes manières. La manière la plus communément utilisée est également la plus ancienne. Elle consiste à diazoter une aniline en utilisant du nitrite de sodium en milieux aqueux, le tout en présence d'un acide de Bronsted. [4]

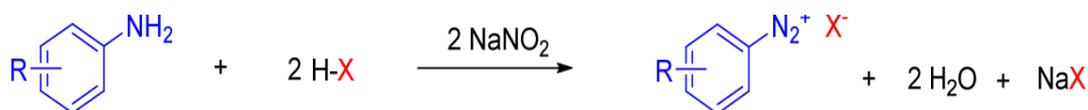


Fig.4-Synthèse classique des sels de diazoniums.

Le choix de l'acide régit alors la nature du contre-ion (X^-), ceci est crucial car détermine la stabilité et la réactivité du sel de diazonium. De nombreuses variantes de cette méthode ont été appliquées en variant l'acide utilisé. Elles donnent de manière générale de bons rendements quand le sel de diazonium généré est insoluble dans l'eau. La purification et l'isolation de sels purs peuvent par contre s'avérer difficile compte tenu de l'instabilité imprévisible de tels composés.

D'autres méthodes existent pour générer des sels de diazoniums, on peut utiliser d'autres agents de diazotation pour remplacer le NaNO_2 par exemple des nitrites d'alkyle, NOCl , NOHSO_4 , NOBF_4 , ou encore NOOCOCF_3 , [5]

Toutefois ces composés se révèlent extrêmement instables et demandent donc de prendre des conditions de sécurité particulières. Des sels de diazonium peuvent aussi être obtenus via une décomposition de triazène. [6]

Les diazoniums sont utilisés en raison de leur grande réactivité qui leur permet de réaliser plusieurs types de transformations. [7]

Leurs applications peuvent être résumées en trois grandes familles de réactions. Les réactions d'addition sur la fonction chimique diazonium (A), les substitutions du diazote (B) et les réductions du sel (C) (Figure 5).

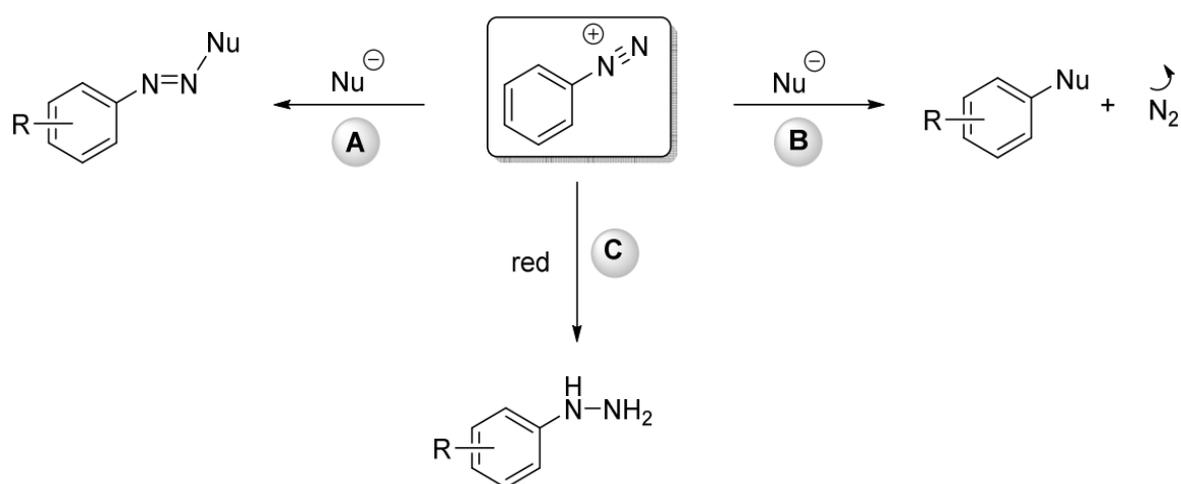


Fig.5-Réactivité générale des diazoniums.

4-Stabilité des sels de diazonium :

Dans la série aromatique, la stabilité des sels diazonium est due à la délocalisation de la charge positive par l'intermédiaire des électrons du noyau. [8]

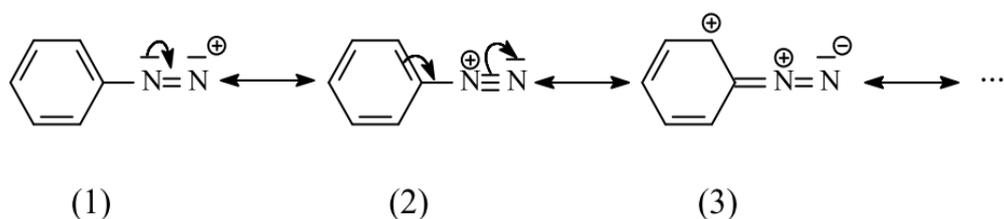


Fig.6- les formes mésomères des sels diazonium.

L'absence de cette délocalisation dans les systèmes aliphatiques explique la grande instabilité des sels de diazonium de cette famille. En règle générale, les sels de diazonium ne

sont pas isolés (à l'état sec, ils sont, en effet, des explosifs et peuvent déflager par suite d'un choc), mais préparés et utilisés en solution dans l'eau. Leurs solutions ne peuvent être conservées que pendant un temps limité, à basse température et en absence de lumière.

Certaines amines aromatiques donnent des sels de diazonium peu solubles, c'est le cas de quelques acides aminosulfoniques ou aminocarboxyliques qui forment des composés zwitterioniques :

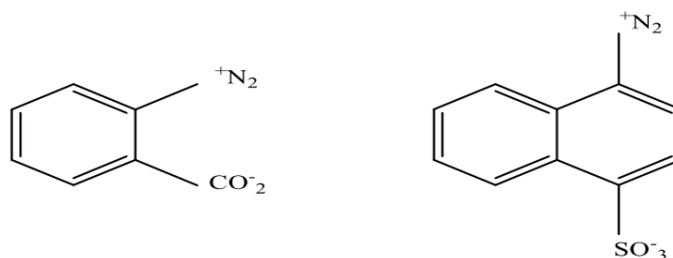


Fig.7- Les structures développées de formes anion acides aminocarboxyliques et aminosulfoniques.

5-Préparation générale des azoïques :

La Synthèse de préparation des composés azoïques se fait en deux opérations successives : la diazotation et la copulation. [9]

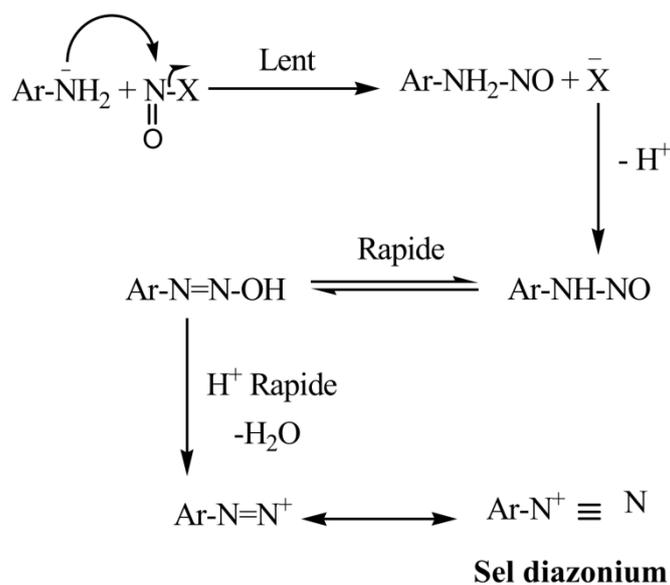
5.1- Diazotation

Correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines aromatiques primaire à froid (0-5°C). Diazotation est bien connu pour être l'une des réactions conduisant à la synthèse de des colorants azoïques.

La diazotation passe par plusieurs étapes ; l'amine qui est un groupe nucléophile attaque l'azote de l'ion nitrosonium. Celui-ci est formé après une élimination d'une molécule d'eau de l'acide nitreux (instable) dans une réaction catalysée par un acide. [10]

Le produit obtenu par l'attaque nucléophile est stabilisé par élimination d'un proton de l'amine, pour donner une nitrosamine. [10]

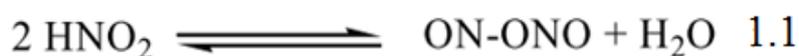
Lorsqu'on fait réagir HNO_2 , NOCl ou N_2O_3 sur une amine en milieu acide et aqueux, on introduit un second atome d'azote dans la molécule avec formation d'un sel diazonium selon la réaction :



Ou X= OH (acide nitreux)
 X= ONO (anhydride nitreux)
 X= Cl (Chlorure de nitrosyle)

Fig.8-Synthèse de formation d'un sel diazonium.

En milieu faiblement acide, on obtient le véritable agent nitrosant N_2O_3 selon la réaction :



Si l'acidité du milieu croit, l'agent nitrosant est d'abord l'acide nitreux protoné ON^+OH_2 , puis finalement l'ion nitrosonium NO^+ .

La facilité de diazotation des amines aromatiques dépend de leur basicité qui elle, est fonction de la nature et de la position des substituants présents sur le noyau. Les amines très basiques, porteuses de substituants électro-donneurs, sont facilement attaquées par les agents de diazotation, alors que les amines peu basiques renfermant des substituants électro-attracteurs sont plus résistantes à la diazotation.

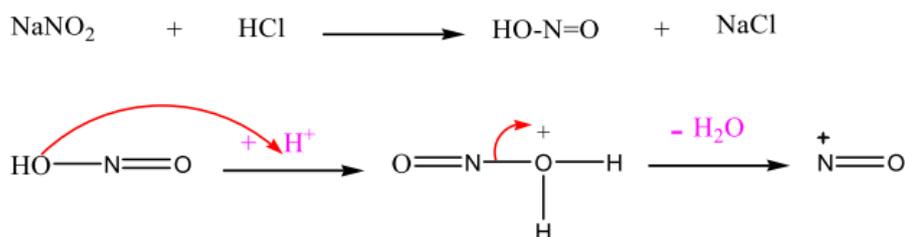
La méthode la plus générale consiste à dissoudre l'amine dans une solution HCl et d'y ajouter vers 0°C la quantité théorique de NaNO_2 sous agitation. La réaction globale peut s'écrire :



Cette réaction se fait en quatre étapes successives

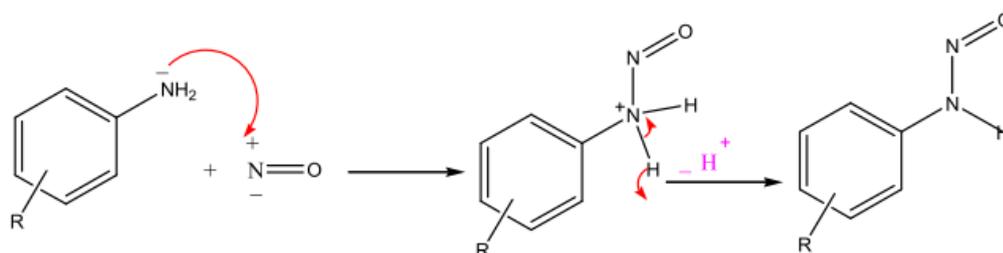
5.1.1-Première étape :

L'ion de nitrozonium NO^+ est formé par association de l'acide nitreux HNO_2 qui est libéré par action d'un acide fort sur nitrate alcalin :



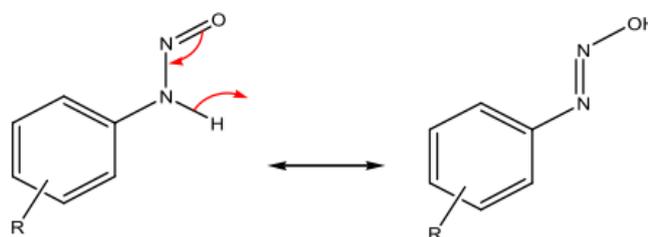
5.1.2-Deuxième étape :

Nitrosation de l'amine par l'attaque nucléophile de l'amine sur l'azote de NO^+ :



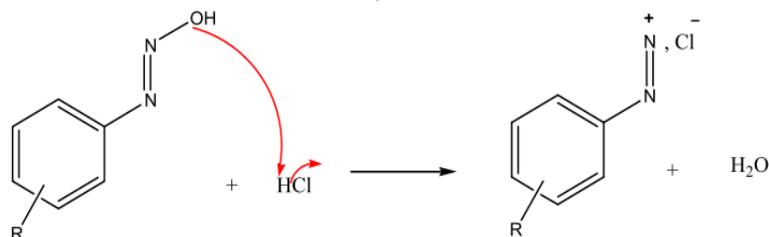
5.1.3-Troisième étape :

Transposition de la nitrosoamine en composé hydroxy azoïque, par réarrangement analogue à l'équilibre céto-énolique (tautomérisation) :



5.1.4-Quatrième étape :

Réactivité de l'hydroxy azoïque avec un proton pour donner l'ion de diazonium :



Les contre-ions utilisés sont BF_4^- , PF_6^- et Cl^- pour leur faible nucléophilie permettant de stabiliser les aryldiazonium en solution. Il faut préciser toutefois que les sels ayant comme contre-ion Cl^- sont peu stables ($T < 5^\circ\text{C}$) et peuvent être explosifs. Par contre, ceux ayant BF_4^- comme contre-ion sont isolables, purifiables et stables jusqu'à 100°C . [11-12] C'est pourquoi ces derniers sont préférés et très largement utilisés.

5.2-Copulation Diazoïque :

La copulation diazoïque peut être considérée comme une substitution électrophile par un cation diazonium ArN_2^+ avec toute substance possédant un hydrogène activé.

Les substances qui copulent avec les sels de diazonium sont : les phénols, naphhtols, aminophénols, aminonaphhtols et certaines substances à groupe méthylénique actif, telles que les pyrazolones en milieu aqueux et le facteur important est le pH. [13-14]

En chlorure de benzènediazonium, le cation de diazonium peut être représenté comme hybride de résonance selon cette équation[15].



Par apport à NO_2^+ ou SO_3^+ le cation de diazonium est un électrophile faible. Les groupes électro donneurs puissants tels que $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, doivent être présents dans le système aromatique du copulant, pour que la réaction de copulation ait lieu. Ainsi, quand l'aniline diazotée est ajoutée à une solution de phénol dans la soude caustique, l'anion dephénoxide est l'espèce réactive dont résulte le composé azoïque :

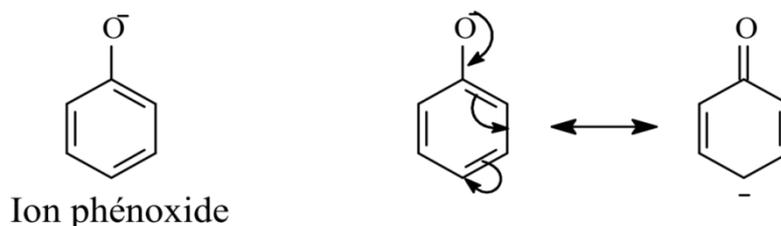


Fig.9-Le système aromatique d'ionphénoxide.

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

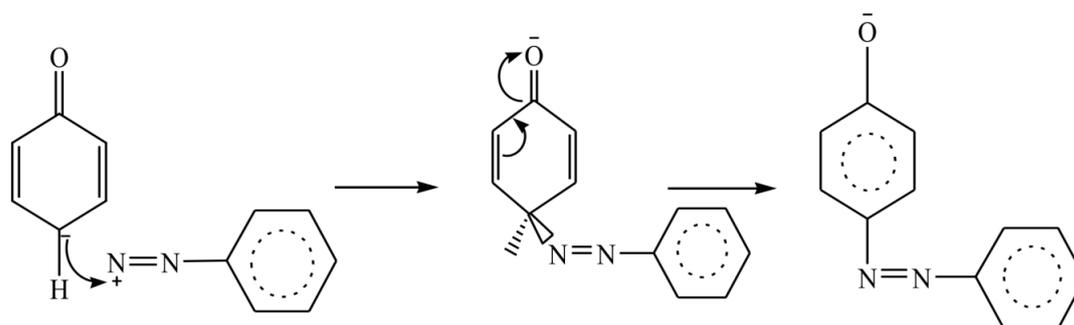


Fig.10-Mécanisme de copulation Diazoïque.

Avec des amines aromatiques tertiaires une situation semblable surgit :

Les copulations avec les amines sont habituellement effectuées dans une solution légèrement acide, l'espèce réactive étant la molécule d'amine libre. Là où les groupes électro attracteurs, en particulier $-\text{NO}_2$, sont en position ortho ou para par rapport au groupe amine diazoté, l'énergie d'accouplement du cation diazonium augmente, c'est-à-dire que son caractère électrophile s'accroît en raison de la charge positive accrue sur le groupe diazoïque :

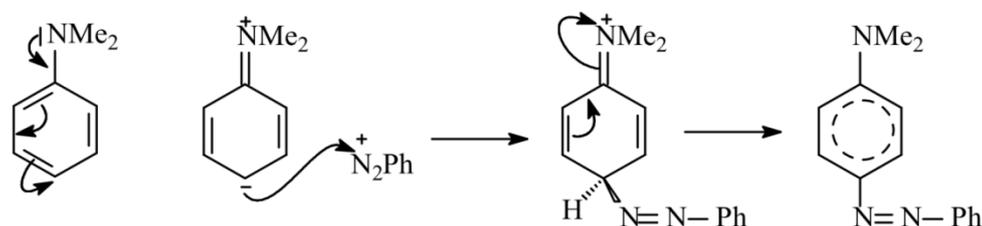


Fig.11-Copulation avec les amines aromatiques.

6-Formation des sels diazonium :

6.1-Diazotation d'arylamines par nitrites alcalins et acides minéraux :

Les sels de diazonium aromatiques ont été découverts et leur usage en synthèse s'est rapidement démocratisé.[16] Ils sont communément préparés à partir de l'arylamine correspondante en présence d'une source de nitrite.[17]

Lorsque la réaction est effectuée en milieu aqueux, le sel de diazonium est généralement préparé en employant le nitrite de sodium en milieu acide fort. [18]



Lorsque la réaction est effectuée en milieu aqueux, le sel de diazonium est généralement préparé en employant le nitrite de sodium en milieu acide fort et lorsque l'arylamine est faiblement basique, cette procédure de diazotation est plus difficile à mettre en œuvre parce que l'équilibre entre l'aryl et l'ammonium conjugué est déplacé en faveur de l'amine qui, selon les cas, peut être insoluble dans le milieu aqueux. Dans ce cas, la diazotation est possible en milieu acide sulfurique concentré (90-96%). [19] Il est à noter que les nitrites alcalins mis en milieu acide sulfurique dilué libèrent spontanément des oxydes d'azote.

En revanche, à basse température, ils peuvent être dissous dans l'acide sulfurique concentré sans évolution de gaz avec formation de l'hydrosulfate de nitrosyle $\text{NO}^+ \text{HSO}_4^-$.

Le choix de l'acide est très important et détermine la nature du contre-anion qui conditionne la stabilité du sel de diazonium obtenu. Les tétrafluoroborates ou hexafluorophosphates de diazonium sont en général les plus stables. Pour certaines applications spécifiques, il est utile de préparer les sels d'aryldiazonium en milieu organique. L'action d'un nitrite d'alkyle en présence d'un acide de Lewis tel que BF_3 est alors une alternative intéressante.

6.2-Diazotation en milieux organiques aprotiques :

La plupart des sels de diazonium ont été utilisés comme intermédiaires pour la synthèse organique. Leur préparation en milieu organique anhydre est donc souvent un préalable indispensable. Or, l'eau est à la fois le solvant et le sous-produit de la diazotation. Les procédures alternatives utilisent les nitrosyles, soit sous la forme d'halogénures de nitrosyles (1), soit préparés in situ par réaction de nitrites d'alkyles avec BF_3 , Et_2O ou TiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) selon la méthode de Doyle (2). [20]

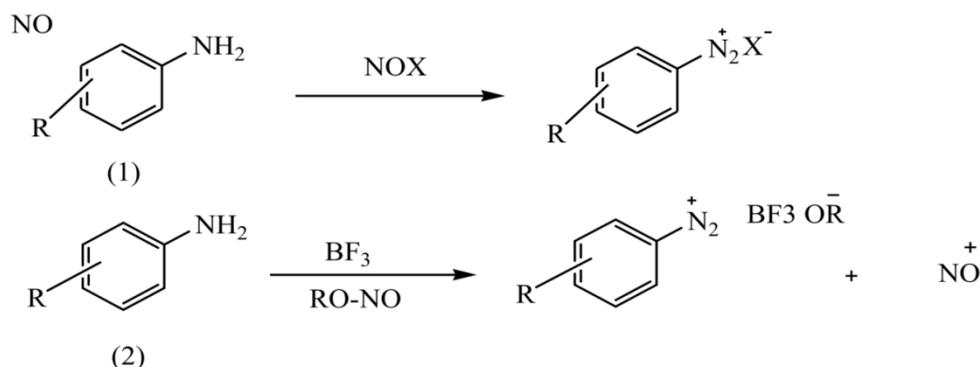


Fig.12- La méthode de Doyle.

6.3-À partir de N-nitroso-N-arylacétamide :

Le N-nitroso-N-arylacétamide se réarrange pour former le 1-acétoxy-2-aryldiazène qui sera en équilibre avec le sel de diazonium dissocié. [21]

Dans ce cas, le sel de diazonium aromatique n'est pas isolé, mais cette méthode peut être utilisée pour préparer in situ le sel de diazonium[22] ou comme précurseur d'aryne[23] ou d'arylpalladium . [24]

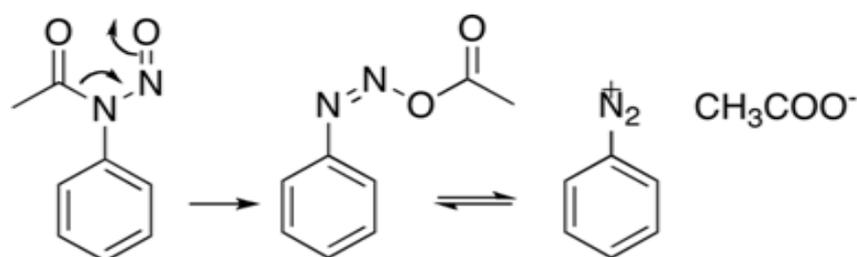
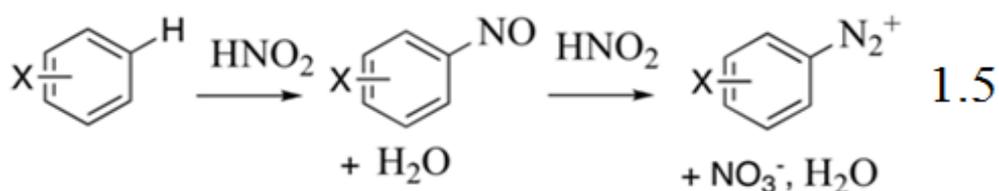


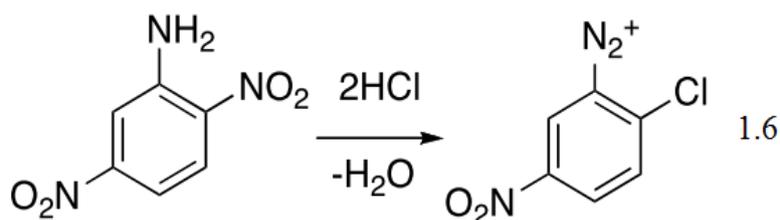
Fig.13-N-nitroso-N-arylacétamide.

6.4-Autres méthodes :

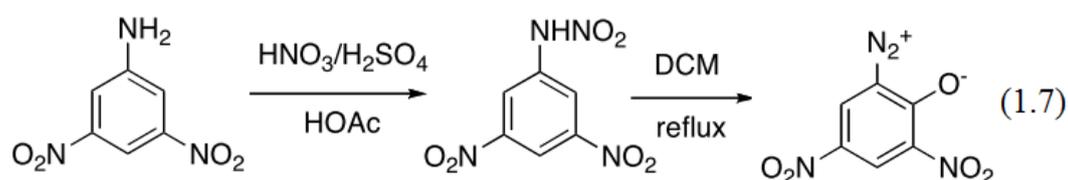
En 1887, Fischer et Heppé ont trouvé une méthode d'introduction du sel de diazonium sur un composé aromatique par action de l'acide nitreux.[25] Cette méthode est dite "directe" parce qu'elle effectue les trois étapes de nitrosation, réduction et diazotation en une seule opération. La première étape de nitrosation est suivie par la réduction du groupement nitroso en diazonium.



Lors du traitement de certains dérivés de nitroaniline avec l'acide chlorhydrique dans l'acide acétique, Meldola et Eyre ont observé la formation du chlorure de diazonium correspondant. [26]



En chauffant le produit N-nitro issu de la nitration contrôlée des nitroanilines, Atkins et Wilson ont obtenu un zwitterion à la suite d'une réaction dismutative : le groupement nitroamino est réduit en diazonium et le carbone ortho est oxydé. [27]



Lorsque l'aryldiazone de benzaldéhyde est traitée avec O_2 , le peroxyde correspondant peut être isolé. Ce produit, en présence soit de 2-naphtol soit de N,N-diméthylaniline, se réarrange pour donner le sel de diazonium correspondant. [28]

7-Méthodes de formation des composés azoïques :

Les autres principales et importantes méthodes de préparation de colorants azoïques s'articulent autour des méthodes suivantes : [29-30]

7.1-Réduction des dérivés nitroaromatiques en milieu alcalin :

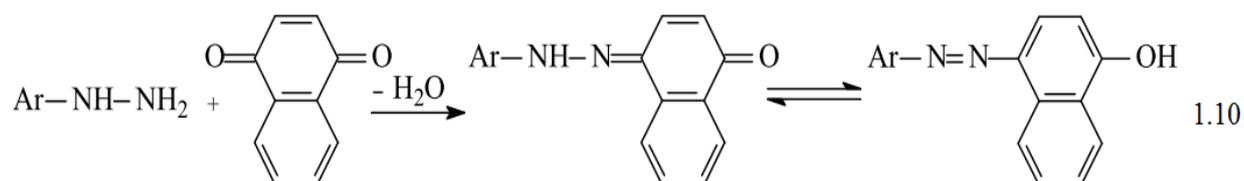


7.2-Réduction des composés nitrosés par AlLiH_4 :

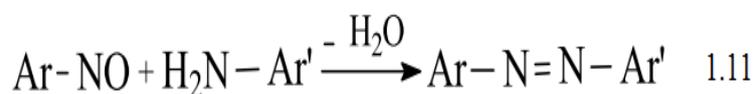


7.3-Oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétra-acétate de plomb, etc....

7.4-Condensation d'hydrazines et de quinones :



7.5-Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés :



8-Familles des composés azoïques :

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

8.1- Mono azoïque :

Ce sont des colorants d'une grande importance de formule générale X-N=N-Y. [31]

8.1.1-X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques :

Un ancien exemple de cette famille est donné par la Chrysoïdine qui teint le coton tanné en orangé. Le citrate et le thiocyanate de Chrysoïdine sont utilisés comme antiseptique.

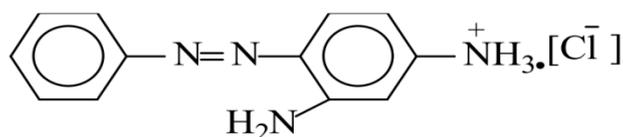


Fig.14- Structure du Chrysoïdine.

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

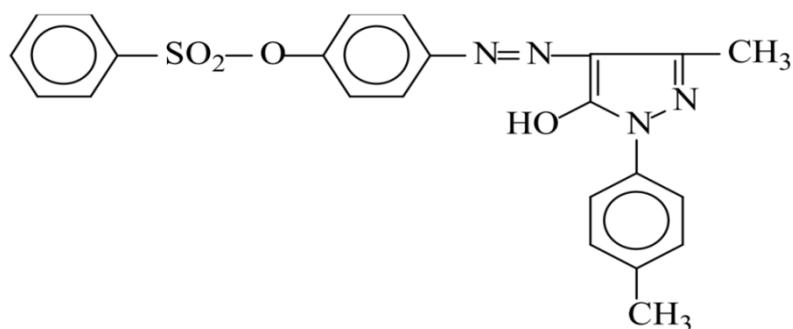


Fig.15-Structure du colorant basique jaune.

Durant ces dernières années, le développement des colorants basiques pour fibres acryliques a été considérable. De fabricants de colorants ont du mettre au point des structures nouvelles répondant à l'exigence de la clientèle, sous des noms commerciaux divers, lycamine(francolor), deorlene (CIBA), sandoryl (Sandoz), Basacryl (BASF), Maxilon (Geigy), Astrazone (Bayer),.....

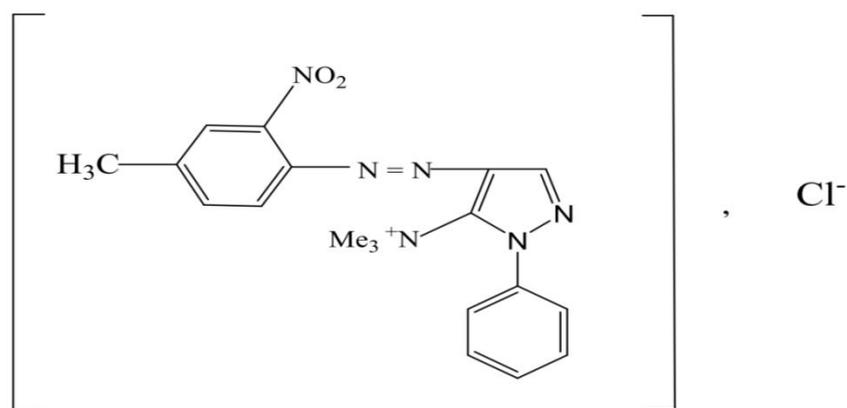


Fig.16-Structure du colorant Jaune.

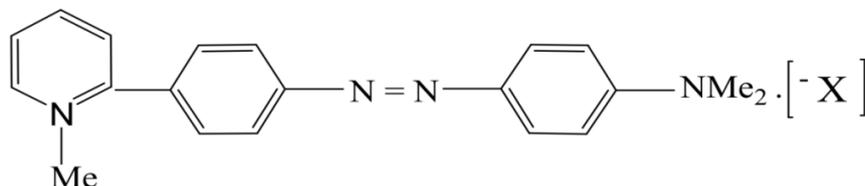


Fig.17- Structure du colorant rouge.

8.1.2-X et Y sont naphthaléniques :

Obtenus comme les benzoanaphthaléniques, ils sont très nombreux et très employés. Un exemple de cette famille est le colorant noir à mordant qui donne aussi un complexe de chrome (2 : 3) teignant les polyamides en noir.

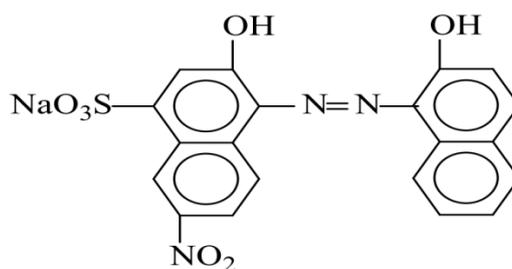
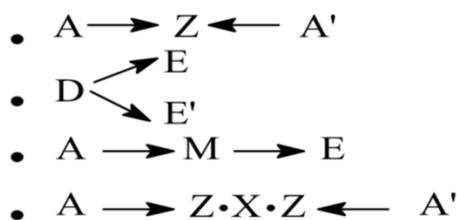


Fig.18-Structure du Colorant noir.

8.2-Diazoïques :

Parmi les colorants diazoïques, il existe quatre classes référencées dans l'index de couleur. On peut assigner à Chacun une formule générale en utilisant les symboles présentés par Winther comme suit:[32]



Où: (A) et (A') : est un composant diazoïque.

(D): est un composant de tétraoïque.

(E) : est un copulant, couplé à une molécule d'un composant de diazoïque.

(M): est une amine aromatique, qui après copulation avec un composé diazoïque peut être utilisée grâce à sa fonction amine pour une diazotation additionnelle.

(Z): est un copulant, couplé à deux molécules ou plus d'un composant diazoïque.

Dans Z. X. Z, X peut être $-NH-$, $-NH$. CO. $NH-$.

Exemples :

-Le citron le colorant brun qui est un colorant pour laine

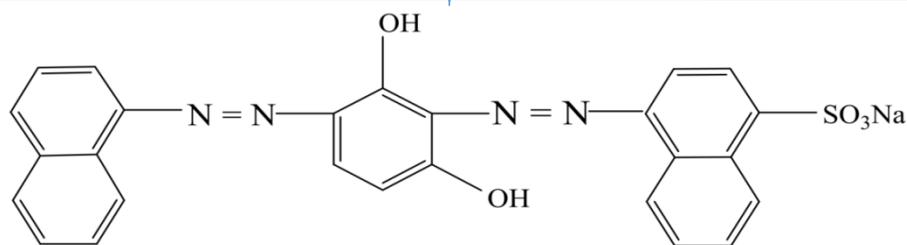


Fig.19- Structure du Colorant Brun.

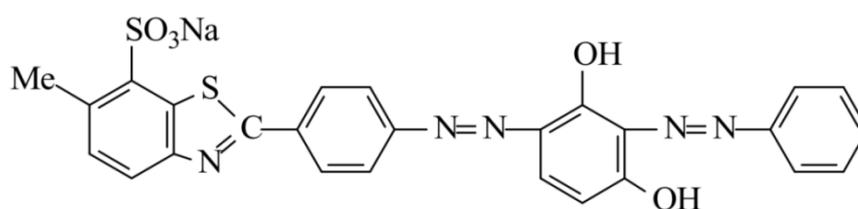


Fig.20-Structure du colorant direct orangé.

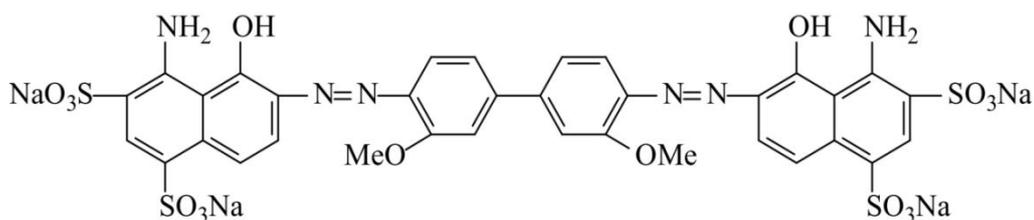


Fig.21- Structure du colorant direct bleu.

8.3-Polyazoïques :

Il contient trois ou plus le groupe $-N=N-$. Ils sont obtenus, en général, en diazotant les diazoïques et en copulant sur un noyau composé azoïque. Mais ils peuvent être préparés par d'autres méthodes, par exemple par action du phosgène sur un colorant amino-azoïque.

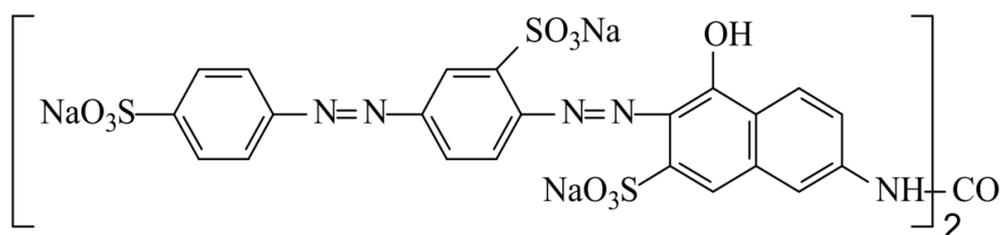


Fig.22- Structure du colorant amino-azoïque.

9-Réactions de couplage azo :

La réaction de couplage azo est le remplacement d'un atome ou d'un groupement électrofuge d'un carbone nucléophile par un diazonium.

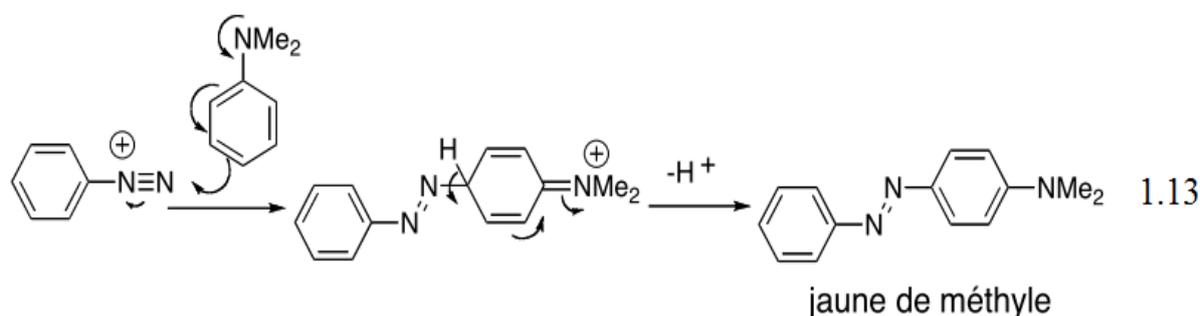
9.1- Couplage :

9.1.1-Couplage avec des substrats aromatiques :

La réaction a lieu selon le Schéma (1.12) .suivant :



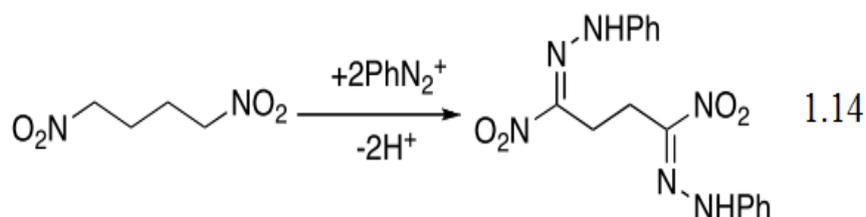
Les cations diazonium sont des électrophiles relativement faibles. Par conséquent, le substrat doit être enrichi en densité d'électron : les substituants électro-donneurs augmentent la réactivité et les substituants électro-attracteurs diminuent la réactivité. En effet, les sels de benzènediazonium ne réagissent pas avec les dérivés faiblement nucléophiles comme le toluène. En revanche, les phénols [33] et les anilines [34] sont d'excellents agents de couplage grâce à l'effet donneur de l'oxygène et de l'azote. La forme réactive des phénols sont les anions phénolate tandis que la forme réactive des anilines est leur forme neutre. Pour des raisons de mésomérie, le couplage a lieu en position para, ou en ortho lorsque la position para est occupée. Voici un exemple de couplage azo entre la N,N-dimétylaniline et le benzènediazonium pour donner le jaune de méthyle.(1.13)



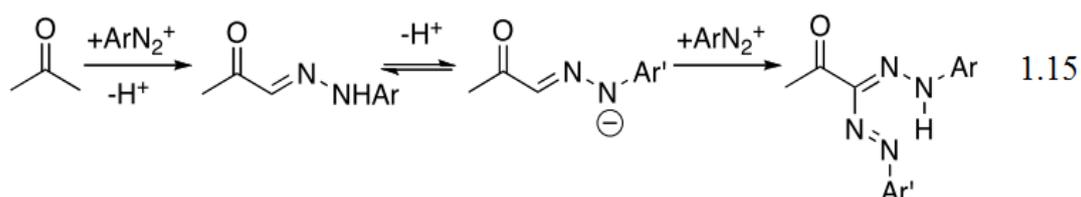
Les composés aromatiques sont très utilisés dans l'industrie des colorants pour leurs couleurs vives, conséquence de l'extension de la conjugaison. Environ 50% de colorants industriels fabriqués depuis 120 ans sont produits de cette façon. Par exemple l'hélianthine (ou méthylorange) est un indicateur coloré utilisé en chimie analytique pour suivre les dosages acido-basiques.

9.1.2- Couplage avec les groupements méthyle, méthylène ou méthine activés :

Les composés jouant le rôle d'agents de couplage doivent avoir une densité de spin soit faible soit forte sur l'atome de carbone activé. Par conséquent, les sels de diazonium ne se couplent qu'avec des atomes de carbones qui sont activés par des groupements électro-attracteurs (acyle, nitro dans la plupart des cas). La réactivité est due à la nature acide de la liaison C-H dont l'acidité est améliorée grâce à des groupements électro-attracteurs voisins. Le Schéma(1.14) présente un exemple de couplage entre le 1,4-dinitrobutane et deux équivalents de chlorure de benzènediazonium dans une solution eau/éthanol contenant NaOH.[35]Le produit bis-hydrazone peut être isolé avec un bon rendement.

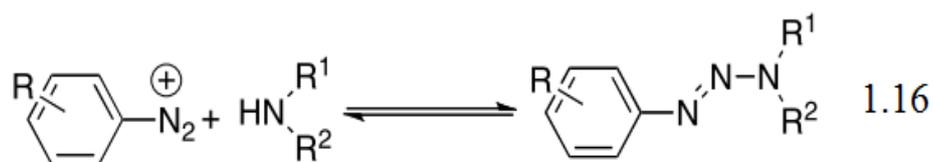


D'autres composés ayant un groupement méthyle ou méthylène activé réagissent de la même façon que les nitroalcanes. Vu la faible acidité de l'acétone ($\text{pK}_a = 19$), elle est beaucoup moins réactive que le 2-nitropropane vis-à-vis d'un sel de diazonium. Son couplage avec le sel de diazonium, montré dans le Schéma(1.15), est effectué à un pH compris entre 5,9 et 9,2 et conduit au produit de couplage 1,5-diaryl-3-acétylformazane. [36]



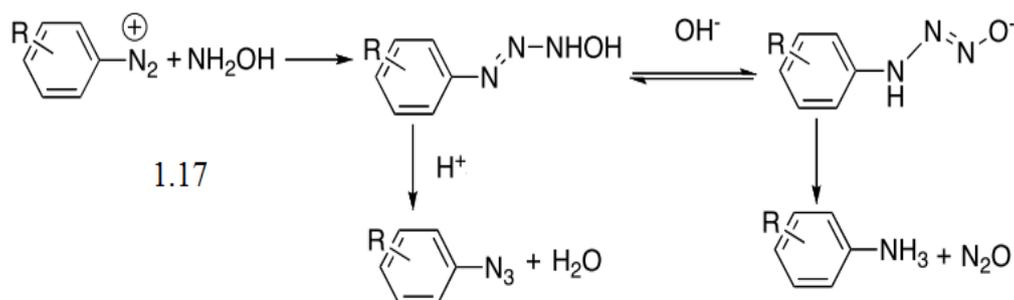
9.2-N-couplage :

L'ammoniac et ses dérivés (HNRR') se couplent facilement avec les sels de diazonium pour conduire aux triazènes ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{NRR}'$).Schéma (1.16)

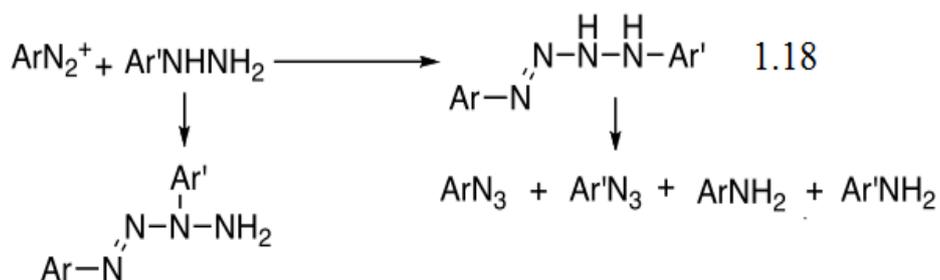


R^1 = alkyl, aryl ou hétéroaryl
 R^2 = H, alkyl, aryl ou hétéroaryl

La réaction entre les arènediazoniums et l'hydroxylamine est connue depuis 1916, mais peu étudiée (Gattermann et Ebert, 1916). [37] Le 1-aryl-3-hydroxytriazène initialement formé est instable dans la plupart des cas et se décompose soit en aniline et protoxyde d'azote en milieu basique, soit en azoture en milieu acide (Schéma (1.17) ci-dessous).

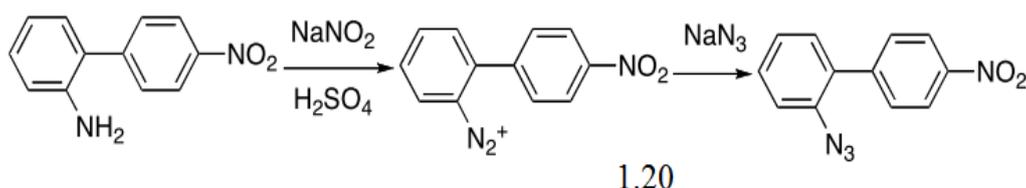


Les hydrazines peuvent réagir avec un ou deux équivalents de sel de diazonium. Dans la réaction des hydrazines monoarylées en milieu acide, le produit 1,4-diaryltétraz-1-ène initialement formé se dismute rapidement en mélange équimolaire d'azoture d'aryle et d'aniline comme montré par le marquage avec ^{15}N . [38] Avec le tampon acétate, la réaction conduit à l'autre régiosomère.



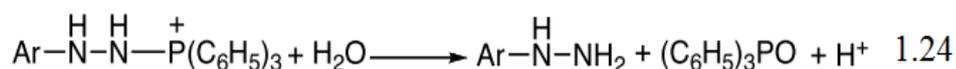
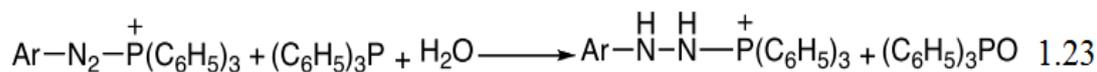
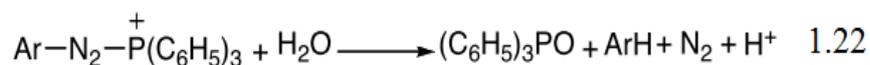
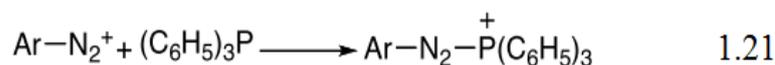
Le N-couplage mettant en jeu l'azoture est connu depuis plus d'un siècle et est utilisé comme une méthode de synthèse des azotures d'aryles. (1.19-1.20) [39] Compte tenu du

mécanisme de la réaction qui passe par un intermédiaire pentazole, cette réaction peut être considérée ou non comme une dédiazotation.



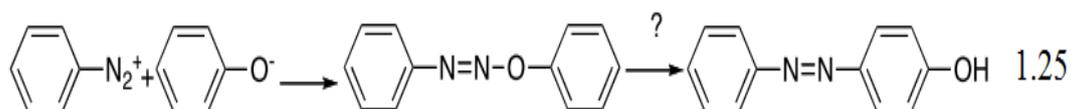
9.3-P-couplage :

Le P-couplage est étudié entre les sels de diazonium et le phosphite diméthyle $[\text{HPO}(\text{OMe})_2]$ pour former les azophosphonates $[\text{ArN}=\text{N-PO}(\text{OMe})_2]$. [40] Les intermédiaires P-couplés azophosphoniums générés dans la réaction entre les sels de diazonium phosphines tertiaires sont étudiés. (1.21) [41] Ces azophosphonium est hydrolysé en oxyde de triphénylphosphine (1.22) mais si un deuxième équivalent de phosphine est disponible, la phénylhydrazine est le produit finalement obtenu. (1.23-1.24) [42]

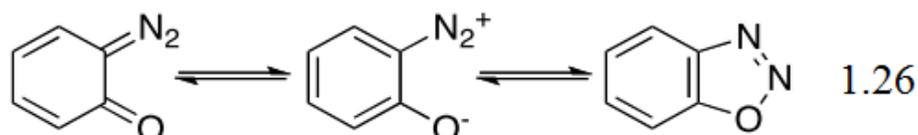


9.4-O-couplage :

Le sel de diazonium réagit avec les alcoolates et les phénolates pour former les diazo éthers. Dimroth et Kauffmann ont obtenu les diazo éthers 2 et 3 substitués, les diazo éthers réactifs non-substitués en position para n'ont par contre jamais été isolés par cette méthode. [43]

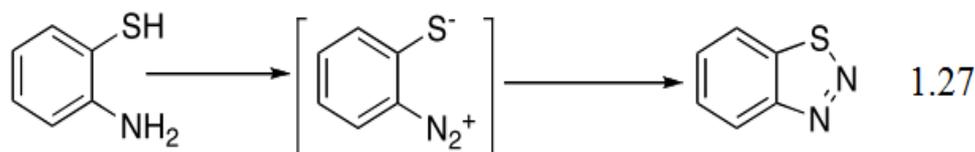


En 1984, Schulz et Schweig ont pu identifier le produit d'O-couplage 1, 2,3-benzoxadiazole par condensation sous vide à 15 K. [44]

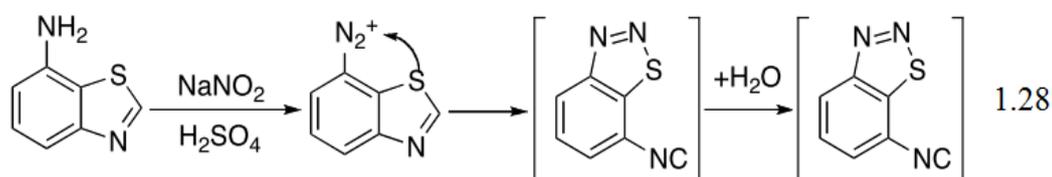


9.5- S-couplage :

La transformation du 2-aminothiophénol lors de la diazotation est totalement différente de celle de son analogue oxygéné 2-aminophénol. Le seul produit stable de cette transformation est le benzo-1-thia-2,3-diazole en raison de la nucléophilie élevée du soufre. (1.27)



Le S-couplage est également possible même si la densité électronique sur le soufre est diminuée comme cela est montré dans l'exemple de la transposition lors de la diazotation du 7-amino-benzothiazole .(1.28)[45]



10-Elimination des sels diazonium (réactions de dédiazotation) :

L'élimination des sels de diazonium est une réaction importante vue la réactivité de cation diazonium qui fait naissance a plusieurs réaction nommées des réactions de dédiazotation, généralement ces réaction sont suivie par un dégagement de l'azote gazeux.

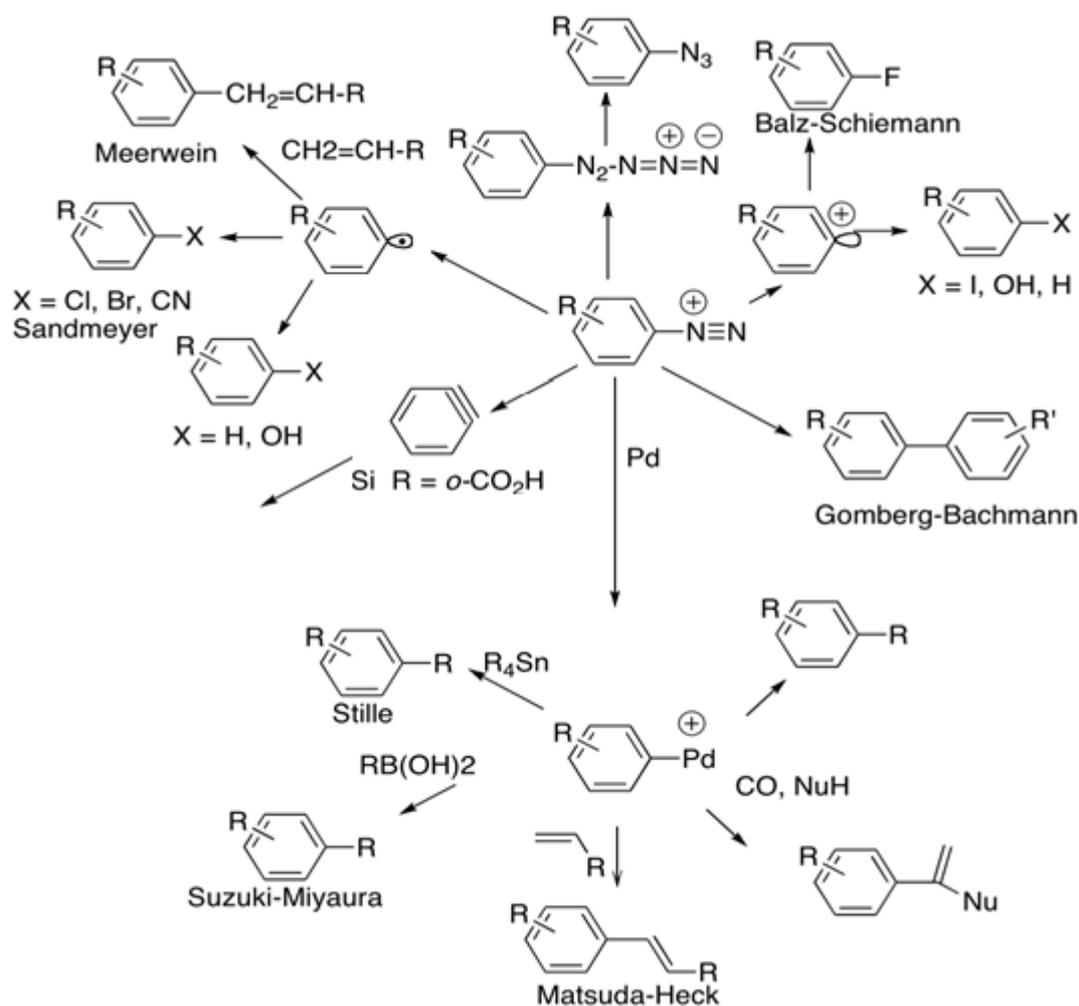
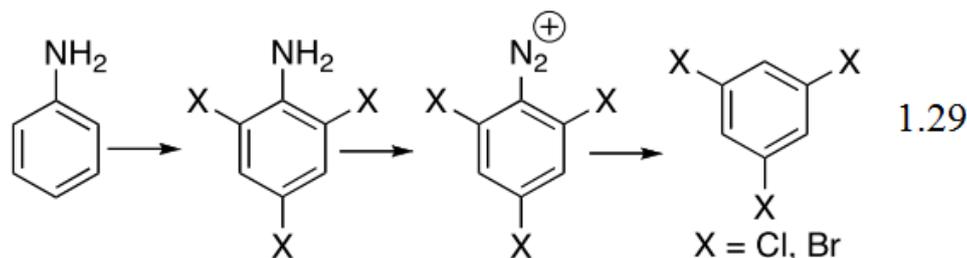


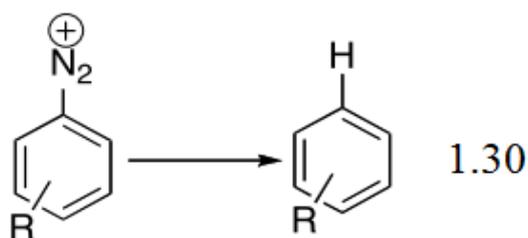
Fig.23-Réactions de sels de diazonium avec le départ de l'azote moléculaire.

10.1-Hydro-déazotation :

Le 1, 3,5-trichloro- ou 1, 3,5-tribromobenzène ne peut pas être synthétisé directement par substitution électrophile sur le noyau aromatique. L'accès à ces produits est possible à partir de l'aniline en trois étapes : i) trihalogénéation, ii) diazotation et iii) hydro-déazotation. [46]



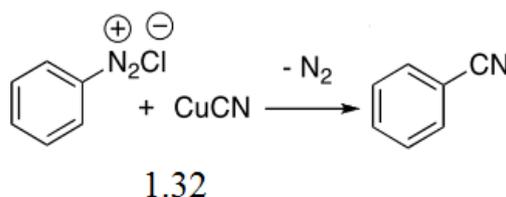
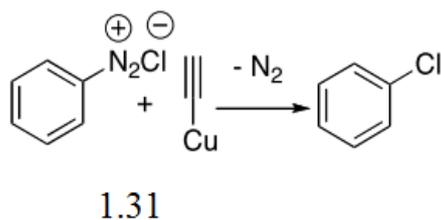
D'autres produits d'hydro-dé diazotation peuvent être envisagés à partir d'une amine [47] avec de bons rendements.



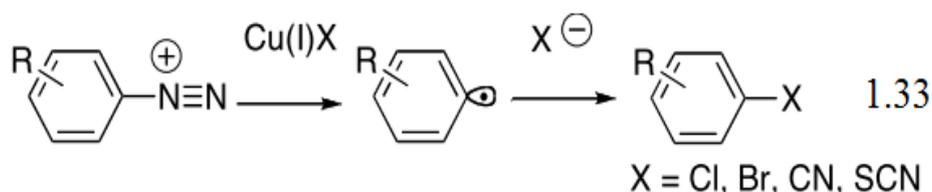
Cette réaction d'hydro-dé diazotation est aussi très utile pour introduire régiosélectivement un hydrogène isotopique. Quelques mécanismes [48] sont proposés pour cette réaction d'hydro-dé diazotation. L'hydrogène introduit peut provenir de plusieurs sources sous forme cationique, radicalaire ou anionique en fonction du solvant ou des agents réducteurs utilisés. [49] Différentes amines aromatiques peuvent être engagées dans cette transformation et les groupements électro-donneurs ou électro-attracteurs sont tolérés. Plusieurs solvants comme le méthanol, l'éthanol, le THF et le DMF sont considérés comme des donneurs d'hydrogène.

10.2-Chloro-, bromo-, iodo- et pseudo-halogène-dé diazotation : réaction de Sandmeyer

En 1884, en voulant préparer le phénylacétylène par réaction entre le chlorure de benzènediazonium et l'acétylure de cuivre(I), Sandmeyer a obtenu le chlorobenzène comme produit majoritaire (1.31). Aucune trace du produit attendu n'a été observée. [50] L'étude de la réaction a montré que le chlorure de cuivre (I) a été formé in situ et a catalysé le remplacement du groupement diazonium par un atome de chlore. [51] Sandmeyer a montré également que le bromobenzène pouvait être obtenu en utilisant le bromure de cuivre(I), tandis que le cyanure de cuivre(I) conduit à la formation de benzonitrile (1.32).

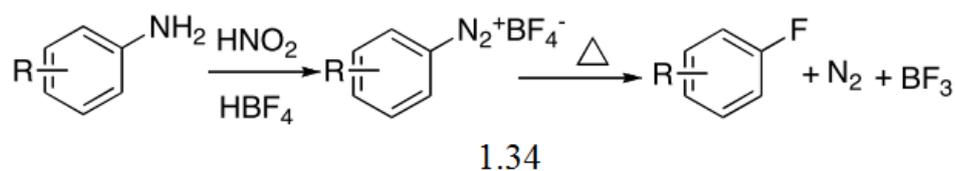


La substitution des sels d'aryldiazonium par les halogénures [52](chlorure, [53]bromure [54]et iodure [55]) ou pseudo-halogénures (thiocyanate SCN,[56]azoture N₃ [57]) est donc connue sous le nom de la réaction de Sandmeyer.



10.3-Fluoro-déiodation : réaction de Balz-Schiemann :

La pyrolyse de tétrafluoroborates d'arènediazonium (ArN₂⁺ BF₄⁻) pour former les fluoroarènes correspondants est appelée réaction de Balz-Schiemann.

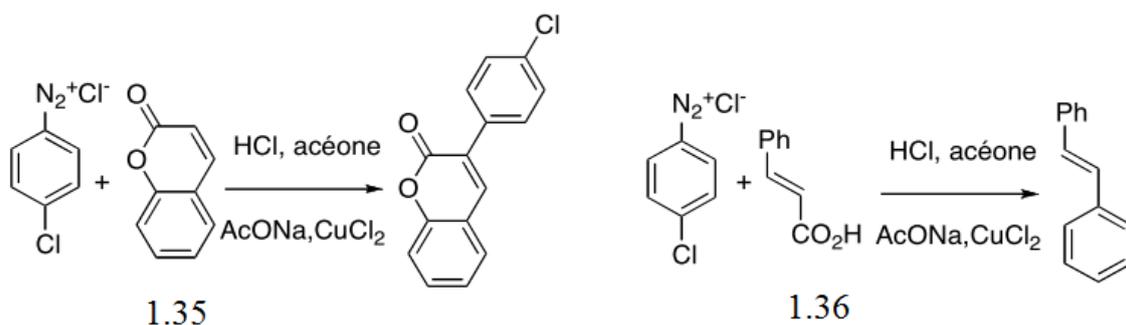


Les tétrafluoroborates de diazonium sont relativement stables et peuvent être isolés avec de bons rendements par diazotation d'une amine aromatique en présence de l'acide tétrafluoroborique (HBF₄).

10.4- Carbone-déiodation :

10.4.1-Réaction de Meerwein :

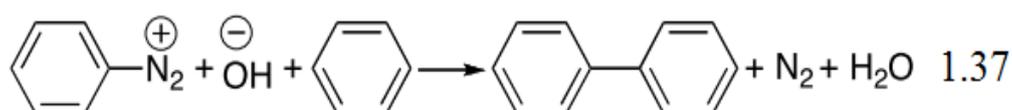
En 1939, Meerwein et coll. ont étudié la réaction entre les sels de diazonium et des composés carbonyles α,β -insaturés par attaque du radical aryle sur la double liaison. [58] Dans une expérience, la coumarine a été mise en contact avec le chlorure de p-chlorophényldiazonium en présence de chlorure cuivrique pour donner la 3-(p-chlorophényl) coumarine avec un rendement modéré. Quand l'acide cinnamique est utilisé, on observe la formation de styrène en accord avec une étape de décarboxylation intermédiaire.



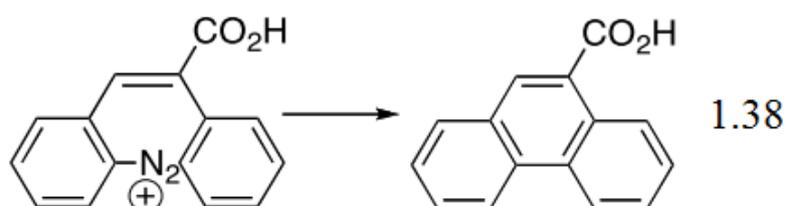
L'emploi de sels de diazonium en présence de sel de métaux de transition pour l'arylation des alcènes substitués est donc connue sous le nom de l'arylation de Meerwein.

10.4.2-Réaction de Gomberg-Bachmann :

La réaction de Gomberg-Bachmann est une arylation d'un composé aromatique par l'emploi d'un sel de diazonium. [59] Cette réaction a été initialement rapportée par Mohrlau et Berger et illustrée par un exemple de réaction entre le chlorure de benzènediazonium sec et la pyridine pour former les 2- et 4-phénylpyridines.[60] Cependant, c'est Gomberg et Bachmann qui ont montré que le sel de diazonium mouillé peut être engagé dans la réaction (ce qui limite le risque d'explosion) et que le sel de diazonium peut être couplé avec d'autres noyaux aromatiques pour former des dérivés biaryles non-symétriques.

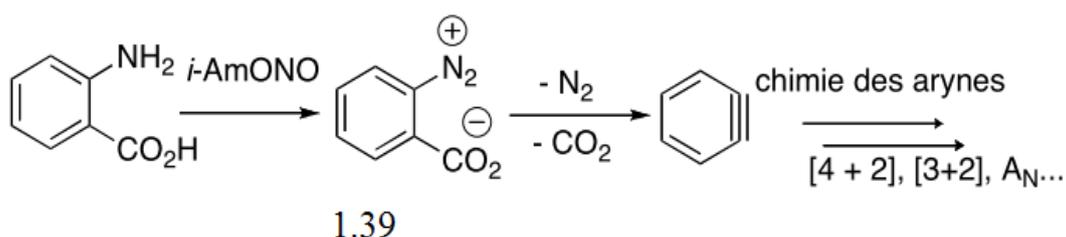


Si le couplage est intramoléculaire, la réaction porte le nom de Pschorr [61] comme dans la transformation de l'acide 2-amino- α -phénylcinnamique en acide phénanthrène 9 carboxylique, via une diazotation et addition de cuivre en poudre. [62]



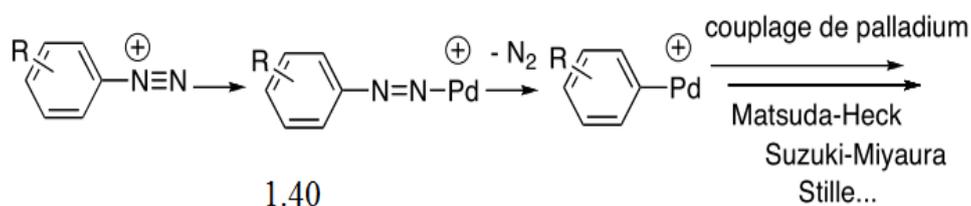
10.4.3-Dédiazotation avec décarboxylation concomitante enortho Synthèse d'arynes :

Les arynes sont des intermédiaires intéressants pour la synthèse organique [63] dont la formation in situ peut être effectuée facilement à partir des sels de benzènediazonium-2-carboxylates correspondants. Ces derniers sont préparés par diazotation des acides anthraniliques . [64] L'intérêt de cette procédure est que tous les sous-produits sont des gaz (CO_2 , N_2). Des travaux récents illustrent bien l'intérêt de cette réaction intramoléculaire. [65]



10.4.4-Dédiazotation via un intermédiaire arylpalladium :

La réaction de sels de diazonium avec le palladium est rapportée pour la première fois en 1980 par Matsuda et coll. [66]

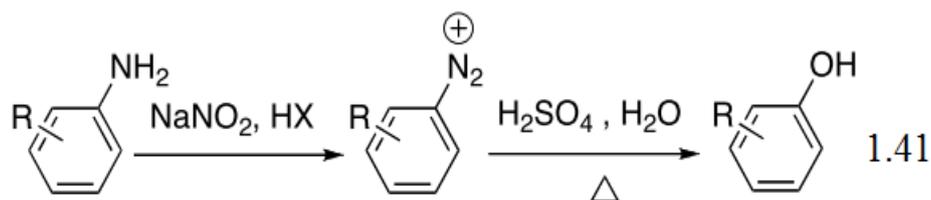


Depuis, ces sels sont utilisés comme source d'aryles dans les réactions de couplage croisés de type Matsuda-Heck, [67] Suzuki-Miaura, [68]Stille, [69]carbonylation, etc... [70] [71], et sont une alternative intéressante aux dérivés halogénés ou sulfonates.

10.5-Autres séquences impliquant une étape hétéroatome – dédiazotation :

10.5.1-Hydroxy-dédiazotation :

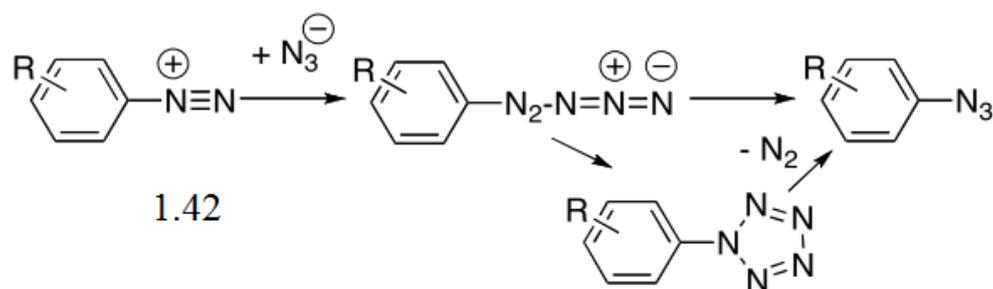
La méthode traditionnelle pour remplacer un groupement diazonium par un groupement hydroxyle est l'hydrolyse en milieu acide. [72]



L'acidité de la solution doit être suffisante pour empêcher le couplage entre le dérivé phénol formé et le sel de diazonium de départ. Il est à noter que cette méthode n'est pas toujours applicable suivant la nature du substituant. [73] D'autres méthodes d'hydroxy-dédiazotation ont été publiées. [74]

10.5.2-Azido-dédiazotation :

En pratique, les sels de diazonium au départ de cette transformation sont souvent synthétisés in situ à partir des amines aromatiques commerciales.[75] La réaction se déroule en solution acide aqueuse à température ambiante avec un équivalent d'azoture et ne nécessite pas de catalyseur. [76] L'ion azoture s'additionne sur l'atome β -N de l'ion diazonium, formant l'aryldiazoazoture ($\text{Ar-N=N}^+\text{-N}^-\text{=N}^-$). Une molécule d'azote (N_2) libérée forme ensuite l'azoture correspondant.



11-La réaction de Heck-Matsuda et ses variantes avec des sels de diazoniums :

Kikukawa et Matsuda ont été les pionniers de l'utilisation de sels de diazonium avec des alcènes pour un couplage catalysé au palladium.[77] En effet, ils ont découvert cette réaction, dont le mécanisme s'avère assez similaire à la réaction de Heck "classique" et permet l'arylation des oléfines (figure 23).

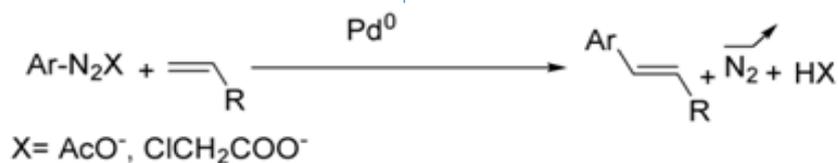


Fig.24-Schéma type de la réaction de Heck-Matsuda.

Cette réaction est réalisée dans des conditions douces et avec un protocole expérimental particulièrement simple. En effet, le couplage est généralement conduit entre 25 et 40 °C avec des cinétiques souvent assez élevées. L'avancement de la réaction est facile à suivre car il suffit de surveiller le dégagement de diazote. Les solvants alcooliques tels que le méthanol ou l'éthanol donnent de bons résultats pour cette réaction.

12-Application des sels d'aryldiazonium :

Les sels d'aryldiazonium sont très réactifs et ont de nombreuses utilisations en synthèse, notamment pour la préparation de colorants azoïques par couplage azoïque. La diazotation est également une méthode standard pour la détermination de la teneur en amines aromatiques primaires.

La synthèse des sels d'aryldiazonium s'effectue à des températures inférieures à 5 °C, car ils sont hautement réactifs et se décomposeraient rapidement à des températures plus élevées. La réaction est donc poursuivie *in situ*, c'est-à-dire sans isolement des intermédiaires. Les chlorures d'aryldiazonium sont hautement explosifs à l'état solide et sec.

Ci-dessous une liste de réactions que peuvent subir les sels d'aryldiazonium :

- Décomposition thermique en phénol
- Couplage azoïque
- Réduction en composé aromatique (dédiazotation)
- Réaction de Balz-Schiemann (conversion en fluorure d'aryle)
- Réaction de Sandmeyer (conversion en cyanure d'aryle ou halogénure d'aryle)
- Réduction en arylhydrazine
- Réaction de Gomberg-Bachmann (en)

Références Bibliographiques :

- [1] : « Knoevenagel Diazotization Method », *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, p :16271630, **2010**.
- [2] : P. Griess, *Liebigs. Ann. Chem*, 106, 123-125, **1858**.
- [3] : P. GRIESS; *Liebigs Ann. Chem.*; 120; 125; **1861**.
- [4] : (a) D.T. Flood, *Org. Synth*, 2, 295-298, **1943**. (b) G. Schiemann, W. Winkel Müller, W. *Org. Synth*, 2, 299-302, **1943**.
- [5] : (a) M.P. Doyle, W. Bryker, *Org. Chem*, 44, 1572-1574, **1979**. (b) M.P. Doyle, W. Wierenga, M.A. Zaleta, *J. Org. Chem.*, 37, 1597-1601, **1972**. (c) J.M. Tedder, *Tetrahedron*, 1, 270-271, **1957**.
- [6] : (a) S. Bhattacharya, S. Majee, R. Mukherjee, S. Sengupta, *Synth. Commun.*, 25, 651-657; **1995**. (b) S. Sengupta, S.K. Sadhukhan, *Org. Synth*, 10, 263-266, **2004**.
- [7] : (a) S. Patai, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Ed. Wiley: New York, **1978**. (b) J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev*, 34, 429-439, **2005**. (c) S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouchi, C. Mageney, M.M. Chehimi, *Chem. Soc. Rev*, 40, 4143-4166 **2011**. (d) M.R. Heinrich, A. Wetzels, M. Kirschstein, *Org. Lett.*, 9, 19, 3833-3835, **2007**.
- [8] : M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », P.U.F, p.57-58, **1976**.
- [9] : R.N. TIWARI; M.M. KODAPE ; D. NANDKISHOR ; A. GAWHALE ; A. ASHIWANI ; WADURKAR. Vol.6; p : 11- 14; **2016**.
- [10] : M.A. BENAOUIDA; mémoire de magister Université Mentouri Constantine **2010**.
- [11] : D. OUKACHA; thèse de doctorat ; université Houari Boumediene ; ALGER ; **2010**.
- [12] : H. ZOLLINGER; *Interscience Publ*; New York; 3, 7, 9; **1961**.
- [13] : G. Champetier et H. Rabaté, « *Chimie Des Peintures Vernis Et Pigments* » Paris, ed Dunaud, tome II, p.456-476, **1955**.
- [14] : R. MILCENT « *CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions* » Les réactions de substitution. P.446, **2007**.

[15] : E.N. Abraham, « Dyes and their Intermediates », Ed., Edward Arnold, p : 79-87 et, P : 99-107; **1976**.

[16]: (a) R. J. Lindsay, S. D. Barton, W. D. Ollis, I. O. Sutherland In Comprehensive Organic Chemistry Pergamon Press: Oxford, Vol. 2, p:154; **1979**.

(b) H. Zollinger, Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds; John Wiley & Sons: New York, **1994**.

(c) S. Patai, The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups; Ed. ; Wiley: New York, **1978**.

[17] : (a) B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P.W.G. Smith, A. R. Tatchell, Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed. ; Revised Eds. ; Longman: Singapore, **1989**.

(b) G. Balz, G. Ber. Schiemann, 1186, p : 60, **1927**.

(c) M. F. W. Dunker, E. B. Starkey, G. L. J. Jenkins, Am. Chem. Soc. 2308, p : 58, **1936**.

(d) A. Roe, Org. React, 5, p : 193, **1949**.

(e) M. P. Doyle, W. J. J. Bryker, S. Sengupta, Org. Chem., 44, 1572, **1979**.

(f); S. K. Sadhukhan, Org. Synth., 10, 263, **2004**.

[18] : (a) A. Maresca, F. Carta, D. Vullo, A. Scozzafava, C.T. Supuran, Bioorg. Med. Chem. Lett, 19, 4929, **2009**.

(b) B. Haag, Z. Peng, P. Knochel, Org. Lett, 11, 4270, **2009**.

(c) A. M. Lord, M. F. Mahon, M. D. Lloyd, M. D. J. Threadgill, Med. Chem, 52, 868, **2009**.

(d) Z. Zhu, Q. Li, Q. Zeng, Z. Li, Z. Li, J. Qin, C. Ye, Dyes Pigments, 78, 199, **2008**.

(e) O. Güzel, A. Innocenti, A. Scozzafava, A. Salman, S. Parkkila, M. Hilvo, C. Supuran, T. Bioorg. Med. Chem, 16, 9113, **2008**.

f) C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. J. Podvorica, Am. Chem. Soc., 130, 8576, **2008**.

[19] : S SENGUPTA.; S. K SADHUKHAN; Org. Synth.; 10; 263; **2004**.

[20] : M. P. Doyle, J. R. Bosch, P. G. J. Seites, Org. Chem., 43, 4120, **1978**.

- [21]. K.KIKUKAWA ; M .NARITOMI; G. X.He ; F.WADA; T. J MATSUDA; Org. Chem; 299; 50; **1985**.
- [22] : R. Weiß, K. G. Wagner; M.Hertel, Chem. Ber., 117, 1965,**1984**.
- [23] : J. Turcan, Soc.Bull. Fr.Chim , 2, 627,**1935**.
- [24] : (a) R. M. J. Scribner, Org. Chem., 89, 3429, **1964**.
- (b) M. P. Doyle, M. A. Zaleta, W. J. Wierenga, Org. Chem., 37, 1597,**1972**.
- (c) M. P. Doyle, M. A. Zaleta, J. E. DeBoer, W. J. Wierenga Org. Chem. 1973, 38, **1663**.
- [25] : O. Fischer, Hepp, E. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 19, 2991 ;**1887**.
- [26] : R. Meldola, J. V. Eyre, J. Chem. Soc, 79, 1076,**1901**.
- [27] : R. L. Atkins, W. S. Wilson, J. Org. Chem, 51, 2572,**1986**.
- [28] : T. Tezuka, S.Ando, Chem. Lett, 14, 1621, **1985**.
- [29]: M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », P.U.F, pp.64-66, **1976**.
- [30]: Ullmann's, « Encyclopedia of Industrial Chemistry », Vol.A3, completely rev Ed, pp. 256-261, **1996**.
- [31]: C.G. Swain, J.E. Sheats and K.G. Herbison, J. Am. Chem. Soc, 97, 783 ,**1975**.
- [32]: E.N. Abrahart, «Dyes and their Intermediates », Ed., Edward Arnold, pp. 79-87 et, pp. 99-107,**1976**.
- [33] : J. L. Hartwell, L. F. Fieser Org. Syn., coll. Vol. 2, 145,**1943**.
- [34] : A. J. Sisti, Org. Synth., coll. Vol. 5, 46,**1973**.
- [35] : G. Rembarz, B. J. Ernst, Prakt. Chem, 7, 309,**1967**.
- [36] : Z. J.Allan, J. Podstata, Collect. Czech. Chem. Commun, 25, 1324,**1960**.
- [37] : L. Gattermann, R. G. Ebert, Ber. Dtsch. Chem. Ges, 49, 2117,**1916**.
- [38] : K. Clusius, H. Craubner, Helv. Chim. Acta, 38, 1060,**1955**.
- [39] : G. D. Mendenhall, P. A. S .Smith,Org. Syn 5, 829, coll. Vol. 46, 85,**1973**.

- [40] : E. Suckfiill, H. Haubrich *Angew. Chem.*, 70, 238, **1958**.
- [41] : (a) L. Horner, H. Stohr, *Chem. Ber*, 86, 1066, **1953**. (b) L. Horner, H. Hoffmann, *Angew. Chem*, 68, 473, **1956**.
- [42] : L. Horner, H. Hoffmann, *Chem. Ber*, 91, 45, **1958**.
- [43] : (a) O. Dimroth, M. Hartmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 41, 4012, **1908**.
- (b) T. Kauffmann, H. O. Friestad, H. Henkler, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 65, 634, **1960**.
- [44] : R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem. Int. Ed*, 7, 509, **1984**.
- [45] : J. H. Davies, P. J. Kirby, *Chem. Soc. C*, 321, **1967**.
- [46] : G. H. Coleman, W. F. Talbot, *Org. Syn. Coll. Vol.*, 2, 592, **1943**.
- [47] : (a) F. C. Whitmore; A. M. Marvel, *G. Org. Synth. Coll. Vol.*, 1, 133, **1941**. (b) C. S. ; A. E. Broderick, *Org. Synth. Coll. Vol.*, 1, 136, **1941**. (c) Marvel, C. S. ; S. V. Puntambeker, *Org. Synth. Coll. Vol*, 1, 135, **1941**. (d) W. E. Bachmann and S. Kushner *Org. Syn. Coll. Vol*, 3, **1955**. (e) S. J. Garden, J. C. Torres, A. A. Ferreira, R.B. Silva, A.C. Pinto, *Tetrahedron Lett*, 38, 1501, **1997**. (f) M. Lormann, S. Dahmen, Bräse, S. *Tetrahedron Lett.*, 41, 3813, **2000**
- [48] : (a) M. D. Threadgill, A. P. Gledhill, *J. Chem. Soc. Perkin Tran.*, 1, 873, **1986**. (b) M. Bloch, H. Musso, U. I. Zahorsky, *Angew. Chem.*, 8, 370, **1969**.
- [49] : F. W. Wassmundt, W. F. Kiesman, *J. Org. Chem*, 62, 8204, **1997**.
- [50] : T. Sandmeyer, *Dtsch. Chem. Ges.*, 17, 1633, **1884**.
- [51] : T. Sandmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, 17, 2650, **1884**.
- [52] : J. S. Yang, J. L. Yan, Y. X. Jin, W. T. Sun, M. Yang, *C. Org. Lett*, 11, 1429, **2009**.
- [53] : F. Faigl, A. Thurner, B. Molnar; G. Simig, B. Volk, *Org. Process Res. Dev*, 14, 617, **2010**.
- [54] : I. P. Beletskaya, A. S. Sigeev, A. S. Peregudov, P. V. Petrovskii, *Synthesis*, 2534, **2007**.
- [55] : (a) H. R. Tsou, X. Liu, G. Birnberg, J. Kaplan, M. Otteng, T. Tran, K. Kutterer, Z. Tang, R. Suayan, A. Zask, M. Ravi, A. Bretz, M. Grillo, J. P. McGinnis, S. K. Rabindran, S. Ayrall-Kaloustian, T. S. J. Med. Mansour, *Chem*, p : 52, 2289, **2009**. (b) P. Pierrat, S. Vanderheiden, T.

Muller, S.Braese, Chem. Commun., 13, 1748,2009. (c) G. Mao, A.Orita, D. Matsuo, T. Hirate, T.Iwanaga, S.Toyota, J.Otera, Tetrahedron Lett, 50, 2860,2009. (d) A. Zarei, A. R. Hajipour, L. Khazdooz, Synthesis, 941,2009. (e) Mueri, Marcel; Schuermann, C. Klaus; De Cola, Luisa; Mayor, Marcel. Eur. J. Org. Chem, 15, 2562, 2009.

[56] : I. P. Beletskaya, A.S.Sigeev, A.S. Peregudov, P. V. Petrovskii, Mendeleev Commun, p : 16, 250,2006.

[57] : A. Hubbard, T. Okazaki, K. K. Laali, J. Org. Chem, p :73 , 316 ,2008.

[58] : H. Meerwein, E. Buchner, K.VanEmster, J. Prakt. Chem, 152, 237,1939.

[59] :M.Gomberg, W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc, 42, 2339,1924.

[60] : R. Mohlau, R. Berger, Chem. Ber, 26, 1196,1896.

[61] : (a) I. D. J. Richard, S. T. Jay, R.Henry, J. Org. Chem, 49, 5243,1984. (b) P.C. Michael, I.Noguchi, K. T. Buck, J. Org. Chem, 38, 2394,1973. (c) F. W. Wassmundt, W. F. Kiesman, J. Org. Chem, 60, 196,1995. (d) J. L. Neumeyer, K. H. Oh, K. K.Weinhardt, B. R. Neustadt, J. Org. Chem, 34, 3786,1969.

[62] :R.Pschorr, Ber. Dtsch. Chem. Ges, 29, 496,1896.

[63] : (a) P. M. Tadross, S.C. Virgil, B. M. Stoltz, Org. Lett, 12, 1612,2010. (b) P. H. Y. Cheong, R.S. Paton, S. M. Bronner, G. Y. J. Im, N. K. Garg, K.N.Houk, J. Am. Chem. Soc, 132, 1267,2010. (c) R. Webster, M. Lautens, Org. Lett, , 11, 4688 ,2009.

[64] : (a) L.Friedman, F.M. Logull, J. Am. Chem. Soc, 85, 1549,1963. (b) J. Org. Chem. 1969, 34, 3089. (c) F.M. Logull, A. H. Seitz, L.Friedman, Org. Synth, 48, 12,1968.

[65] : (a) M.Xue, C.Chen, F. Org. Lett, 11, 5294,2009. (b) K.Sato, Menggenbateer; T. Kubota, N. Asao, Tetrahedron, 64, 787,2007. (c) Y. Y. Yang, W. G.Shou, Y.G. Wang, Tetrahedron Lett., 48, 8163,2007. (d) C.Fowelin, B. Schuepbach, A. Terfort, Eur. J. Org. Chem, 6, 1013,2007. (e) X. X. Peng, H. Y. Lu, T. Han, C. Chen, F. Org. Lett , 9, 895,2007. (f) W. G. Shou, Y. Y. Yang, Y. G.Wang, J. Org. Chem, 71, 9241,2006. (g) M. M. Real, J. P. Sestelo, L. A. Sarandeses, Tetrahedron Lett, 43, 9111,2002.

[66] : R. Yamashita, K .Kikukawa, F. Wada, T.Matsuda, J. Organomet. Chem, 201, 463, 1980.

- [67] : (a) F. A. Siqueira, J. G. Taylor, C. R. Correia, D. Tetrahedron Lett, 51, 2102, **2010**. (b) A. V. Moro, F. S. P. Cardoso, C. R. Correia, D. Org. Lett, 11, 3642, **2009**. (c) F. X. Felpin, O. Ibarguren, L. Nassar-Hardy, E. Fouquet, J. Org. Chem, 74, 1349, **2009**. (d) T. Konno, S. Yamada, A. Tani, M. Nishida, T. Miyabe, T. Ishihara, J. Fluorine Chem, 130, 913, **2009**. (e) O. Ibarguren, C. Zakri, E. Fouquet, F. Felpin, X. Tetrahedron Lett, 50, 5071, **2009**. (f) A. V. Moro; F. S. P. Cardoso, C. R. Correia D. Tetrahedron Lett, 49, 5668, **2008**.
- [68] : W. S. Yeap, S. Chen, K. Loh, P. Langmuir, 25, 185, **2009**. M. B. Andrus, Y. Ma, Y. Zang, C. Song, Tetrahedron Lett, 43, 9137, **2002**. Y. Qin, W. Wei, M. Luo, Synlett, 15, 2410, **2007**.
- [69] : K. Kikukawa, H. Umekawa, T. Matsuda, J. Organometallic Chem, 311, 44, **1986**.
- [70] : K. Kikukawa, K. Kono, K. Nagira, F. Wada, T. Matsuda, J. Org. Chem, 46, 4413, **1981**.
- [71] : a) S. Cacchi, G. Fabrizi, A. Goggiamani, Persiani, D. Org. Lett, 10, 1597, **2008**. b) M. K. Robinson, V. S. Kochurina, J. Hanna, M. Tetrahedron Lett, 48, 7687, **2007**.
- [72] : a) R. N. Icke, C. E. Redemann, B. B. Wisegarver, G. Alles, A. Org. Synth. Coll. Vol, 3, 564, **1955**. b) K. Dimroth, A. Berndt, H. Perst, C. Reichardt, Org. Synth. Coll. Vol, 5, 1130, **1973**.
- [73] : L. Benati, P. C. Montecchi, J. Org. Chem, 42, 2025, **1977**.
- [74] : T. Cohen, Jr. Dietz, A. G. ; J. R. Miser, J. Org. Chem, 42, 2053, **1977**.
- [75] : (a) G. Colombano, C. Travelli, U. Galli, A. Caldarelli, M. G. Chini, P. L. Canonico, G. Sorba, G. Bifulco, G. C. Tron, A. A. Genazzani, J. Med. Chem, 53, 616, **2010**. (b) J. H. Shah, G. E. Agoston, L. Suwandi, K. Hunsucker, V. Pribluda, X. H. Zhan, G. M. Swartz, T. M. La Vallee, A. M. Treston, Bioor. Med. Chem, 17, 7344, **2009**. (c) G. V. Latyshev, M. S. Baranov, A. V. Kazantsev, A. D. Averin, N. V. Lukashev, I. P. Beletskaya, Synthesis, 15, 2605, **2009**. (d) Mohapatra, K. Debendra; Maity, K. Pradip ; M. Shabab, M. I. Khan, Bioor. Med. Chem. Lett, 19, 5241, **2009**. (e) N. T. Pokhodylo, V. S. Matiychuk, M. D. Obushak, Synthesis, 14, 2321, **2009**. (f) L. S. Campbell-Verduyn, L. Mirfeizi, R. A. Dierckx, P. H. Elsinga, B. L. Feringa, Chem. Com, 16, 2139, **2009**. (g) E. L. Myers, R. T. Raines, Angewandte, 48, 2359, **2009**. (h) J. W. Lee, H. J. Kim, S. C. Han, J. H. Kim, S. H. Jin, J. Nanosci. Nanotech, 8, 4635, **2008**. (i) Sun, Ke; Sachwani, Rachna; Richert, J. Kathleen ; Driver, Tom G. Org. Lett, 11, 3598, **2009**.

[76] : (a) G. D. Mendenhall, P. A. Smith, S. Org. Synth. Coll. Vol, 5, 829,**1973**. (b) P.A.S. Smith, J. H Boyer, Org. Syn Coll. Vol, 4, 74,**1963**.

[77] :(a) K. Kikukawa, K. Maemura, Y. Kiseki, F. Wada, T. Matsuda, J. Org. Chem, 46, 4885-4888,**1981**. (b) K. Kikukawa, K. Nagira, F. Wada, T. Matsuda, Tetrahedron, , 37, 31-36,**1981**.

CHAPITRE III



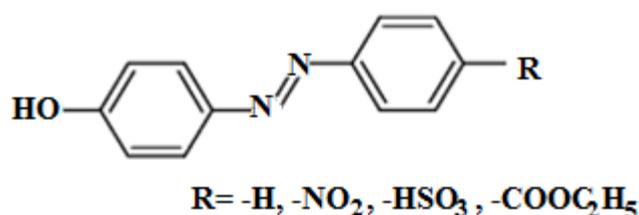
***Synthèse des monomères
acrylazophénols***

1-Synthèse des composés azoïques :

La préparation de ces colorants est réalisée en deux étapes :

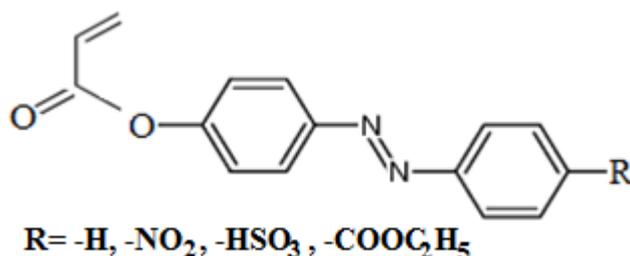
1-1-Synthèse des azophénols(par réaction de diazotation suivie d'une substitution électrophile avec le phénol) :

Nous essayons de préparés une série des monomères de la famille azophénols par réaction de diazotation pour préparer le réactif principal qui est le cation diazonium, pour cela nous avons faire réagir les dérivés d'aniline avec les nitrates pour former le cation diazonium en plusieurs dérivés. Après isolation du cation diazonium en passe a la formation d'intermédiaire phénol azoïque par addition de phénol au cation diazonium isolé. Nous récupérant nos réactifs pour les introduire dans la deuxième étape.

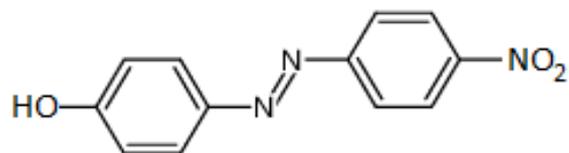


1-2-Synthèse des Acryloazophénols(réaction de substitution nucléophile du chlorure d'acryloyle) :

Dans cette étape nous avons réalisé une réaction de substitution nucléophile sur les dérivés phénol azoïque par action de chlorure d'acryloyle. Cette réaction nous à permis de synthétisé une série des acryloazophénols avec les substituants suivants : $R_1 = -H$, $R_2 = -NO_2$, $R_3 = -HSO_3$, $R_4 = -COOC_2H_5$.



1.1.a-Synthèse de l'azophénol 4-Hydroxy 4'-Nitro Azobenzène



Dans un ballon tricol équipé d'un thermomètre. On introduit 20g de 4-Nitroaniline (0.145mole) à une solution concentrée d'acide chlorhydrique HCl 40/60en eau. La solution est agitée et le ballon refroidi à l'aide d'un mélange glace sel de telle sorte que la température soit toujours inférieure à 10 °C. En général on travaille à une température avoisinante 0 °C. Une solution de NaNO₂ 10g (0.145 mole) dans 30 ml d'eau, est additionnée goutte à goutte durant environ une heure alors que la solution est maintenue à la température désirée par addition de glace. Après 2 heures de réaction, une solution de phénol 13.6g (0.145 mole) et de soude 28g (0.7 mole) dans l'eau (100 ml) est refroidie dans de la glace et délicatement ajoutée au sel de diazonium en agitant fortement la solution.

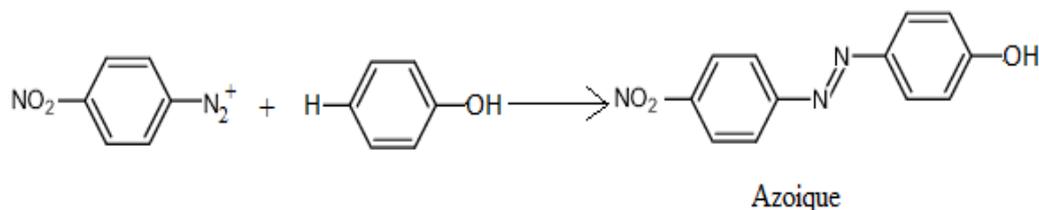
La solution résultante est ensuite acidifiée jusqu'à la neutralité avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le produit organique formé et filtré. Sécher, recristallisé par solubilisation dans l'éthanol et précipitation à froid.

Le rendement obtenu après purification et séchage est de 70 %

La dizotation est une réaction propre seulement aux amines primaires. Elle a lieu en présence d'un acide nitreux HNO₂ libéré « in situ » par action de HCl sur une solution de nitrite de sodium NaNO₂ (HNO₂, instable ne peut être préparé à l'avance et conservé). Le cation de diazonium est un hybride de deux formes mésomères :



Dans notre cas, l'amine utilisée est la nitroaniline et l'ion formé est un aryldiazonium. Ensuite le cation diazonium constitue le réactif électrophile dans une réaction de substitution sur le cycle Benzénique.



Spectre IR du 4-Hydroxy 4'-nitro azobenzène :

Après récupération, purification, séchage et calcul de rendement de notre produit de synthèse on le porte à une analyse par spectroscopie Infrarouge. Pour cela on prépare une pastille d'un mélange de 5/100 en KBr. Le spectre de ce produit est enregistré sur la **Fig.1-** ou les principales bandes des fonctions organiques sont enregistrées sur les valeurs suivantes :

$$V_{\text{OH}} > 3100 \text{ cm}^{-1}.$$

$$V_{\text{C-H (arom)}} : 3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}.$$

$$V_{\text{N=N (azo)}} : 1586 \text{ cm}^{-1}.$$

$$V_{\text{CH=CH (arom)}} : 1600 \text{ et } 1498 \text{ cm}^{-1}.$$

$$V_{\text{NO}_2 \text{ (conj)}} : 1384 \text{ cm}^{-1}.$$

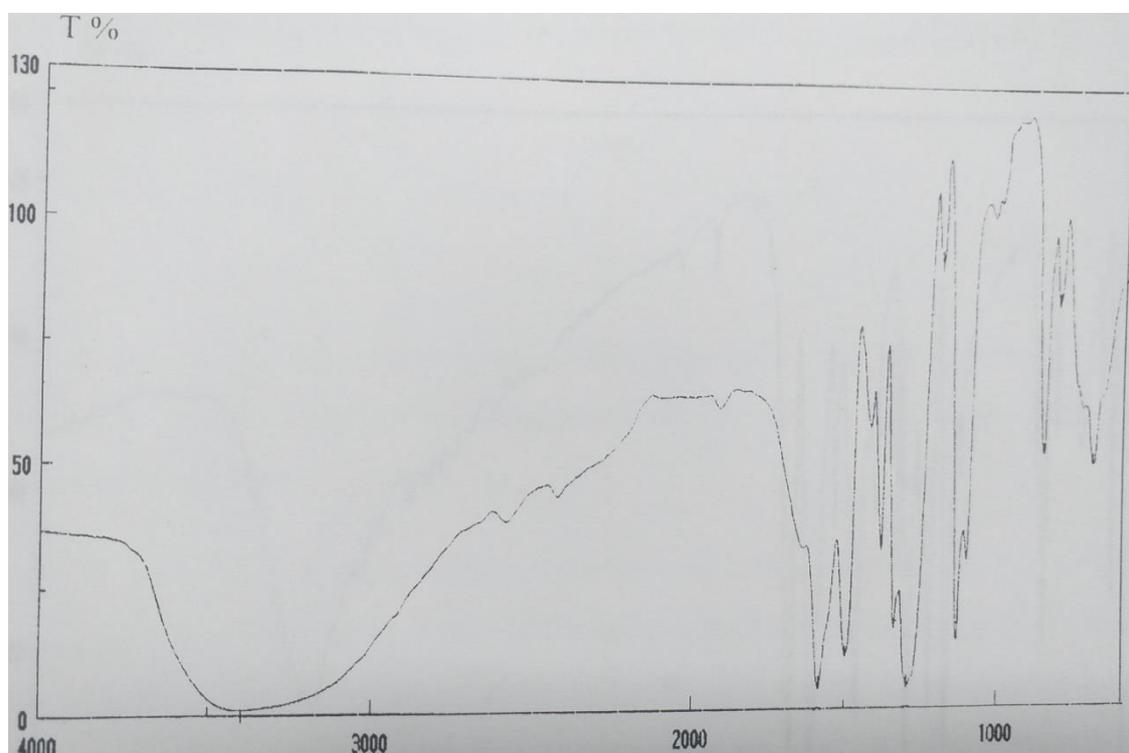
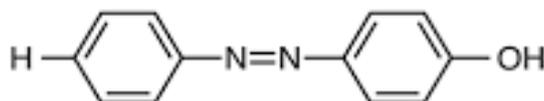


Fig.1- Spectre IR (FTIR) du 4-Hydroxy 4'-Nitro azobenzène (KBr).

1.1.b- Synthèse de l'Azophénol 4-Hydroxy Azobenzène :

On suit le même mode opératoire que celui du 4-Hydroxy 4'-Nitro Azobenzène. (Dans ce cas la nitroaniline est remplacée par l'aniline). Après synthèse nous avons récupérés un solide jaune-marron pour un rendement de 63%.

Spectre IR du 4-Hydroxy Azobenzène :

La caractérisation par spectroscopie Infra-rouge de la molécule 4-Hydroxy Azobenzène sur une pastille de KBr a permet de marquer les intensités du principales fonctions organiques de cette molécule sur le spectre suivant et qui sont notés :

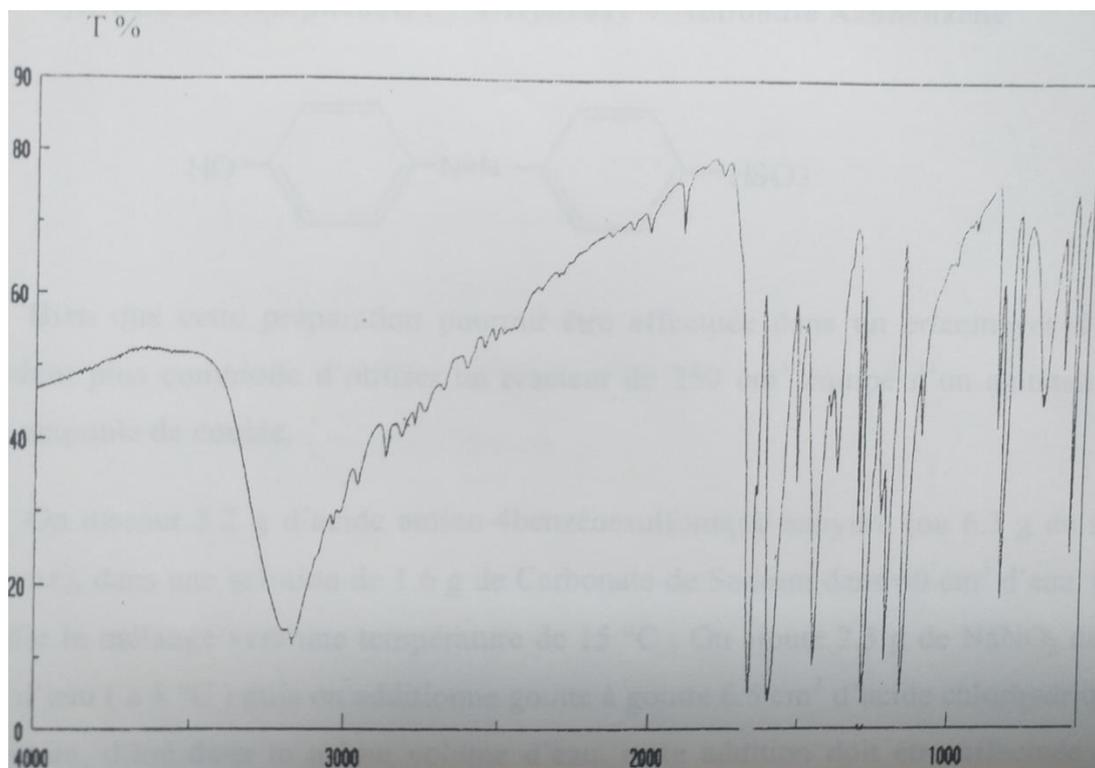


Fig.2- Spectre IR (FTIR) du 4-Hydroxy Azobenzène (KBr)

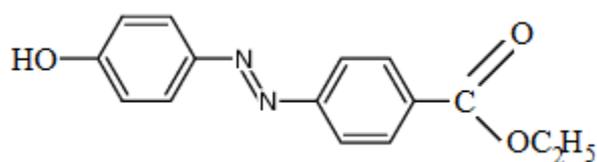
ν_{OH} (bande large) : 3100 - 3400 cm^{-1} .

$\nu_{\text{C-H}}$ (arom) : 3000 – 3100 cm^{-1} .

$\nu_{\text{N=N}}$ (azo) : 1599 cm^{-1} .

$\nu_{\text{CH=CH}}$ (arom) : 1600 et 1518 cm^{-1} .

1.1.c- Synthèse de l'azophénols 4-Ethanoate 4'-hydroxy Azobenzène :



Le mode opératoire est le même que celui utilisé précédemment. On utilise éthanoate d'aniline comme réactif de départ au lieu de l'aniline liquide. Après purification de produit de synthèse nous avons récupéré un solide jaunâtre de rendement important allons jusqu'au les 73%.

Le spectre Infrarouge de cette molécule est enregistré sur un appareil de spectroscopie Infrarouge Perkin-Elmer (Spectrum 100 FT-IR). Les bandes principales des fonctions organiques sont marquées respectivement sur :

ν_{OH} (bande large) : 3200 cm^{-1} .

$\nu_{\text{C-H}}$ (arom) : 2935 – 3100 cm^{-1} .

$\nu_{\text{N=N}}$ (azo) : 1598 cm^{-1} .

$\nu_{\text{CH=CH}}$ (arom) : 1602 et 1480 cm^{-1} .

$\nu_{\text{C-O-C}}$ (ester) : 1205 et 1310 cm^{-1} ..

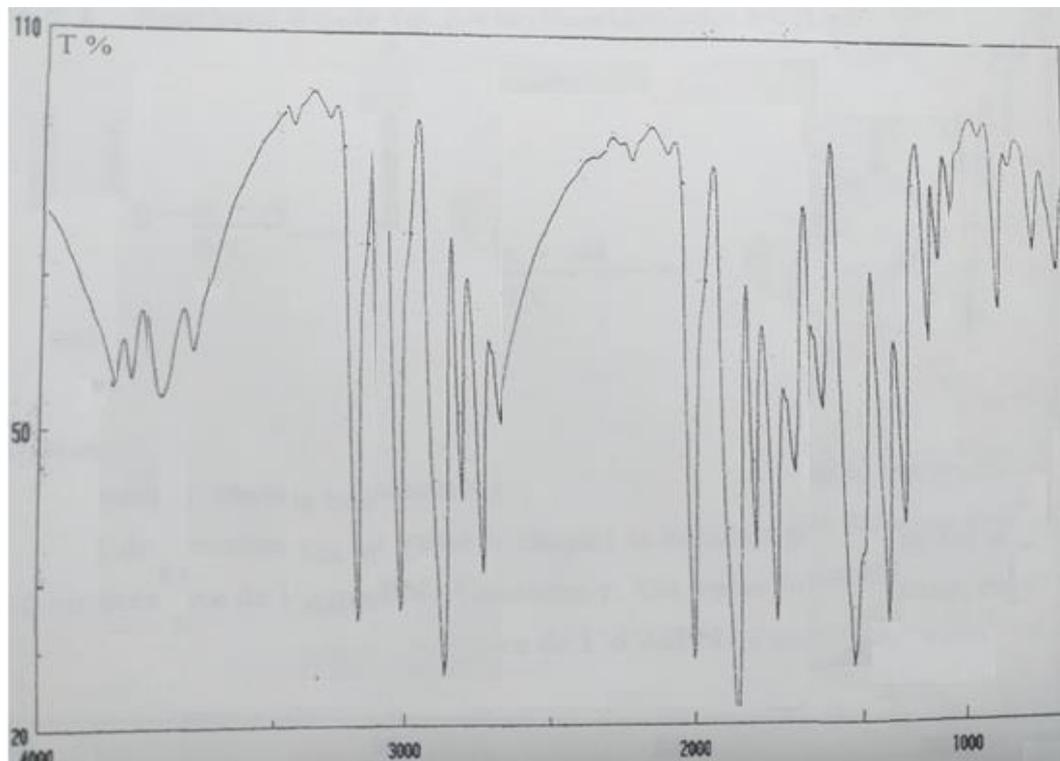
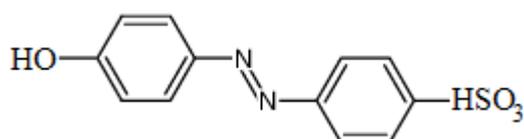


Fig.3-Spectre IR (FTIR) du 4-Ethanoate 4'-hydroxy Azobenzène en (KBr).

1.1.d-Synthèse de l'azophénol 4-Hydroxy 4'-sulfonate Azobenzène :



Bien que cette préparation pourrait être effectuée dans un erlenmeyer il est cependant plus commode d'utiliser un réacteur de 250 cm³ équipé d'un agitateur et d'une ampoule de coulée.

On dissout 5.2g d'acide amino-4-benzène sulfonique anhydre (ou 6.3g de son dihydrate), dans une solution de 1.6g de Carbonate de sodium dans 60 cm³ d'eau. On refroidit le mélange vers une température de 15 °C. On ajoute 2.3g de NaNO₂ dans 5 cm³ d'eau (à 5 °C) puis on additionne goutte à goutte 6.5cm³ d'acide chlorhydrique concentrée, dilué dans le même volume d'eau. Cette addition doit être effectuée en agitant et en veillant à ce que la température ne dépasse 5 °C.

On ajoute, en agitant vivement une solution de phénol 2.87g (soit 0.03 mole) dans 2 cm³ d'acide éthanoïque pur. Laisser reposer pendant 10 mn en ajoutant lentement, sous vive agitation, 25 cm³ de solution à 20% d'hydroxyde de sodium. En maintenant l'agitation, le mélange est chauffé jusqu'au voisinage de l'ébullition de façon à obtenir une dissolution complète des cristaux. En additionnant 10g de chlorure de sodium pour une dissolution totale. Le mélange réactionnel est laissé refroidi d'abord au contact de l'air ambiant, puis dans de la glace. Le produit est récupéré après une filtration et un lavage à l'eau glacée.

On obtient un rendement de 74%, la température de fusion du produit obtenu est (Tf=260 °C).

Spectre IR du 4-Hydroxy 4'-sulfonate Azobenzène :

L'analyse par spectroscopie Infrarouge nous a permis d'enregistrer les intensités des principales fonctions pour la molécule de 4-Hydroxy 4'-sulfonate Azobenzène

$$V_{\text{C-H (arom)}} : 3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}.$$

$$V_{\text{N=N (azo)}} : 1589 \text{ cm}^{-1}.$$

$$V_{\text{CH=CH (arom)}} : 1600 \text{ et } 1491 \text{ cm}^{-1}.$$

$$V_{\text{SO}_3\text{H (conj)}} : 1201 \text{ cm}^{-1}.$$

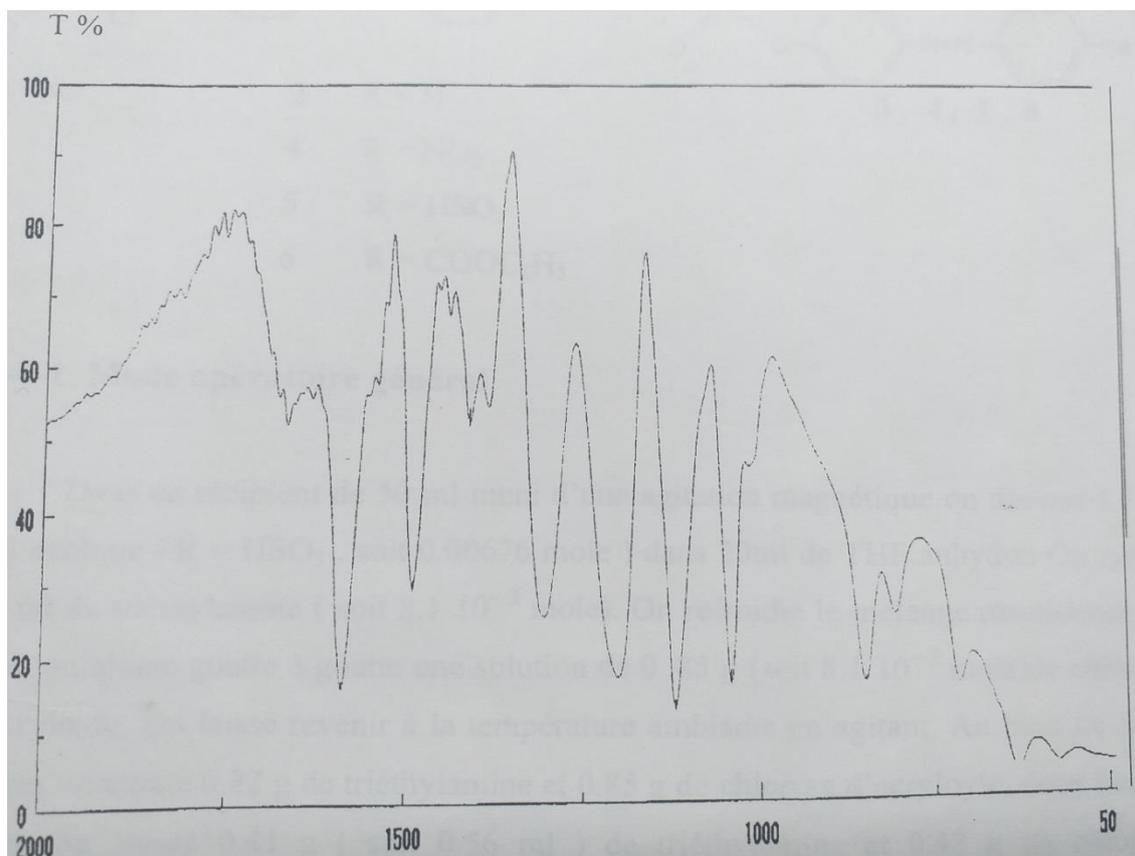
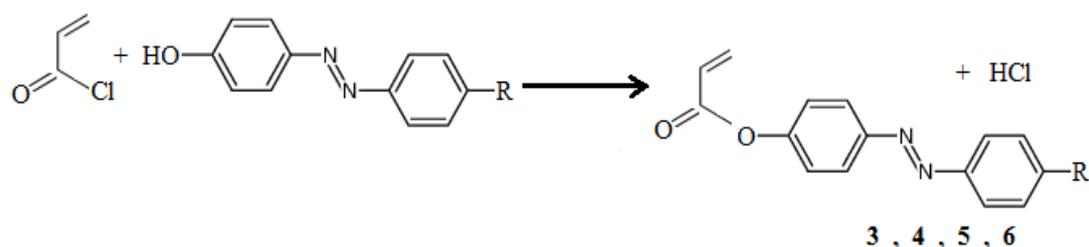


Fig.4-Spectre IR (FTIR) du 4-Hydroxy 4'-sulfonate Azobenzène (KBr).

1.2- Synthèse des colorants acryliques :

La synthèse de ces monomères s'obtient par fixation des azophénols précédent sur le chlorure d'acryloyle comme réactif principal. Cette réaction se réalise dans des conditions optimales vues le dégagement de l'odeur écœurante et émétique.

Schéma général :



5 :R=H

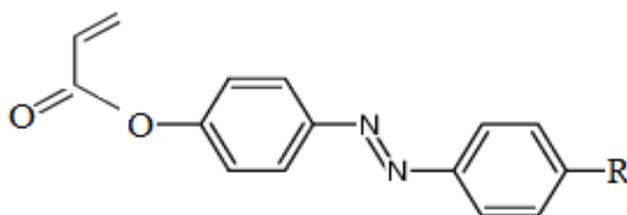
6 :R=NO₂7 :R=HSO₃8 :R=COOC₂H₅

3.1-Mode opératoire général :

Dans un récipient de 50 ml muni d'une agitation magnétique on dissout 1.87g de l'azoïque (R=HSO₃, soit 0.00676 mole) dans 20 ml de THF anhydre. On ajoute 1.1 ml de triéthylamine (soit 8.1 10⁻³ mole). On refroidit le mélange réactionnel à 5°C et on ajoute goutte à goutte une solution de 0.85g (soit 8.1 10⁻³ mole) de chlorure d'acryloyle. On laisse revenir à la température ambiante en agitant. Au bout de deux heures on ajoute 0.82g de triéthylamine et 0.85g de chlorure d'acryloyle, deux heures après, on ajoute 0.41g (soit 0.56ml) de triéthylamine et 0.42g de chlorure d'acryloyle. On continue d'agiter pendant 16 heures, on coule ensuite dans l'eau acidulée par HCl, l'ester précipite. On filtre, on lave le solide à l'eau puis à l'hexane. Le solide est dissout dans le chloroforme, puis recristallisé dans le cyclohexane.

Note : ce mode opératoire est valable pour tous les cas (R=H, NO₂, HSO₃ et COOC₂H₅).

3.2- Caractérisation des monomères colorants :



Après récupération et purification de nos produits de synthèse on les mettre dans une étuve a base température pour les mieux séchés, ensuite une prise d'essai de poids a été faite pour toute les molécules pour fixer leurs rendements. Des analyses par spectroscopie UV-Visible sur un appareil LAMBDA 365+ UV/Vis Spectromètre sont effectuées pour calculer l'approximation du maximum d'absorption λ en nm de nos composés. Les mesures des températures de fusion de nos solides de synthèse sont faites sur un appareil de Banc-Kofler. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température, sur laquelle on déplace nos échantillons les uns après les autres plusieurs fois pour prendre la moyenne des mesures réalisés. Plusieurs dilutions ont été faite pour chaque solution de nos composés dans l'intervalle de la concentration de 10^{-4} à 10^{-6} mol/l, ceci pour calculer le coefficient d'absorption moléculaire des monomère acryliques aux solvants organiques permis. Les valeurs de maximum d'absorption λ en nm et des coefficients d'extinction et d'absorption moléculaires tirés par la loi de Beer-Lambert sont énumérés dans le tableauxuivant :

R	H	NO₂	HSO₃	COOC₂H₅
Structure	C₁₅H₁₂N₂O₂	C₁₅H₁₁N₃O₄	C₁₅H₁₂N₂O₅S	C₁₈H₁₆N₂O₄
λ en nm	382	408	366	330
ϵ en L/mole.cm	19931.67	24673.31	28766.51	20516.92
Rendement en %	49.47	54.7	61.38	59.81
T f en °C	152	202	267	251

Les bandes caractéristiques en IR des principales fonctions organiques des différents monomères colorants acryliques sont calculés à partir de leurs spectres qui sont enregistrées après la préparation de leurs pastilles sur KBr anhydre sur un appareil d'Infrarouge Perkin-Elmer (Spectrum 100 FT-IR). :

R=H :azobenzoate de vinyle

$$V_{C-H} \text{ (arom)} : 3000 \text{ cm}^{-1}.$$

$$V_{C=O} \text{ (Acrylate)} : 1719 \text{ cm}^{-1}.$$

$\nu_{\text{N=N}}$ (azo) : 1600 cm^{-1} .

$\nu_{\text{CH=CH}}$ (arom) : 1546 et 1492 cm^{-1} .

$\nu_{\text{C=O}}$ (ester) : 1172 cm^{-1} .

$\nu_{\text{CH=CH}}$ (vinyl) : 999 et 892 cm^{-1} .

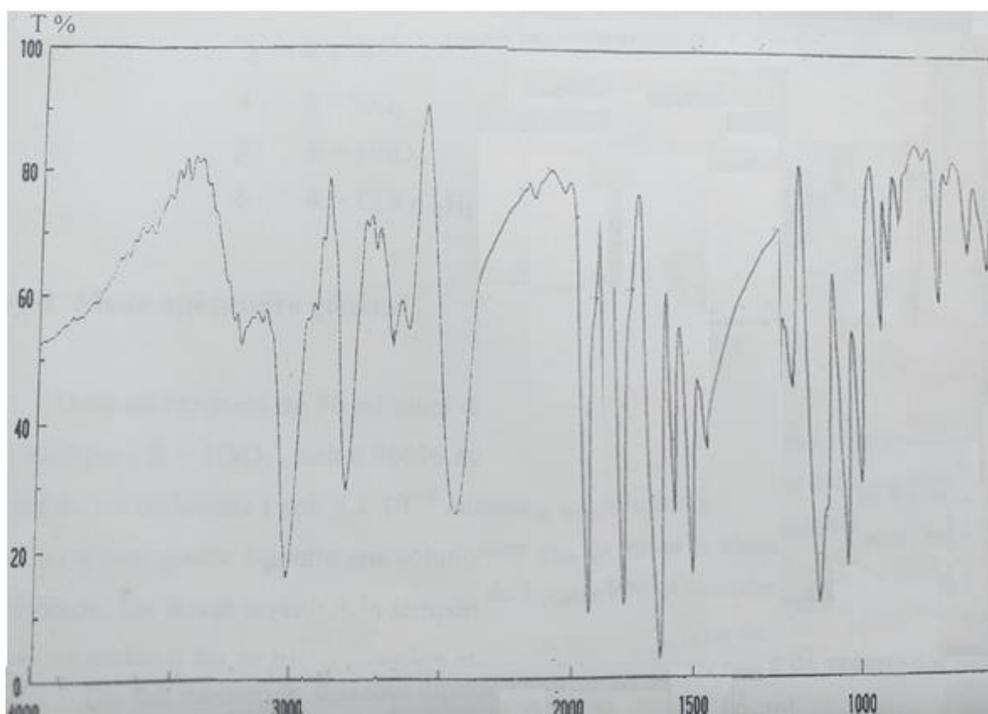


Fig.5- Spectre IR (FTIR)du azobenzoate de vinyle (KBr).

R=HSO₃ :4-Sulfonate azobenzoate de vinyle :

$\nu_{\text{C-H}}$ (arom) : 3000 cm^{-1} .

$\nu_{\text{C=O}}$ (Acrylate) : 1741 cm^{-1} .

$\nu_{\text{N=N}}$ (azo) : 1597 cm^{-1} .

$\nu_{\text{CH=CH}}$ (arom) : 1600 et 1501 cm^{-1} .

$\nu_{\text{C=O}}$ (ester) : 1187 cm^{-1} .

$\nu_{\text{SO}_3\text{H}}$ (conj) : 1136 cm^{-1} .

$\nu_{\text{CH=CH}}$ (vinyl) : 990 et 846 cm^{-1} .



Fig.6- Spectre IR (FTIR)du 4-Sulfonate azobenzoate de vinyle (KBr).

R=COOC₂H₅ :4-Ethanoate 4'-azobenzoate de vinyle:

$$\nu_{\text{C-H (arom)}} : 3000 \text{ cm}^{-1}.$$

$$\nu_{\text{C=O (Acrylate)}} : 1721 \text{ cm}^{-1}.$$

$$\nu_{\text{N=N (azo)}} : 1578 \text{ cm}^{-1}.$$

$$\nu_{\text{CH=CH (arom)}} : 1600 \text{ et } 1509 \text{ cm}^{-1}.$$

$$\nu_{\text{C-O-C (ester) bande large}} : 1200 \text{ et } 1300 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH=CH(vinyl)}} : 976 \text{ et } 912 \text{ cm}^{-1}.$$

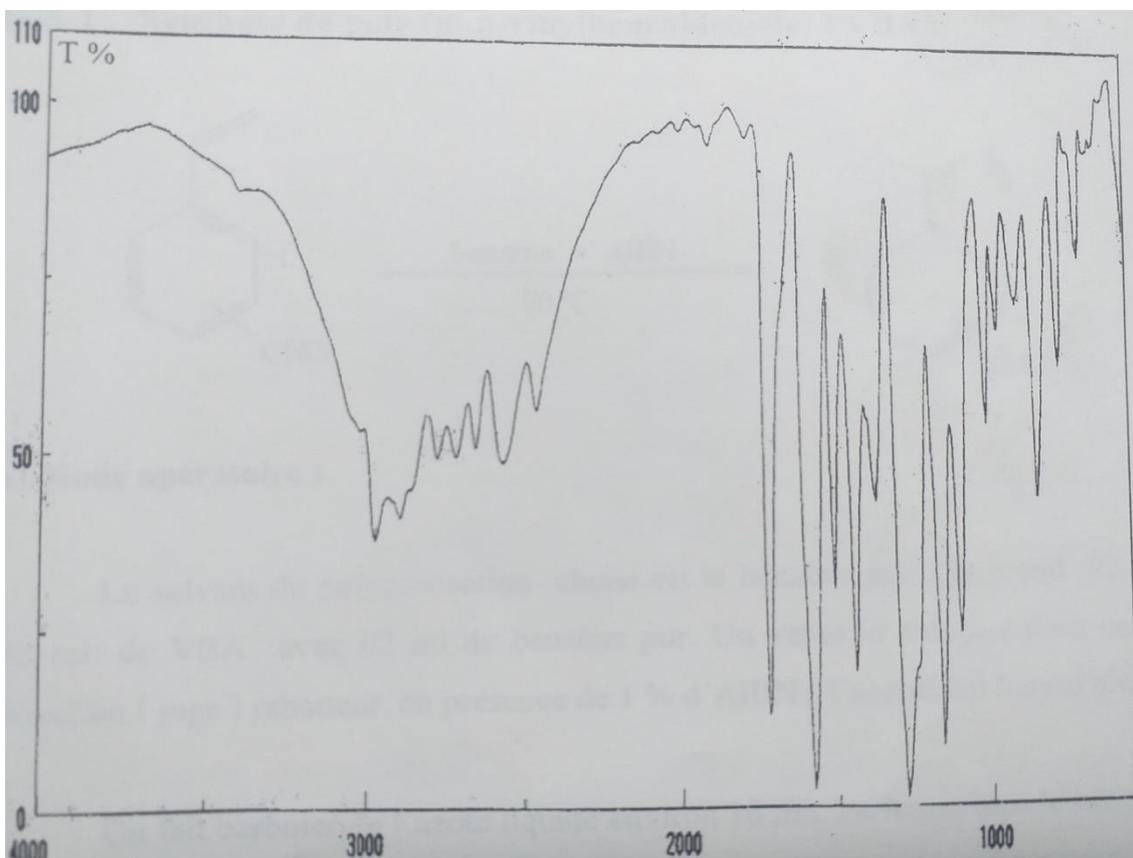


Fig.7- Spectre IR (FTIR) du 4-Ethanoate 4'-azobenzoate de vinyle (KBr).

Conclusion :

Le travail rapporté concerne la synthèse d'une série des colorants dérivés acryliques et leur identification. Pour mener à bien cette étude, Nous avons synthétisé tout d'abord l'intermédiaire du cation diazonium à froids par la synthèse de diazotation, ensuite nous avons synthétisés une série des intermédiaires diazoïques par une réaction d'addition sur phénol. Les quatre dérivées azophénols sont ensuite portés à une réaction de substitution sur le chlorure d'acryloyle pour formés les quatre colorants acryloazophénols.

Les différents composés de synthèse ont été synthétisés et séparés et purifiés par voie expérimentale. Les huit composées subites à des analyses spectrales pour obtenir leurs spectres d'IR, d'UV dans le but de déterminera ces formules développées et pour identifier quelques propriétés physico-chimiques. Mais on note pour la caractérisation de nos produits de synthèse,

que nous essayons de faire nos mieux pour identifier ces produits mais nous avons coincé par le peu de matériel et des appareil existant. Les analyses par spectroscopies d'IR et d'UV sont insuffisants pour la détermination des formules des composées synthétisées ; dans les conditions de manque d'appareillage ; il faut faire autre analyse et les suivre par des analyse chromatographique, rayons x et et Résonance Magnétique Nucléaire (RMN^1H , $RMN^{13}C$) pour ramener notre but que nous souhaitons.

Conclusion

Générale

Au cours de ce travail, deux familles des sels de diazonium ont été synthétisées par variation de groupement réactif. La première série représente des composés azophénols issus de la réaction des dérivés d'aniline sur le phénol passant par l'intermédiaire de cation de diazonium. Cette réaction s'effectue dans des conditions douces à une température froide près de 5°C pour éviter l'explosion des agents nitrates. La récupération des cations de diazonium selon les quatre dérivés (-H, -NO₂, -HSO₃, -COOC₂H₅) est faite dans des conditions expérimentales sensibles. Elle permet d'atteindre des rendements abordables et proches selon le cas de dérivé d'aniline utilisé.

La série des composés azophénols sont ensuite porté à une substitution avec le chlorure d'acryloyle. Cette réaction est extrêmement délicate vue l'odeur très affermissant de chlorure d'acryloyle, la synthèse des monomères acrylazophénols est réalisé sous la hotte à dégagement. Nous avons atteint des bons taux de productivités avec les quatre monomères.

Nous avons remarqué lors de la synthèse de ces produits que le taux d'avancement de ces réactions revient à la réactivité des composés utilisé, malgré que les quatre réactions soient sensiblement avancées. Mais le groupement de sulfate abouti un rapport agréable que le groupement hydrogène.

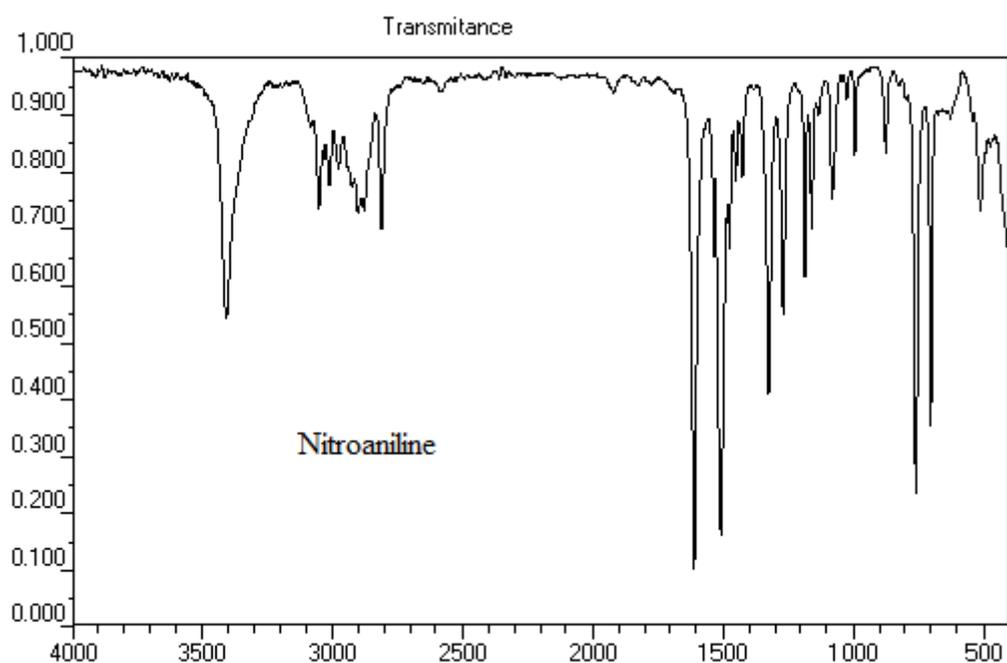
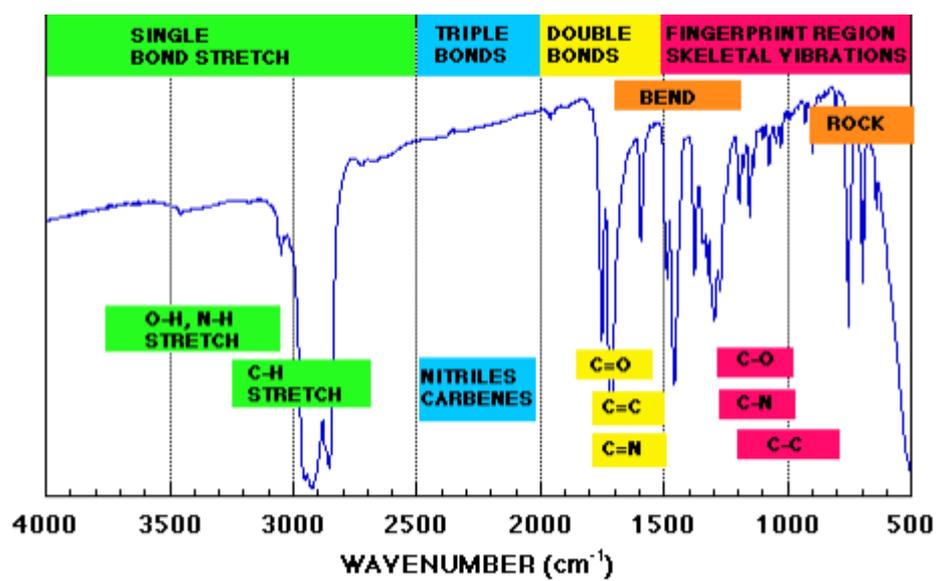
Après isolation, séchage et purification des produits de synthèse, plusieurs mesures ont était faite pour caractérisé ces produits en cite parmi ces mesures les points de fusion, la mesure de valeur de rendements et les tests de dissolutions dans les solvants organiques usuels.

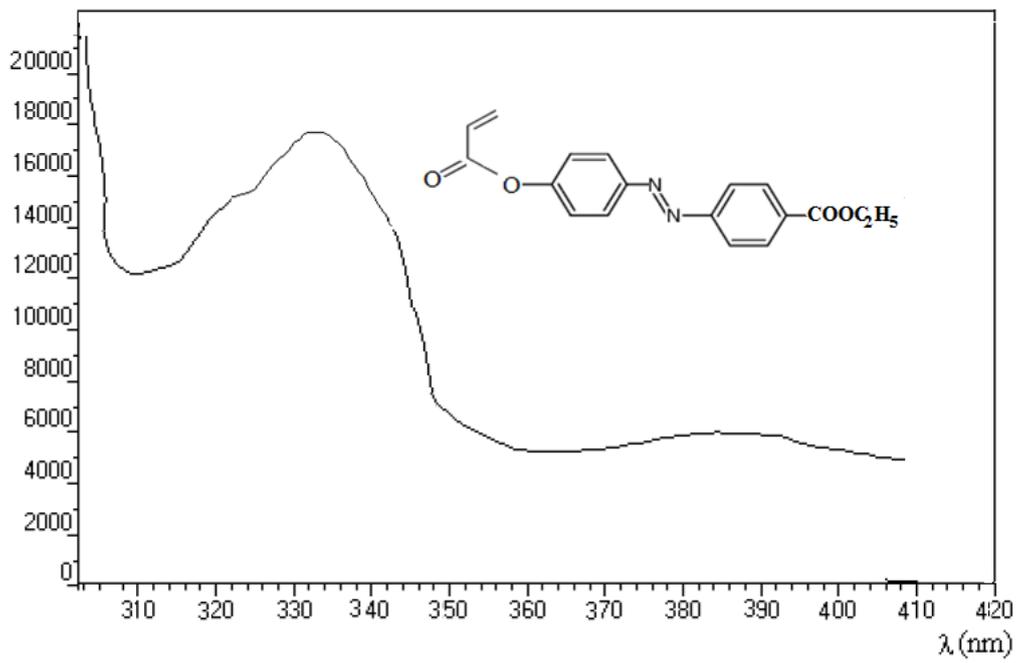
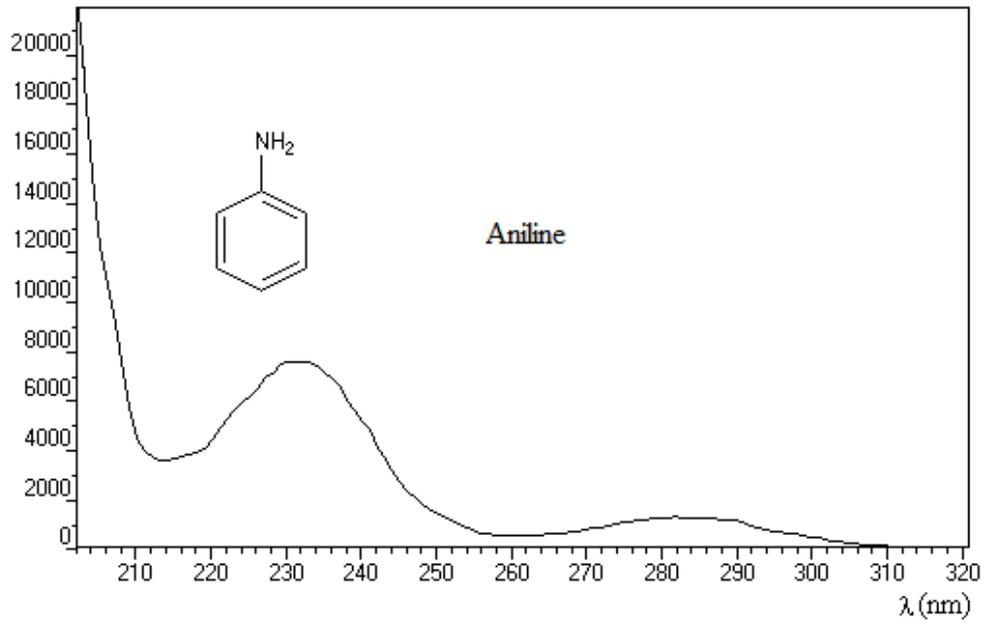
En suite ; Nous avons fait une caractérisation spectroscopique de ces produits par l'analyse Uv-Visible pour mesurer leurs maximums d'absorption et leurs coefficients d'extinction moléculaire. Une autre analyse est réalisée, c'est la spectroscopie Infrarouge. Elle permet de caractériser les principales intensités des fonctions organiques de nos matériaux de synthèse.

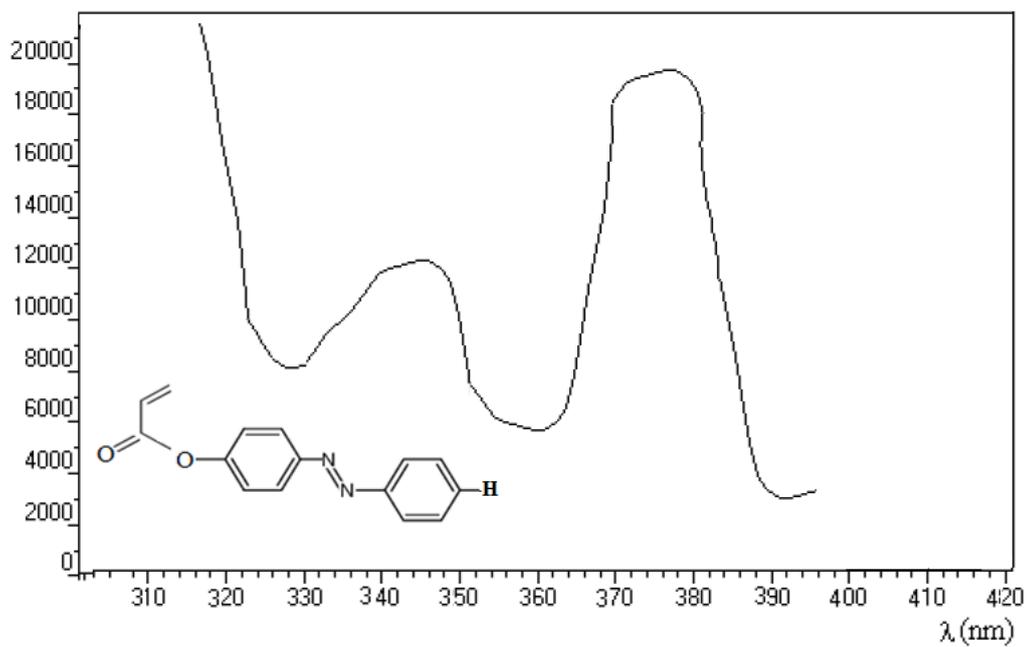
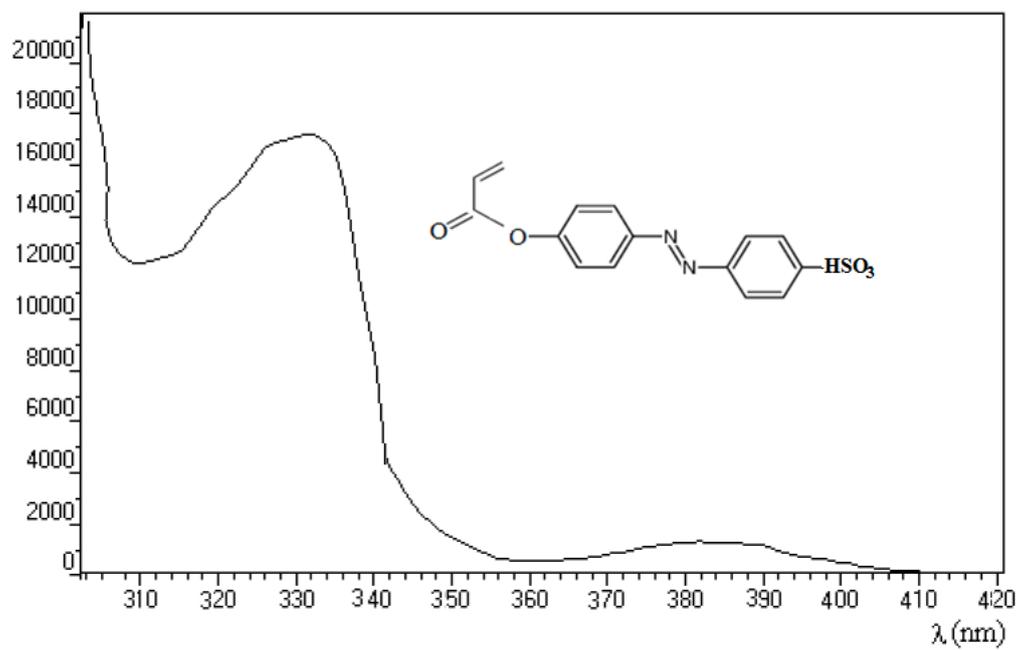
ANNEXES

Liaison	Nature	Nombre d'onde(cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F; large
C _{sp} -H	Valence	3300-3310	M
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F
N-H (amines+imines)	Valence	3100-3500	M
N-H (amides)	Valence	3100-3500	F
C _{sp2} -H	Valence	3000-3100	M
C _{sp2} -H aromatique	Valence	3030-3080	M
C _{sp3} -H	Valence	2800-3000	F
C _{sp2} -H aldéhyde	Valence	2750-2900	M
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m; large
C=C	Valence	2100-2250	F
C=N	Valence	2120-2160	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	M
C=C aromatique	Valence	1450-1600	variable;3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580 1325-1365	F; 2 bandes
C=N	Valence	1600-1680	F
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{sp3} -H	Déformation	1415-1470	F
C _{sp3} -H(CH ₃)	Déformation	1365-1385	F;2 bandes
P=O	Valence	1250_1310	F
C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	M
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C _{sp2} -H de-CH=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	950-1000 650-770	F m
C _{sp2} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 690-770	F ;2 bandes
C _{sp2} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-810 et 680-725 800-860	F F et m; 2 bandes F

C _{sp2} -H aromatique trisubstitué1,2,3 trisubstitué1,2,4 trisubstitué1,3,5	Déformation	770-800 et 685-720	F et m; 2 bandes
	Déformation	860-900 et 800-860	F et m; 2 bandes
	Déformation	810-865 et 675-730	F ; 2 bandes
C-Cl	Valence	700-800	F
C-Br	Valence	600-750	F
C-I	Valence	500-600	F







Synthèse et caractérisation des nouveaux colorants acrylazophénols dérivés d'aniline

Résumé :

L'objectif de ce travail consiste en la synthèse des composés azoïques, au moyen de la réaction de diazotation de l'acide nitreux sur les amines aromatiques primaire suivie d'une copulation diazoïque qui peut être considérée comme une substitution nucléophile du cation diazonium ArN_2^+ avec le chlorure d'acryloyl. Nous avons utilisé les méthodes de caractérisation IR et UV-Visible, pour confirmer la formation de ces produits. Les résultats obtenus nous a permis de suggérer des structures chimiques attendues.

Mots clés : diazotation, copulation, sel de diazonium, colorant azoïque.

Abstract:

This work consists in the synthesis of azo compounds, by means of the reaction of diazotization of nitrous acid on primary aromatic amines followed by a diazo coupling which can be considered as a nucleophilic substitution of the diazonium cation ArN_2^+ with acryloyl chloride. We used IR and UV-Visible characterization methods to confirm the formation of these products. The results obtained allowed us to suggest expected chemical structures.

Keywords: diazotization, coupling, diazonium salt, azo dye.

الملخص:

الهدف من هذا العمل في صنع مركبات الأزو ، عن طريق تفاعل ديازوتيزيشن لحمض النيتروز مع الأمينات العطرية الأولية متبوعاً باقتران ديازو و كلوريد أكريل الذي يمكن اعتباره بديلاً للنواة الكاتيون. استخدمنا طرق توصيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية لتأكيد تكوين هذه سمحت لنا النتائج التي تم الحصول عليها باقتراح الهياكل الكيميائية المتوقعة. المنتجات

الكلمات الدالة: ديازوتيزيشن , التجماع , ملح الديازونيوم , صبغة الأزو.