

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

*Université Mentouri Constantine
Faculté des Sciences
Département de Chimie*

N° d'ordre : 85/TE/2002

Série : 04/CH2/2002

THESE



Présentée pour l'Obtention du Diplôme de Doctorat d'Etat en Chimie

Option : CHIMIE ORGANIQUE

THEME :

***Caractérisation spectrométrique
d'azo-composés tinctoriaux et de systèmes
acylants potentiels .***

Abdelkader BOUCHOUL

Devant le Jury d'Examen :

Président : L. OUAHAB, Directeur de Recherche, Université de Rennes, (France).

Rapporteur : S.E. BOUAOUD, Professeur, Université Mentouri Constantine.

Examineurs :

P. PAILLOUS : Maître de Conférences, Université de Créteil, Paris (France).

B. MEKLATI : Professeur, Université USTHB , Alger.

N. BENALICHERIF : Maître de Conférences, Université Mentouri Constantine.

A. BELLATAR : Maître de Conférences, Université Mentouri Constantine.

Soutenu le 04 Mai 2002.

DEDICACES .

A mes parents

A ma femme

A mes chers enfants bien aimés

A mes beaux parents

A tous mes collègues

et amis.

Remerciements.

*Ce travail intitulé « Caractérisation spectrométrique d'azo-composés tinctoriaux et de systèmes acylants poentiels » a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques de l'Université Mentouri de Constantine sous la direction de Monsieur le **Professeur S.E. BOUAOUD**, Directeur de ce Laboratoire, avec la précieuse collaboration des Universités de Rennes et de Créteil (France).*

*Monsieur le Professeur **L.OUAHAB**, Directeur de Recherche au laboratoire LCSIM UMR 6511, CNRS, Rennes I (France) , me fait un grand honneur en acceptant de présider le Jury de cette Thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression sincère et permanente de mes vifs remerciements, ma profonde reconnaissance et l'expression distinguée de ma haute considération.*

*Le suivi permanent, sous la direction éclairée et fructueuse, de Monsieur le Professeur **S.E. BOUAOUD**, Directeur de Recherche à l'Université Mentouri de Constantine, a permis à ce travail de se concrétiser grâce aux précieux conseils toujours encourageants, à l'entière disponibilité et à la facilité de consultation qu'il a toujours prodiguée, qu'il veuille bien trouver ici l'expression profonde de mon estime considérable et de mes sincères remerciements pour avoir accepté de diriger ce travail et d'être le Rapporteur.*

*Ma profonde gratitude et ma reconnaissance la plus distinguée vont particulièrement à Monsieur le Professeur **B. MEKLATI** de l'Université des Sciences et Technologies (USTHB) d'Alger qui me fait un grand honneur d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression sincère de ma haute et respectueuse considération et de mes vifs remerciements.*

*Monsieur **P. PAILLOUS**, Maître de Conférences et Responsable du Service de Spectroscopie IR et UV-Visible du Laboratoire LISA de l'Université de Créteil (France), me fait un honneur particulier d'avoir accepté de juger et d'examiner cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression profonde de ma haute considération, de ma constante reconnaissance et de mes sincères remerciements.*

*Ma haute considération, ma profonde gratitude et mes remerciements les plus vifs et les plus distingués vont également à Monsieur **N. BENALICHERIF**, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, qui m'honore considérablement de sa présence au Jury en qualité d'Examineur.*

*Monsieur **A. BELLATAR**, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, me fait un grand honneur par sa précieuse présence au Jury comme Examineur. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes remerciements les plus profonds et les plus sincères.*

*Je ne saurai oublier d'exprimer cordialement à l'ensemble des collègues, des chercheurs du Laboratoire **LACMOM** et du Personnel du **Département de Chimie** de l'Université Mentouri de Constantine ma haute et sincère gratitude pour leur soutien moral et leur constante sympathie.*

SOMMAIRE.

PRESENTATION DU TRAVAIL	1
-------------------------------	---

Partie I . Etude analytique de quelques séries d'azo-composés à résidus donneurs-accepteurs chromogènes	2
--	----------

Chapitre I. GENERALITES SUR LES STRUCTURES MOLECULAIRES CHROMOGENES. AZO-COMPOSES	3
--	----------

I. INTRODUCTION	5
II. STRUCTURE MOLECULAIRE, LUMIERE ET COULEUR	5
III. CLASSIFICATION DES SUBSTANCES TINCTORIALES	9
1. Classification chimique	9
2. Classification tinctoriale	10
IV. PRESENTATION DES SUBSTANCES AZOÏQUES	12
1. Généralités	12
2. Méthodes de préparation	12
a) diazotation	12
b) Copulation diazoïque	14
4. Propriétés des composés azoïques	15
V. CONCLUSION	17
<i>Bibliographie.</i>	18

Chapitre II. CARACTERISATION SOLVATOCHROMIQUE DE L'EQUILIBRE AZO-HYDRAZONE DE DERIVES D'AZONAPHTOLS TINCTORIAUX	22
--	-----------

I. INTRODUCTION	23
II. SYNTHESE ET RESULTATS	24
III. PREPARATION DES SOLUTIONS POUR ANALYSE	26
1. Choix des solvants	26
2. Analyse UV-Visible	27
3. Calcul des constantes d'équilibre K_e à 25°C	38
4. Interprétation et discussion	42
5. Evaluation de l'incrément d'écart solvatochromique par rapport à une molécule de référence	46
IV. CONCLUSION	49
V. PARTIE EXPERIMENTALE	49
1. Protocole opératoire de synthèse	49
2. Mesure des point de fusion	50
3. Spectroscopie UV-visible	50
4. Techniques de purification des produits	50
<i>Bibliographie.</i>	52

Chapitre III . ESSAIS D'INTERPRETATION ET D'ILLUSTRATION GRAPHIQUE DES DEPLACEMENTS BATHO- et HYPSOCHROMES INDUITS PAR DES FACTEURS STRUCTURAUX SUR DES FAMILLES HOMOLOGUES DE QUELQUES AZO-COMPOSES TINCTORIAUX	56
---	-----------

I. INTRODUCTION	57
II. DETERMINATION DES MAXIMUMS D'ABSORPTION EN SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	59
1. Dérivés mono-substitués en para	59
2. Influence des positions ortho-, méta-, para- sur λ_{max}	66
α). Cas de groupes électro-attracteurs : -CN, -NO ₂ , Ac-	66
β). Cas de groupements électro-donneurs: -Me (+I), -NH ₂ (+E), -F (+E)	68
3. Examen comparatif des différentes séries	69
III. CAS DE DERIVES CYANO : <i>Etude solvatochromique</i>	71
IV. CONCLUSION	81
<i>Bibliographie</i>	82

Partie II . Analyse structurale de systèmes acylants potentiels..... 84

Chapitre I. TRANSFERT DE PROTON ENTRE ACIDES ET ANHYDRIDES CARBOXYLIQUES : INTERACTIONS ENTRE CH₃CO₂H ET CF₃CO₂H AVEC L'ANHYDRIDE ACETIQUE 86

I. INTRODUCTION	87
II. RESULTATS ANALYTIQUES	89
III. PROTONATION DE (CH ₃ CO) ₂ O PAR CH ₃ CO ₂ H	92
1. <i>Etude infrarouge</i>	92
2. <i>Etude Raman</i>	94
IV. PROTONATION DE CH ₃ CO ₂ H PAR CF ₃ CO ₂ H	97
V. CONCLUSION	102
VI. PARTIE EXPERIMENTALE	103
<i>Bibliographie</i>	105

Chapitre II. STRUCTURE DES SOLUTIONS DU SYSTEME : [(CH₃CO)₂O – CF₃CO₂H]. MISE EN EVIDENCE D'EQUILIBRES DE PROTONATION ET D'ECHANGE DE GROUPEMENTS ACYLES 108

I. INTRODUCTION	109
II. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE ET RESULTATS	111
1. <i>Analyse infrarouge</i>	111
2. <i>Analyse Raman</i>	116
3. <i>Etude R.M.N</i>	118
III. CONCLUSION	121
IV. PARTIE EXPERIMENTALE	122
<i>Bibliographie</i>	125

Chapitre III. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DES IONS TRICHLOROANHYDRIDIUM ET ANHYDRIDIUM ACETIQUES DANS LE SYSTEME : [Cl₃CCO₂H – (CH₃CO)₂O] 127

I. INTRODUCTION	128
II. RESULTATS ANALYTIQUES ET DISCUSSIONS	128
1. <i>Analyse I.R et R.M.N du système [Cl₃CCO₂H - (CH₃CO)₂O]</i>	129
a. <i>Résultats analytiques I.R</i>	129

<i>b. Etude R.M.N.</i>	132
III. CONCLUSION	136
IV. PARTIE EXPERIMENTALE	136
<i>Bibliographie</i>	138

Chapitre IV. ETUDE DES DEUX SYSTEMES : ANHYDRIDE ACETIQUE – ACIDES DI- ET MONOCHLOROACETIQUES. [(CH₃CO)₂O : Cl₂CHCO₂H] & [(CH₃CO)₂O : ClCH₂CO₂H]	139
---	-----

ETUDE DU SYSTEME : ANHYDRIDE ACETIQUE – ACIDE DICHLOROACETIQUE	140
1. <i>Analyse infrarouge</i>	140
2. <i>Analyse R.M.N.</i>	141
II. ETUDE DU SYSTEME : Ac ₂ O – CH ₂ ClCO ₂ H	143
1. <i>Analyse infrarouge</i>	143
2. <i>Analyse R.M.N.</i>	144
III . PARTIE EXPERIMENTALE	147

Chapitre V . CONSTANTE D'EQUILIBRE DE FORMATION DES ANHYDRIDES MIXTES . CONCLUSION	148
---	-----

I. CALCUL DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE DE FORMATION DES ANHYDRIDES MIXTES	149
II. METHODE DE CALCUL UTILISEE POUR L'EVALUATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRES.....	151
III. CARACTERISTIQUES INFRAROUGES DES DIFFERENTS ANHYDRIDES MIXTES... 153	
IV . CONCLUSION	154

Partie III. Analyse structurale par diffraction RX de deux dérivés d'azonaphtols	155
---	-----

1. INTRODUCTION	156
II. DETERMINATION DE STRUCTURES CRISTALLINES	156
III . AFFINEMENT DES STRUCTURES	157
IV . ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE : C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O (1-phenylazo-2-naphtol).	160
1. <i>Partie expérimentale</i>	160
2. <i>Enregistrement et traitement des intensités diffractées</i>	160
3. <i>Résolution et affinement de la structure</i>	161
4. <i>Description de la structure et discussion</i>	166
V. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE : C ₁₆ H ₁₁ FN ₂ O	170
1. <i>Partie expérimentale</i>	170
2. <i>Enregistrement et traitement des intensités diffractées</i>	170
4. <i>Description de la structure et discussion.</i>	176
VI. CONCLUSION	179
<i>Bibliographie</i>	180

<i>Annexe</i>	182
---------------------	-----



Présentation du travail.

Le travail réalisé et contenu dans cette thèse est subdivisé en trois parties essentielles :

♦ *la première partie* consiste en une présentation et une investigation non exhaustives des propriétés d'absorption électronique de quelques structures de composés organiques classiques contenant le groupe azo $-N=N-$, elle est caractérisée par la discussion des fluctuations provoquées par un changement de solvant avec essais d'illustration graphique et d'interprétation déduits de résultats observés à partir de spectres électroniques UV-Visible. Il s'agit principalement de :

- *la mise en relief du comportement solvatochromique de quelques séries d'azo-composés synthétiques en corrélation avec l'aspect structural et constitutionnel où les phénomènes de tautomérie intrinsèques potentiellement probables ont été illustrés de manière qualitative et quantitative par rapport à la nature du solvant mis en jeu ;*
- *de la mise en évidence des équilibres azo – quinonehydrazone de certains dérivés de composés azonaphtoliques tinctoriaux ainsi que de ceux relatifs aux tautomères ammoniums et azoniums de dérivés d'aminoazobenzènes chromogènes .*

♦ *la seconde partie* développe l'analyse structurale de quelques systèmes acylants constitués de mélanges, à fractions molaires relatives variables, d'acides et d'anhydrides carboxyliques avec caractérisation spectrométrique des différentes entités coexistantes, l'identification des espèces générées par l'interaction des produits de départ considérés constitue, en effet, un préalable d'intérêt stratégique en synthèse organique pour une meilleure connaissance des espèces réellement responsables des réactions d'acylation en série aromatique et éthylénique dont certaines études souvent fragmentaires décrites dans la littérature demeurent encore jusqu'à présent un sujet de controverses.

♦ *la troisième partie*, est enfin consacrée à un essai de détermination structurale par diffraction de Rayons X de deux structures azo-naphtoliques cristallines.

PARTIE . I .

*Etude analytique de quelques séries
d'azo-composés à résidus
donneurs-accepteurs chromogènes.*

Chapitre I.

GENERALITES SUR LES STRUCTURES MOLECULAIRES CHROMOGENES. AZO-COMPOSES.

Depuis déjà plus d'un siècle environ, plusieurs dizaines de milliers de publications scientifiques et de brevets ont été consacrés à la chimie et aux applications de dérivés d'azo-composés tinctoriaux [1-8].

Aussi dans le cadre de ce manuscrit, il serait ambitieux et vain de vouloir dresser un aperçu complet des bases expérimentales et théoriques multiples d'un domaine aussi vaste, aussi ancien, aussi varié et aussi difficile et complexe à traiter dans son ensemble.

Ainsi, nous nous contenterons tout simplement de présenter dans ce chapitre de « généralités » une modeste vue d'ensemble sur les substances organiques chromogènes en insistant particulièrement sur les azo-composés tout en essayant de mettre en relief les relations entre la couleur et les états électroniques des molécules puis de juxtaposer conjointement de manière succincte une classification simplifiée de molécules organiques tinctoriales.

On s'intéressera particulièrement aux structures renfermant le chromophore $-N=N-$ sur lesquelles ont porté nos études analytiques par spectroscopie UV-Visible.

I. INTRODUCTION.

Les substances moléculaires chromogènes se caractérisent par leur aptitude à absorber, entre autres, les rayonnements du spectre visible c'est-à-dire dont la longueur d'onde est comprise entre 400 à 800 nanomètres [9-10].

Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique de base qui peut être organique ou inorganique ou par leur provenance (origine naturelle ou synthétique). Ils ont surtout la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions bien définies. Les domaines d'utilisation sont généralement nombreux et variés (textiles, vernis, encres, peintures, produits alimentaires, pharmaceutiques, boissons, plastiques...) [11-14].

II . STRUCTURE MOLECULAIRE, LUMIERE ET COULEUR.

La théorie la plus célèbre, à caractère historique, sur ce sujet est celle établie par Witt en 1876 d'après laquelle la *coloration* est due à la présence dans les molécules de groupements insaturés appelés *chromophores* et de groupements ionisables dénommés groupes *auxochromes*, le tout formant ce que l'on appelle un ensemble *chromogène* .

Cette théorie a ensuite été largement développée et corrigée grâce à l'évolution des connaissances dans le domaine de la mécanique quantique. En effet avec la théorie de la dualité onde-corpuscule de la lumière l'absorption d'énergie lumineuse par un atome ou une molécule est donnée par la relation :

$$\Delta E = h.c/\lambda = E_e - E_f \quad \text{où :}$$

$E_e - E_f$ est la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental,

h désigne la constante de Planck,

c : la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde de la radiation.

Par ailleurs, on sait que dans une molécule les électrons se répartissent dans des orbitales correspondant chacune à des niveaux d'énergie différents.

Lorsqu'une substance absorbe des photons, selon la longueur d'onde du rayonnement impliqué, le mouvement des molécules, des atomes et des électrons est modifié et l'énergie totale, (énergie nucléaire mise à part), est donnée par :

$$E_{\text{Totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}}$$

Le tableau ci-dessous, indique les modifications d'énergie, au sein d'une molécule, en fonction de la longueur d'onde absorbée :

E (Kcal/mole)	λ (nm)	Domaine spectral	Effet de l'absorption
143	200	Ultraviolet	Déplacement d'électrons
71.4	400		
35.7	800	Proche Infrarouge	Vibration
1.4	20 000	Infrarouge lointain	Rotation

Tableau 1. Effets d'absorption d'énergie sur une molécule.

Dès lors, il est établi que les chromophores sont des systèmes comportant un nombre suffisant de doubles liaisons conjuguées associés à des groupes donneurs et/ou accepteurs d'électrons : *les auxochromes*.

En modifiant la nature des groupements *auxochromes* sur un même chromophore, il est possible de déplacer l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et ainsi de provoquer un *effet bathochrome*, le phénomène inverse est appelé *effet hypsochrome*.

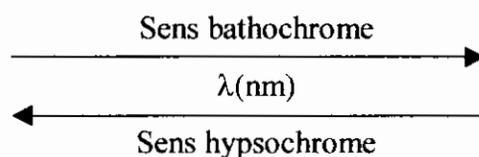


Schéma 1. Paramètres d'absorption.

La variation des intensités quant à elle est baptisée par les termes d'effet hyper- et hypochrome comme le résume le schéma suivant :

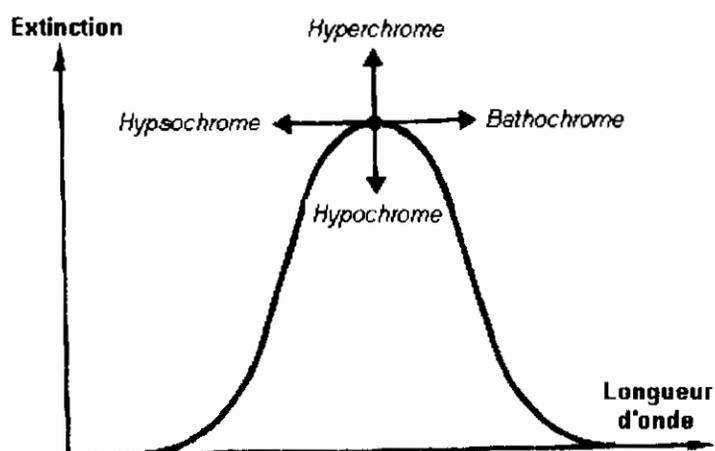


Schéma 2. Effets de déplacement de l'absorption.

L'**halochromisme** caractérise le changement de couleur (déplacement de la longueur d'onde d'absorption visible) provoqué par les variations de PH [15,16].

Schéma 3. Effets courants du rayonnement Ultraviolet.

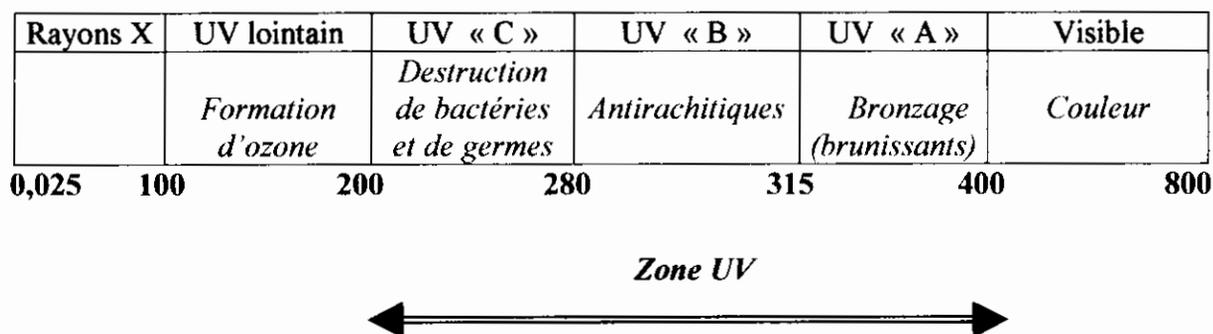
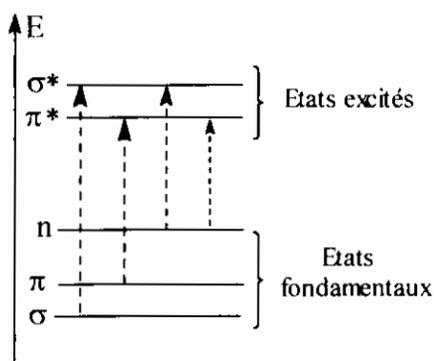


Figure 1. Diagramme schématique des énergies de transition.

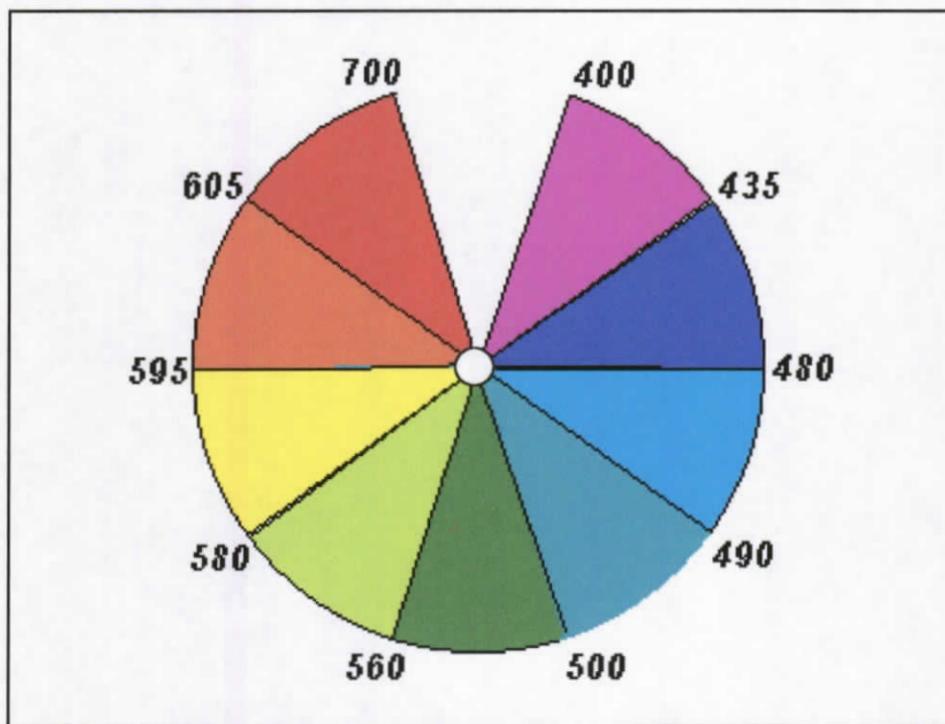


Les écarts énergétiques entre les différentes transitions peuvent être évalués au moyen des longueurs d'onde d'absorption observées par les relations :

$$E (\text{Kcal.mol}^{-1}) = 28,6 \cdot 10^3 / \lambda (\text{nm})$$

$$E (\text{eV}) = 1240 / \lambda (\text{nm})$$

Figure 2. Couleurs et Spectre Visible .



Longueurs d'onde en nm et cercle des couleurs

Tableau 2. Couleur absorbée et perçue en fonction de λ en nm

λ absorbée (en nm)	Couleur perçue	Couleur absorbée
400-435	Jaune-vert	Violet
435-480	Jaune	Bleu
480-490	Orange	Vert bleu
490-500	Rouge	Bleu-vert
500-560	Pourpre	Vert
560-580	Violet	Jaune-vert
580-595	Bleu	Jaune
595-605	Vert-bleu	Orange
605-750	Bleu-vert	Rouge

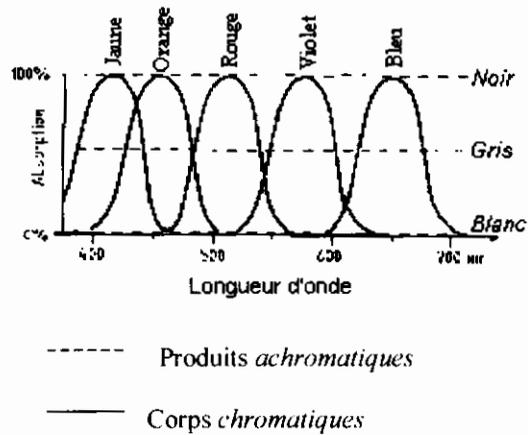


Figure 3. Absorption et chromatisme.

III . CLASSIFICATION DES SUBSTANCES TINCTORIALES.

Les principaux modes de classification des structures organiques tinctoriales reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats.

Le *classement* selon la *structure chimique* s'appuie principalement sur la *nature du chromophore* qui constitue le squelette principal nécessaire à la coloration de la molécule qui est souvent une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus fréquemment des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques.

Les *auxochromes*, quant à eux, sont des groupements ionisables de types : $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$... permettant d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le composé chromogène considéré et le substrat-support.

La classe tinctoriale est définie par rapport aux *auxochromes*:

- le groupe *amino* par exemple caractérise un *colorant basique* ;
- le groupe *sulfonique* un *colorant acide* (même en présence de groupes amino).

1 . La classification chimique.

Selon leur structure chimique (fonction) et la nature du chromophore impliqué on peut distinguer plusieurs familles (azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, polyméthiniques, phtalocyanines, composés nitrés et nitrosés ...)

2 . La classification tinctoriale.

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier lui préfère le classement par domaine d'application ; il est ainsi renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation, en effet la liaison colorant-substrat peut être de type ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente.

On distingue différentes catégories tinctoriales à savoir :

- **les colorants acides ou anioniques** : solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et le polyamide en bain légèrement acide.
- **les colorants directs** : le rouge Congo est le premier à être découvert (1884) et permettait de teindre directement le coton sans l'intervention de mordant. Les colorants directs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau du fait de la présence de groupes sulfonates dans leur constitution. En revanche, ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques liée à la structure linéaire et plane de leur molécule. Une large gamme de nuances, une facilité d'application et un prix modéré assurent encore de beaux jours à cette classe de colorants malgré leur faible solidité aux traitements de lavage.
- **les colorants cationiques** sont des sels d'amines organiques, ils présentent une bonne solidité à l'eau. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives avec d'excellentes résistances.
- **Les colorants au soufre** sont insolubles dans l'eau, leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble appelé *leuco-dérivé* qui présente une affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Employés pour la teinture du coton, les colorants au soufre conduisent en général à des nuances relativement ternes. Cependant, leurs procédés de fabrication étant peu coûteux, ils sont principalement utilisés pour réaliser des coloris foncés dans les tons noirs, bleus, bruns et verts.
- **les colorants de cuve**, tout comme les colorants au soufre, ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. Cette opération était anciennement appelée la préparation d'une cuve. Par la suite, l'expression de

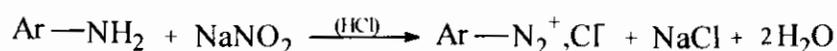
cuve a été étendue à l'ensemble des colorants applicables par ce procédé et dont le plus connu est l'indigo. La teinture se termine par la réoxydation qui rend le colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés de nos jours.

- **les colorants réactifs**, développés dans les années cinquante, contiennent des groupes chromophores issus essentiellement de familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente très solide 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.
- **les colorants azoïques**: ils sont formés directement sur la fibre. En effet, au cours d'une première étape le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Il est ensuite traité avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Ces colorants sont utilisés en teinture ou en impression de fibres cellulosiques, notamment dans les tons jaunes, oranges et rouges.
- **les colorants dispersés ou plastosolubles** : l'apparition des fibres synthétiques (polyamide, polyester, acrylique), particulièrement hydrophobes, a nécessité le développement d'un nouveau type de composés tinctoriaux ; il s'agit d'azoïques ou anthraquinoniques, ils sont en mesure, lors d'une teinture, à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de se fixer sous la forme d'une solution solide d'où leur dénomination de *plastosolubles*. Par ailleurs, ces colorants n'étant pas solubles dans l'eau, des groupes hydrophiles (OH, NH₂, CH₂OH) ont été introduits dans la molécule pour permettre de former, en suspension dans l'eau, une fine dispersion, à l'origine du nom de colorants dispersés.
- **les pigments** ne sont pas vraiment des colorants. Ils sont *insolubles dans l'eau*, ne présentent aucune affinité pour les matières textiles et ne peuvent être appliqués à la surface des fibres qu'en les fixant à l'aide d'un liant. Cependant, les pigments ne peuvent être ignorés, car leur utilisation est en augmentation non seulement dans le domaine de l'impression textile, mais également en teinture pour la réalisation d'articles dits délavables.

Les amines très basiques, porteuses de substituants électrodonneurs, 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.

Ainsi, la diazotation de la dinitro-2,4-aniline ou celle de la l' amino-1-antraquinone sont plus difficiles que celle de la méthoxy-4-aniline par exemple.

La méthode la plus générale consiste à dissoudre l'amine dans 2,5 à 3 moles d'une solution de H-Cl et d'y ajouter vers 0°C la quantité théorique de NaNO₂ sous agitation.



Cependant, il existe des variantes de ce procédé que l'on applique aux composés aminosulfoniques et aux aminophénols.

Dans le cas de certains aminophénols très sensibles à l'action oxydante de l'acide nitreux, on doit recourir quelquefois à des techniques spéciales. Ainsi, l' amino-1-hydroxy-2-sulfo-4-naphtalène, intermédiaire important, est diazoté en absence d'acide minéral, en solution aqueuse vers 20 °C, par le nitrite de sodium sous forte agitation.

Stabilité des sels de diazonium.

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

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 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.

Réactivité des sels de diazonium.

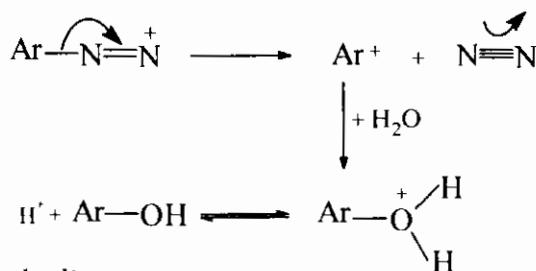
Le cation aryldiazonium est un agent électrophile dont la réactivité dépend de la nature des substituants du système aromatique auquel il est lié [23-26].

L'introduction de groupements électro-attracteurs comme le groupe nitro en position ortho ou para du groupement diazonium renforce son caractère électrophile en augmentant la charge positive de ce groupement .

Action de l'eau en milieu acide.

Alors que l'eau à basse température est sans action sur les halogénures d'aryldiazonium, à température élevée, elle conduit à la formation de phénol à côté d'autres produits secondaires tels que le dérivé diarylé ou le composé azoïque.

Le mécanisme de cette réaction correspond à une substitution nucléophile aromatique du type SN^1 . L'ion diazonium se dissocie dans un premier stade qui détermine la vitesse de la réaction en un cation arylum et une molécule d'azote ; puis réagit rapidement dans un deuxième temps avec les nucléophiles présents.



Action de l'eau en milieu alcalin.

Par addition d'une quantité stœchiométrique d'alcali caustique ou d'hydroxyde d'argent à une solution neutre du sel de diazonium, on obtient des solutions fortement alcalines qui conduisent le courant électrique. Mais la basicité et la conductivité de ces solutions baissent rapidement et le composé formé réagit avec une nouvelle quantité stœchiométrique d'alcali en donnant des dérivés métalliques appelés syn-diazotates, qui copulent. Ces composés se transforment lentement en antidiazotates, qui ne copulent plus et sont stables dans le milieu où ils ont été formés et aussi à l'état sec.

b) Copulation diazoïque

On appelle copulation diazoïque la réaction des sels de diazonium avec :

- les composés aromatiques hydroxylés et leurs éthers ;
- les amines aromatiques ;
- les substances renfermant des groupes $-\text{CH}_2-$ actifs comme les β -dicétones et les acétoacétanilides ;
- les hydrocarbures comme les diènes conjugués, le styrène, le pentaméthylbenzène etc...

La copulation est une substitution électrophile classique analogue à la nitration, l'halogénéation, etc... Elle s'en distingue toutefois par la faible électrophilie de l'ion diazonium qui ne peut attaquer que des noyaux aromatiques relativement activés : amines, phénols, éthers phénoliques, polyméthylbenzènes, etc...

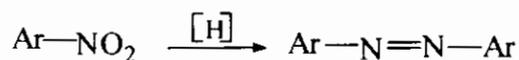
La copulation avec les amines et les phénols est très dépendante du pH.

Avec les amines elle se fait en milieu légèrement acide en conduisant, si la position para est libre, à des composés para-aminoazoïques.

Si la position para est occupée, il y a copulation en ortho avec de bons rendements.

3. Autres méthodes de formation des composés azoïques

a) réduction des dérivés nitro-aromatiques en milieu alcalin :

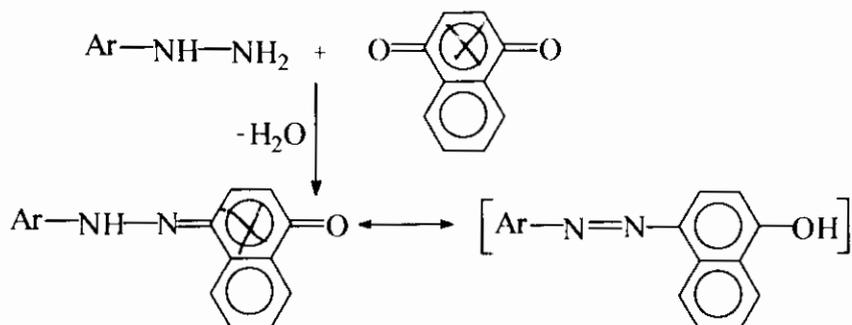


b) réduction des composés nitrosés par AlLiH_4 :

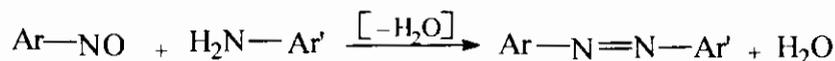


oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétraacétate de plomb, etc...

c) Condensation d'hydrazines et de quinones.



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



etc...

4. Propriétés des composés azoïques.

L'azobenzène possède deux formes isomères trans et cis, cette dernière forme, instable, s'obtient à partir de la forme trans par photoisomérisation.

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

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Azobenzène	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}
<i>trans</i>	≈ 320	22 000
<i>Cis</i>	≈ 280	15 260

De ces données spectrales, on peut tirer parti pour déterminer l'orientation relative des divers substituants d'une molécule.

L'introduction d'un groupe hydroxy en ortho ou en para de la fonction azoïque crée la possibilité de tautomérie azophénol-quinonehydrazone, étudiée par voie spectroscopique.

Par ailleurs, dissous dans les acides forts, les *cis* et *trans* azobenzènes sont protonés avec formation d'acides conjugués de conformation différentes.

Dans les mêmes conditions, la protonation des aminoazobenzènes donne lieu, dans la plupart des cas, à une tautomérie ammonium-azonium, ce dernier étant stabilisé par résonance [8].

Les réactions d'addition sur la double liaison N=N sont nombreuses, on peut signaler, par exemple, l'hydrogénation conduisant à l'hydrazobenzène, l'oxydation par l'eau oxygénée et les peracides donnant naissance aux composés azoxyques correspondants.

Du point de vue électronique, le groupe phénylazo ($C_6H_5-N=N-$) peut être classé comme étant à effet +M, -I.

L'étude de l'azobenzène par la méthode LCAO-MO a montré qu'il existe une forte conjugaison entre le pont azoïque et les restes phényle.

Par ailleurs, la détermination des moments dipolaires (μ) de l'amino-4 et du nitro-4-azobenzène a révélé que les effets mésomères (+M ou -M) exercés par ces substituants affectent le système entier de doubles liaisons de l'azobenzène.

Spectres infrarouges. - Les caractéristiques spectroscopiques dans l'infrarouge dues à la liaison $-N=N-$ ne sont pas établies avec certitude notamment dans le cas où des groupes C=N sont aussi présents. La fréquence de vibration de la liaison $-N=N-$ se situe dans quelques composés azoïques à $1\ 630-1\ 575\text{ cm}^{-1}$, mais elle est absente dans d'autres cas comme ceux des dérivés azoïques symétriques [27].

Spectres U.V. et visibles. Les azoïques, possèdent quelques caractéristiques spectrales UV-visible intéressantes. En effet, des études approfondies sur les spectres

d'azoïques diversement substitués ont montré que le déplacement des bandes d'absorption est en relation avec l'électronégativité des substituants et la valeur de leur constante σ de Hammett que nous essayerons d'exposer et de traiter sur quelques exemples d'azo-composés [28-34].

Les complexes métalliques des azoïques.

L'industrie des vernis celluloseux recherche des produits facilement solubles dans les solvants qu'elle utilise de façon à réaliser des vernis transparents intensément colorés et résistants à la lumière.

Dans ce but, on a spécialement recours aux complexes métalliques (Cr, Co, etc.) d'azoïques exempts de groupes SO_3H et CO_2H ou dont les groupes sulfoniques sont salifiés par des bases organiques [35]. C'est à ce type qu'appartiennent par exemple les colorants « Zapon » pour laques d'automobiles.

Comme autres exemples, les complexes métalliques 1 : 2 (1 atome de métal pour deux molécules de colorant) du chrome [36] sont employés pour la teinture de la laine, des polyamides, des polyuréthanes, etc...

Actuellement de nombreuses études structurales par rayons X, de substances chromogènes de synthèse sous forme de complexes et de clusters moléculaires, sont décrites avec précision [37,41].

VII. CONCLUSION.

Il en découle de ce qui vient d'être présenté que les structures organiques chromogènes constituent un domaine d'investigation et d'intérêt stratégiques étant donné les multiples applications agro-sanito-industrielles potentielles possibles [42-45].

A l'inverse des médicaments, les substances tinctoriales commerciales ne sont généralement pas des produits chimiques purs et leur constitution n'est souvent pas divulguée par les fabricants qui d'ailleurs ne la connaissent pas toujours. Leurs appellations sont des noms généralement triviaux et parfois même de fantaisie et constituent souvent des marques déposées et protégées ne donnant aucune indication sur la structure mais caractérisant la nuance et la technique d'application. Des lettres attirent l'attention sur une nuance (**R** : rouge ; **2R** : plus rouge ...) ou une qualité (**L** : résiste à la lumière).

Un même composé chimique peut apparaître donc sous des noms divers selon l'origine et l'usage ; de même qu'il existe une réglementation, une normalisation et une législation strictement contrôlées propres à cette classe de composés.

Le « *Colour Index* » reste cependant l'instrument nécessaire à toute étude sérieuse dans ce domaine.

Ainsi, nous présenterons successivement dans les chapitres qui vont suivre certaines analyses succinctes contributives par spectrométrie UV-Visible concernant quelques substances tinctoriales azoïques avec la mise en relief des équilibres tautomères correspondants et des phénomènes d'effet de solvant.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1]- J. Griffiths, « Colour and Constitution of Organic Molecules », Academic Press, New York, 1976, pp.180-192.
- [2]- E.N. Abrahart, « Dyes and Their Intermediates », 2nd Ed., Edward Arnold Publishers., 1977, pp.72-116.
- [3]- K. Venkataraman, « The Chemistry of Synthetic Dyes », Vol.3., John Wiley and Sons, New York, 1978, pp.109-137.
- [4]- S. R. Sandler and W. Karo, «Organic Functional Group Preparation », Vol. II, 2nd Ed., Academic Press Inc., 1986, Chap. 14.
- [5]- E. Peter, *Dyes and Pigments*, 48, (3), 2001, pp.187-195.
- [6]- M. Hedayatullah, « Les colorants synthétiques », P.U.F. Edition , 1976, pp. 54-84.
- [7]- K.J. Smidt and K.P. Ghiggino, *Dyes and Pigments*, 1987, 8, 83.
- [8]- A. Schmid, *Textilveredlung*, 1985, 20, 341.
- [9]- R.A. Cox, E. Buncl in : « The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups », S. Patai Editor, London, Wiley, 1975, Chapter 18.
- [10]- A. Castaldo, R. Centore, A. Peluso, A. Sirigu and A. Tuzi, *Structural Chemistry*, Vol.13, (1), 2002, pp. 27-36.
- [11]- J. Shores, « Colorants and Auxilliaries », Society of Dyes and Colourists Ed., Vol.1, 1990,Chap. 2.
- [12]- J. Albert, A. Gonzalez, J. Granell, R. Moragaz, X. Solans and M.F. Bardia, *J.Chem.Soc.Dalton.Trans.*, 1998, pp. 1781-1788.
- [13]- V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferriti and G. Gilli, *Chem.Eur. J.* , 1996, 2, 925.
- [14]- D.R. Warning and G. Hallas, « The Chemistry and Application of Dyes », 2nd Ed.,1994, Plenum Press, New York.
- [15]- S.R. Norman and J.M. Coxon, « Principles of Organic Synthesis », Third Ed., Blackie Academic and Professional Edition, London, 1993, pp.424-426.
- [16]- M.B. Fennerty , *Gastrointest. Endosc.*, 1998, 47;3, pp. 313-15.
- [17]- R.T. Shaffer, J.M. Francis, , J.G. Carrougner, S.S. Root, C.E. Angueira, R. Szyjkowski, S.C. Kadakia, *Gastrointest. Endosc.*, 1998, 47;3, pp.257-60.
- [18]- A. Papazian, P. Descombes, J.P. Capron, A. Lorriaux, *Gastroentero. Clin. Biol.*, 1985, 9, pp.16-22.

- [19]- S.M. Dawsey, D.E. Fleischer, G.Q. Wang, B. Zhou, J.A. Kidwell, N. Lu, K.J. Lewin, *China. Cancer*, 83, 2, **1998**, pp. 220-31.
- [20]- S. Niveloni, A. Fiorini, R. Dezi, Valero J., Kogan Z., Maurino E., Bai J.C., *Gastrointest Endosc.*, 47,3, **1998**, pp.223-229.
- [21]- W. Yao and X. Qian., *Dyes and Pigments*, 48, (1), **2001**, pp.43-47.
- [22]- A.C. Knipe and W.E. Watts, « Organic Reaction Mechanism », John Wiley and Sons Ltd., **1993**, p.224.
- [23]- H. Iwamoto, H. Kobayachi, P. Murer, T. Sonoda and H. Zollinger, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 66, **1993**, pp. 2590-2593.
- [24]- N. Demircioglu, M. Bayramoglu and N. Topcu, *Int.J.Chem.Kinet.*, 25, **1993**, pp. 881- 885.
- [25]- M.B Fennerty, *Gastrointest. Endosc*, 47;3, **1998**, pp.313-15.
- [26]- R.T. Shaffer., J.M. Francis, J.G. Carrougher, S.S. Root, C.E. Angueira, R. Szyjkowski, S.C. Kadakia, *Gastrointest. Endosc.* 47,3, **1998**, pp. 57-60.
- [27]- Socrates G., « Infrared Characteristic group frequencies : *Tables and Charts* », **1994**, 2nd Ed., John Wiley and Sons, pp. 90-94.
- [28]- R.W. Taft : *in* « Steric Effects in Organic Chemisrty », Newmann M.S. Ed., John Wiley and Sons, New York, **1956** , p.556 and references therein.
- [29]- W.Linert, *Chem.Soc. Rev.*, 23, **1994**, 429.
- [30]- F.A. Carroll, « Perspectives On Structure and Mechanism In Organic Chemistry », Brooks/Cole Publishing Company, **1998**, London.
- [31]- L.P. Hammett, « Physical Organic Chemistry », 2nd Ed., Mc Graw-Hill, New York, **1970**, p.120.
- [32]- L.P. Hammett, *J.Chem.Educ.*, 43, **1966**, pp. 464 -468.
- [33]- N. Isaacs, « Physical Organic Chemistry », 2nd Ed., Longmann Ed., London, **1996**, pp. 147-189.
- [34]- D. Livingstone, « Data Analysis for Chemists : *Applications to QSAR and Chemical Product Design* », Oxford University Press, **1995**.
- [35]- Y. Yagi, *Bull.Chem.Soc.Japan*, **1963**, Vol.36, N°5, pp.487-517.
- [36]- Helmut Gunzler Editor : « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry », Firth Ed., Vol.A3, **1994**, pp.263-276.
- [37]- P. Braunstein, L.A. Oro, and P.R. Raithby, « Metal Clusters in Chemistry » , Vol.1, Wiley VCH Ed., **1999**, pp. 270-307.

- [38]- R. Bender, S.E. Bouaoud, N. Merabet, D. Rouag, P. Zanello and M. Fontani, *New.J.Chem.*, 23, **1999**, pp. 1045-1047.
- [39]- C. Archambault, R. Bender, P. Braunstein, S.E. Bouaoud, D. Rouag, S. Golhen, and L. Ouahab, *Chem.Commun.*, 23, **2001**, pp. 849-850.
- [40]- R. Baumeler, P. Rys and H. Zillinger, *Helv.Chim.Acta*, **1973**, 56, pp. 2460-2465.
- [41]- E.F. Paulus, *Z.Kristallogr.*, **1984**, 160, pp.235-238.
- [42]- A.M.Z. Slawin, M. Wainwright and J. D. Wollins, *J.Chem.Dalton Trans.*, N°4, **2002**, pp. 513 – 519.
- [43]- A.L. Gavrilova, C. Jinkin, R.D. Sommer, A.L. Rheingold and B. Bosnich, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol. 124 , N°8, **2002**, pp. 1714 – 1722.
- [44]- *Encyclopedia Universalis Collection*, Vol. 6, **1989**, Paris, pp. 125 – 130.
- [45]- A. Townshend : « *Encyclopedia of Analytical Sciences* », Academic Press Inc., NewYork, **1995**, pp. 794 – 803.



Chapitre II .

***CARACTERISATION SOLVATOCHROMIQUE
DE L'EQUILIBRE AZO-HYDRAZONE DE
DERIVES D'AZONAPHTOLS TINCTORIAUX.***

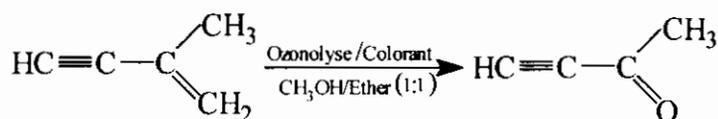
I. INTRODUCTION.

La préparation de composés à usage tinctorial et l'étude de l'amélioration de leur propriétés et de leur qualité demeure encore de nos jours un vaste domaine d'investigation qui ne cesse de se développer [1-12].

La classe la plus importante de la chimie des colorants organiques synthétiques est celle des colorants azoïques caractérisés par le(s) chromophore(s) $-N=N-$ [13-15].

L'intérêt et la valorisation de ces composés résident sur leur utilisation à grande échelle sur le plan international dans de nombreux domaines agro-sanito-industriels : pédologie, environnement, pharmacie, médecine, microscopie, alimentation, textile, photographie, cosmétique, teinture, vernis, industrie des plastiques... [4,5,16-24].

En synthèse organique, les colorants azoïques peuvent, sous réserve d'un choix de solvant adéquat, être utilisés comme référence interne pour contrôler les réactions d'ozonolyse sélectives de substrats poly-insaturés. En effet, leur introduction à l'état de trace dans le mélange réactionnel, permet par le changement de leur teinte, d'indiquer la fin de la réaction [27].



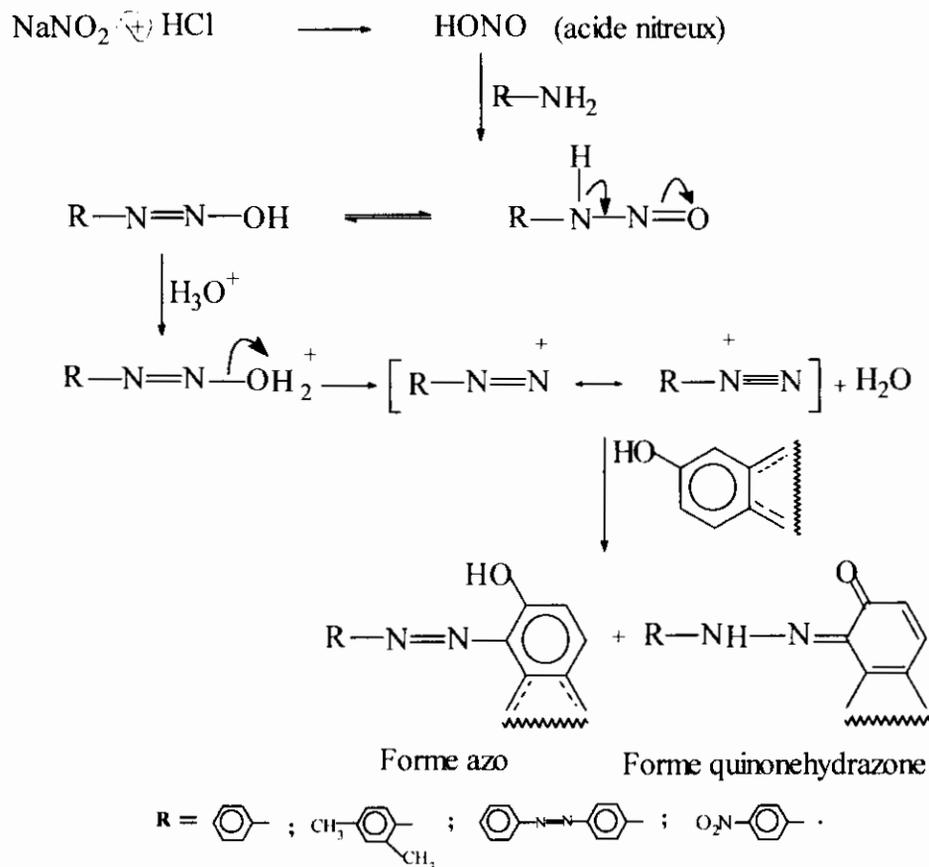
Leur particularité d'absorber à faible concentration (10^{-5}M) dans le domaine U.V-Visible leur confère un intérêt essentiel dans l'étude de la détermination de leurs propriétés spectroscopiques permettant des études analytiques simples relativement faciles à interpréter [25,26].

Les principaux objectifs du travail qui va suivre s'articulent autour des points suivants :

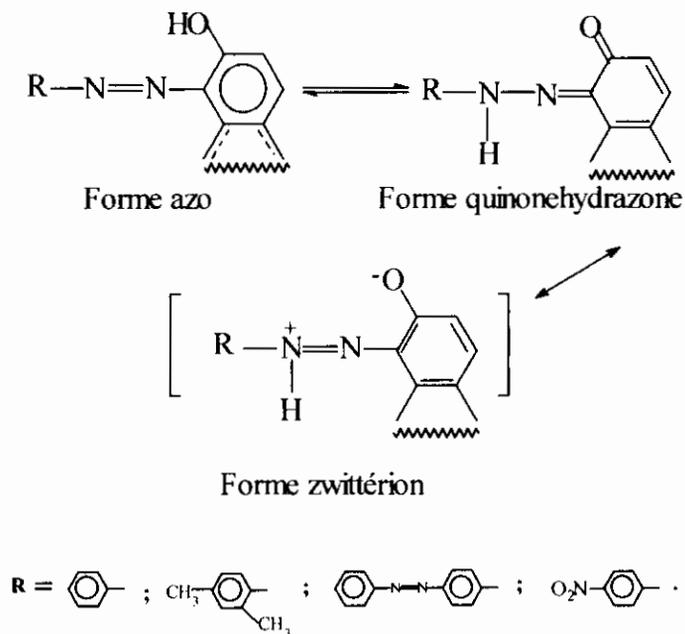
- synthèse et purification de quelques dérivés d'azo-naphtol par réaction classique de diazotation d'arylamines primaires suivie d'une copulation diazoïque ;
- étude de leurs propriétés par spectroscopie U.V-Visible ;
- mise en relief des contributions respectives des différentes formes tautomères azo et quinonehydrazone théoriquement probables ;
- évaluation et illustration quantitatives de leur coexistence respectives par le calcul de la constante d'équilibre moyenne des deux formes et le tracé des courbes solvatochromiques correspondantes en fonction de la nature du solvant impliqué.

II. SYNTHÈSE ET RESULTATS.

Les azo-composés ont été préparés par la réaction classique de diazotation d'arylamines primaires suivie d'une copulation sur le β -naphthol selon le schéma réactionnel suivant [28-36].



En effet les formes tautomères - théoriquement possibles - des azo-composés synthétisés sont :

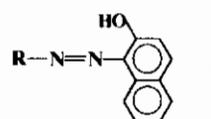


Les intervalles d'absorptions caractéristiques respectifs des deux formes tautomères en UV-Visible, donnés par la littérature sont [36] :

Forme	Zone de λ_{\max}
Azo	350 – 450 nm
quinonehydrazone	470 – 500 nm

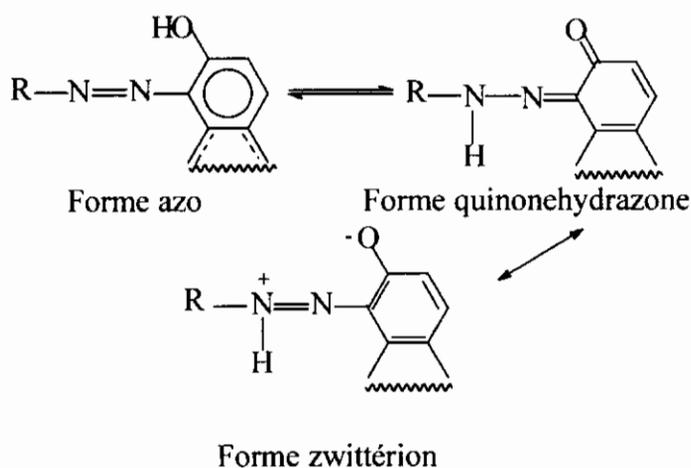
Ces zones de λ_{\max} sont utilisées comme repères analytiques pour l'identification des bandes d'absorption des deux entités en équilibre.

Tableau 1. Propriétés des azo-composés



Composés	R	Nom	Indice de Couleur	M(g)	P _f °C (mesuré)	P _f °C (littérature)
I		1-phénylazo-2-naphtol	12055	248,29	132	131-132
II		1-[2,4-xylylazo]-2-naphtol	12140	276,34	157	156-158
III		1-azobenzénylazo-2-naphtol	26100	352,40	199	199
IV		[1-(4-nitrophénylazo)]-2-naphtol	12070	293,28	250	248-252

Chacun des azo-composés obtenus précédemment est mis en solution dans une série de solvants organiques ; il s'établit alors un équilibre entre les formes azo et quinonehydrazone dont les structures tautomères - théoriquement possibles - peuvent être schématisées comme suit :



III. PREPARATION DES SOLUTIONS POUR ANALYSE.

Une série de solutions $10^{-5}M$ des composés I, II, III et IV sont minutieusement préparées à température ambiante ($25^{\circ}C$) et conservées à l'obscurité dans une série de solvants rigoureusement anhydres et purs avant l'enregistrement de leurs spectres U.V-Visibles [37,38].

Il est bien connu que les solvants usuels utilisés en chimie organique, ne peuvent guère se classer selon un schéma simple, du fait de la variété de leurs propriétés physico-chimiques.

Beaucoup d'essais de classification sont proposés sous divers aspects correspondant le plus souvent à des répartitions limitatives à caractère généralement qualitatif [39-43].

Selon la classification de Parker, on peut scinder les solvants organiques en trois groupes principaux selon leur interaction spécifique avec le soluté [44] :

- les solvants *apolaires aprotiques* : $\epsilon < 15$; $\mu < 2 D$; $E_T \cong 30 - 40$ (non donneurs de liaison hydrogène) ;
- les solvants *dipolaires aprotiques* : $\epsilon > 15$; $\mu > 2,5 D$; $E_T \cong 40 - 47$ (non donneurs de liaison hydrogène) ;
- les solvants *protiques* : $E_T \cong 47 - 63$ (donneurs de liaison hydrogène).

[ϵ : constante diélectrique ; μ : moment dipolaire ; E_T : paramètre empirique issu de mesure spectroscopique en kcal/mole].

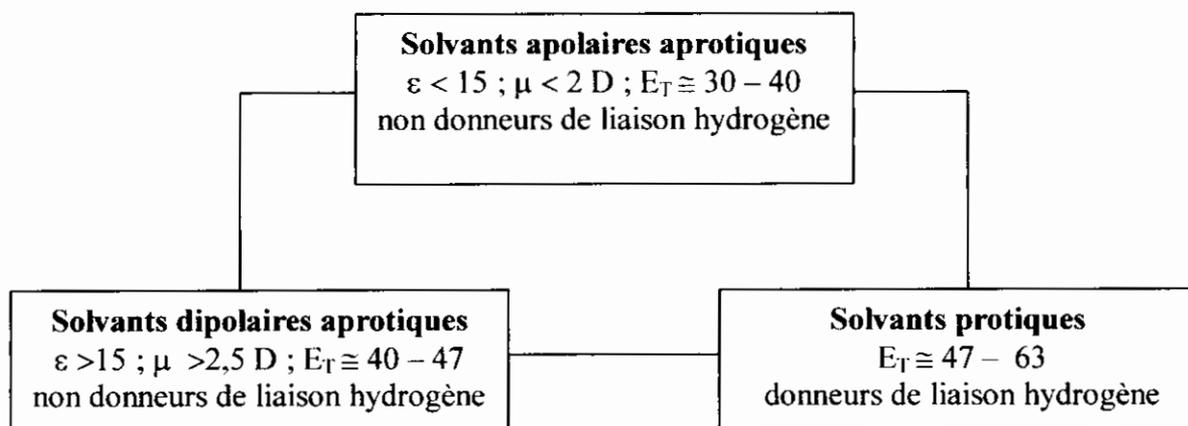


Schéma de classification des solvants selon Parker [44] .

1. Choix des solvants.

Notre choix a porté sur cinq solvants de polarité variable dont les caractéristiques physiques sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2. Caractéristiques physiques des solvants utilisés[45].

Solvant	Nature	Polarité	Force	ϵ (Constante diélectrique)	μ (Debyes)	Limite de transparence
Méthanol	Polaire protique	5.1	0.95	32.6	1.65	205 nm
Acétone	Polaire aprotique	5.1	0.56	20.7	2.70	330 nm
AcOEt	Polaire aprotique	4.4	0.58	6.0	1.85	256 nm
Toluène	Apolaire aprotique	2.4	0.29	2.40	0.4	285 nm
Hexane	Apolaire aprotique	0.1	0.01	1.90	00	190 nm

La **polarité** du solvant traduit son pouvoir solvatant qui dépend à son tour de la somme de toutes les interactions intermoléculaires dont le solvant est le siège [46].

La **force** du solvant caractérise l'aptitude quantitative des forces de transfert de charge intermoléculaires ; on distingue les solvants π -donneurs comme les hydrocarbures aromatiques et oléfiniques, les solvants n-donneurs comme les alcools, les amines, les éthers... et enfin les solvants σ -donneurs comme les halogénures d'alkyles... [47].

2. Analyse UV-Visible.

Les λ_{\max} en nanomètre et les densités optiques des bandes d'absorption UV-Visible caractéristiques des deux formes tautomères respectives azo et quinonehydrazone pour chacun des azo-composés considérés dans les différents solvants sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3. Maximum d'absorption λ_{\max} en nm et densité optique des formes azo et quinonehydrazone des différents composés .

Composés		I	II	III	IV
Solvants	Forme	λ_{\max} (D.O)	λ_{\max} (D.O)	λ_{\max} (D.O)	λ_{\max} (D.O)
Acétone	Azo	436,4 (0,158)	428,6 (0,224)	347,1 (0,158)	417,2 (0,178)
	Hydrazo	472,7 (0,183)	489,3 (0,268)	500,2 (0,296)	480,8 (0,354)
Méthanol	Azo	409,7 (0,170)	421,8 (0,072)	350,1 (0,191)	421,7 (0,173)
	Hydrazo	483,3 (0,210)	498,8 (0,120)	510,1 (0,362)	484,3 (0,348)
AcOEt	Azo	432,0 (0,179)	423,8 (0,134)	419,7 (0,171)	415,7 (0,133)
	Hydrazo	472,1 (0,209)	486,4 (0,159)	501,2 (0,394)	481,3 (0,284)
Toluène	Azo	439,2 (0,169)	430,0 (0,173)	444,5 (0,252)	422,7 (0,417)
	Hydrazo	477,2 (0,206)	490,6 (0,219)	507,2 (0,516)	486,3 (0,909)
Hexane	Azo	402,8 (0,136)	424,7 (0,158)	347,1 (0,189)	417,7 (0,037)
	Hydrazo	468,4 (0,169)	475,3 (0,164)	497,2 (0,292)	480,3 (0,081)

Il est clair et évident que la position et l'intensité des bandes d'absorption des différents composés varient en fonction du type de solvant utilisé et que l'effet relève essentiellement de :

- la nature structurale du solvant ;
- la nature de la bande d'absorption considérée
[K : $\pi \rightarrow \pi^*$, R : $n \rightarrow \pi^*$, B : $\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatique)] ;
- la nature structurale du soluté impliqué [48-52].

En effet l'action ou l'influence du solvant sur le spectre d'absorption électronique d'une substance est connu depuis fort longtemps . Hantzsch a baptisé le phénomène de la variation de la position, de l'intensité et de la forme des bandes d'absorption d'un composé en fonction du solvant impliqué sous la dénomination de « *solvatochromie* » [51].

L'effet combiné soluté-solvant-spectre d'absorption permet dans certains cas bien définis d'étudier qualitativement ou quantitativement les équilibres azo-hydraso et caractériser par le biais de courbes solvatochromiques d'absorption l'abondance relative des formes tautomères mises en jeu en fonction des solvants impliqués et de la concentration de l'azo-composé pris comme soluté à température constante [52,53].

La recherche d'une relation de corrélation entre l'influence du solvant et l'allure des spectres d'absorption électroniques a conduit Kundt a proposer en 1878 la règle qui porta par la suite son nom ; en effet à l'aide des spectres de six colorants, (chlorophylle, fuschine, vert d'aniline, cyanine, quinizarine et jaune d'œuf), dans douze solvants différents, Kundt énonça que : « *le maximum d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice de réfraction du solvant croit* » [54].

La validité restreinte de cette règle, constatée entre autres, pour l'influence du solvant sur certaines classes de composés conduisit Scheibe et collaborateurs à concevoir l'influence du solvant sur les molécules dissoutes comme l'action d'un champ électrique dont la cause proviendrait des propriétés dipolaires des molécules impliquées. La notion de pouvoir solvatant général du solvant fut alors introduite dans les études des vitesses de réaction chimiques et de position d'équilibres [55].

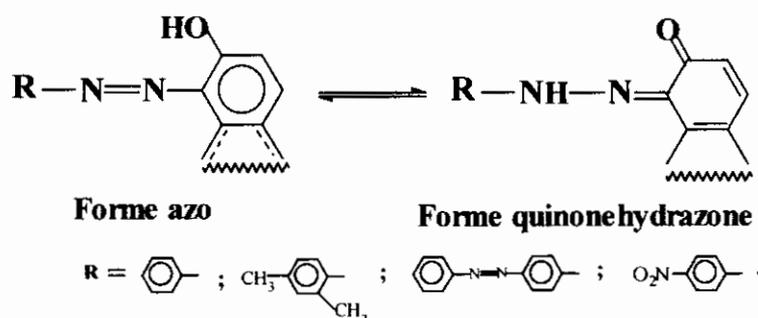
Pour les quatre azo-composés considérés dans cette étude, le phénomène de solvatochromie est essentiellement confiné à la variation de l'intensité de leur couleur entraînée par le changement de solvant (λ_{\max} dans le visible variable).

En effet, le solvant peut parfois notablement influencer sur la position de l'équilibre azo-quinonehydrazone et provoquer des fluctuations tinctoriales plus ou moins nuancées qui se traduit par un déplacement de λ_{\max} dont l'origine découle en fait de la résultante des divers facteurs physico-chimiques relevant des diverses interactions probables entre le soluté et le solvant (transfert de charge, tautomérie, prototropie...).

On distingue trois groupes principaux de colorants solvatochromes :

- le premier groupe concerne les colorants dont le spectre d'absorption ne dépend que très peu ou pratiquement pas du changement de solvant : cas des colorants polyméthiniques symétriques ...
- le second se rapporte aux composés chromogènes dont la bande d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand la polarité du solvant mis en jeu croît : on parle alors de « *solvatochromie positive* ».
- le troisième groupe enfin concerne les colorants pour lesquels on observe un déplacement vers les courtes longueurs d'onde avec l'accroissement de la polarité du solvant, phénomène dénommé par « *solvatochromie négative* ».

L'étude et l'évaluation quantitative les proportions respectives des formes tautomères azo et quinonehydrazone, par spectroscopie UV-Visible, à 25°C de l'équilibre :



conduit aux résultats représentés dans le tableau 4. ci-dessous.

Tableau 4. Variation quantitative des formes azo et hydrazone en fonction du solvant à 25°C.

Solvant	Composés							
	I (≈1/3 :2/3)		II (≈1/2 :1/2)		III (≈1/2 :1/2)		IV (≈1/3 :2/3)	
	%A	%H	%A	%H	%A	%H	%A	%H
Acétone	33,5	66,5	46,3	53,7	45,5	54,5	34,7	65,3
MeOH	33,2	66,8	44,7	53,3	37,5	62,5	34,5	65,5
AcOEt	31,9	68,1	46,1	53,9	45,7	54,3	30,3	69,7
Toluène	31,4	68,6	45	55	44	56	33	67
Hexane	31,3	68,7	44,6	55,4	49,1	50,9	39,3	60,7

%A = % AZO ; %H = % HYDRAZONE.

Remarque.

Les pourcentages des deux formes tautomères azo et quinonehydrazone des différents composés sont calculés à partir des densités optiques (ϵ_{\max}) respectives des spectres électroniques U.V-Visible correspondants en considérant la validité de la loi d'additivité de ces dernières (solutions très diluées) [56-67].

Méthode de calcul des pourcentages relatifs aux deux formes tautomères.

$$D.O. = A = \epsilon \cdot c \cdot l \Rightarrow \epsilon = \frac{D.O.}{c \cdot l}$$

$$\frac{[azo]}{[Hydrazo]} = \frac{D.O._{azo}}{D.O._{hydrazo}}$$

$$[Azo] + [Hydrazo] = 10^{-5} = c$$

$$d'où : \%Hydrazo = \frac{D.O._{Hydrazo}}{D.O._{Azo} + D.O._{Hydrazo}} \times 100$$

$$\% Azo = 100 - \%Hydrazo$$

où :

D.O désigne la densité optique ;

ϵ : le coefficient d'extinction molaire ;

c : la concentration en mole/l ;

l : l'épaisseur de la cellule = 1 cm ;

[azo] : la concentration de la forme azo ;

[hydrazo] : la concentration de la forme quinonehydrazone.

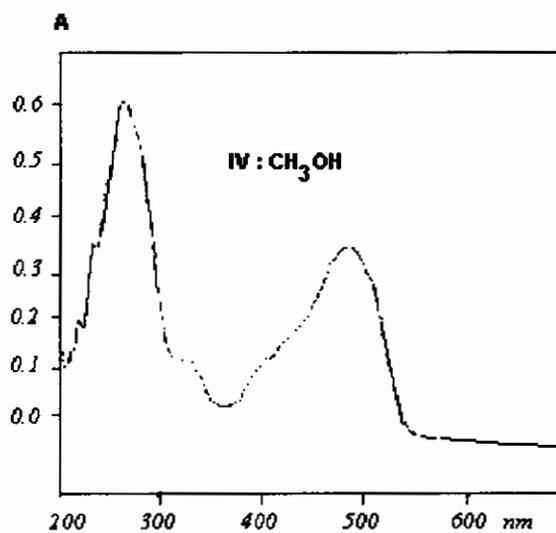
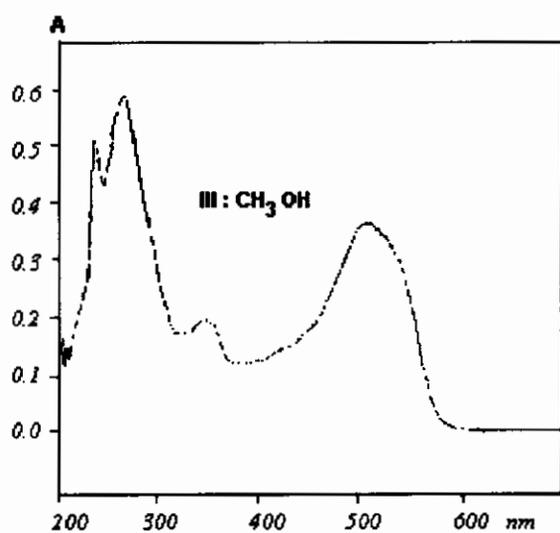
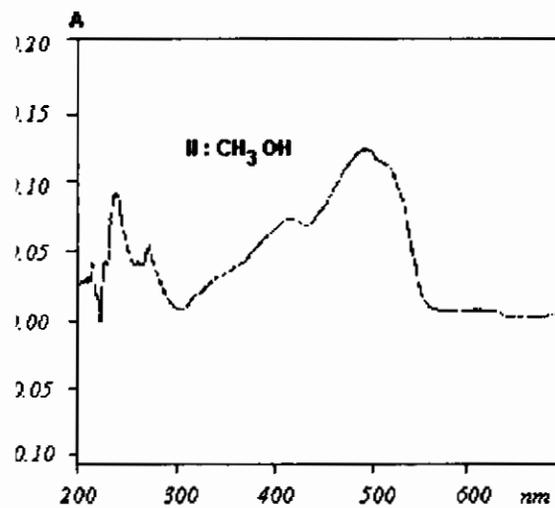
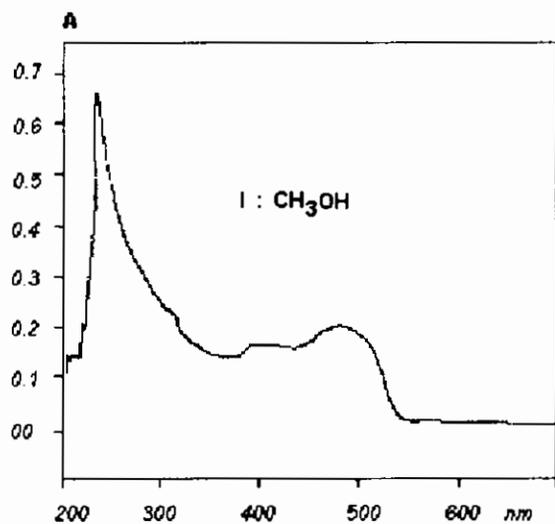
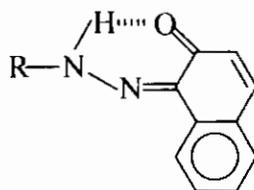


Figure 1. Aspect de l'allure des spectres U.V - Visibles des quatre azo-composés dans le un solvant polaire protique : le méthanol.

On constate que pour l'ensemble des quatre composés azoïques considérés, la forme quinonehydrazone est toujours majoritaire par rapport à la forme azo correspondante dans l'ensemble des solvants utilisés.

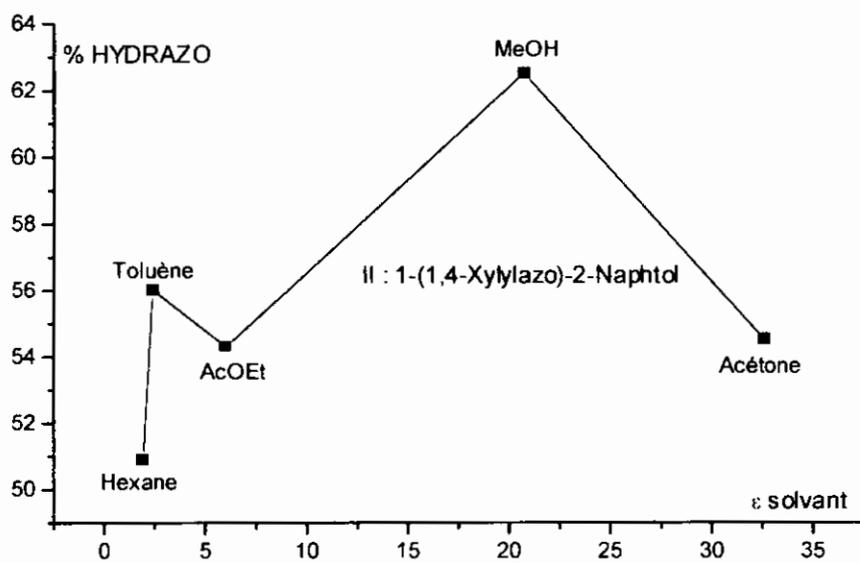
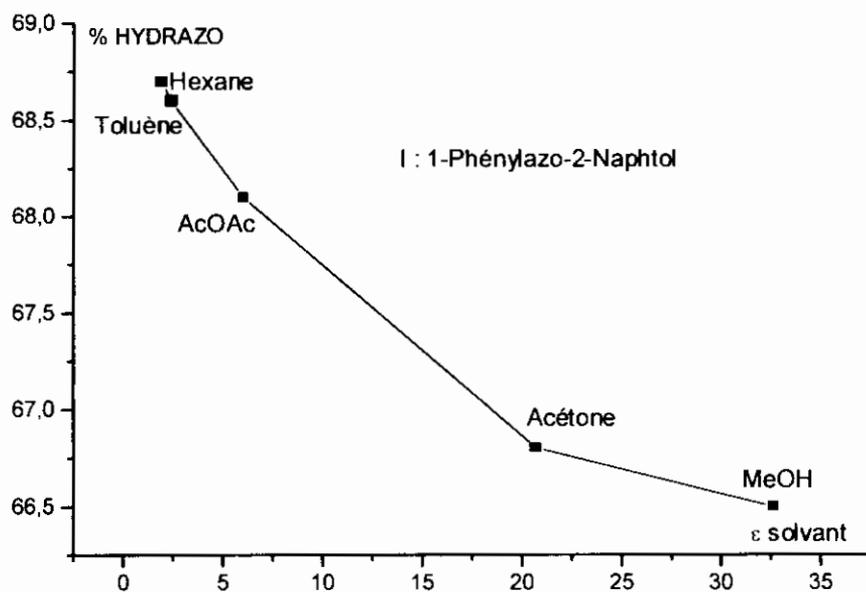
En effet, cette constatation est justifiée par le fait que cette forme est thermodynamiquement plus favorable par suite de l'étendue de la conjugaison et de la chélation par liaison hydrogène conduisant à une structure cyclique à six chaînons décompressée de stabilité plus grande :



L'illustration graphique de la variation relative de cette forme favorisée en fonction de la constante diélectrique du solvant, fait apparaître des courbes non régulières représentées sur la *figure 1*.

De même que la *figure 2* illustre graphiquement les pourcentages relatifs des formes azo en fonction de la polarité du solvant.

Figure 2. Variation du pourcentage de forme quinonehydrazone en fonction de la constante diélectrique du solvant à 25°C.



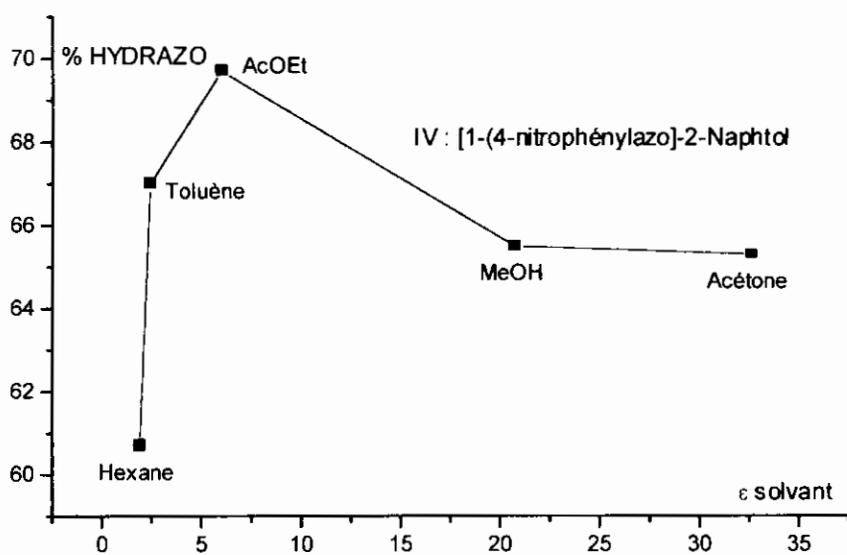
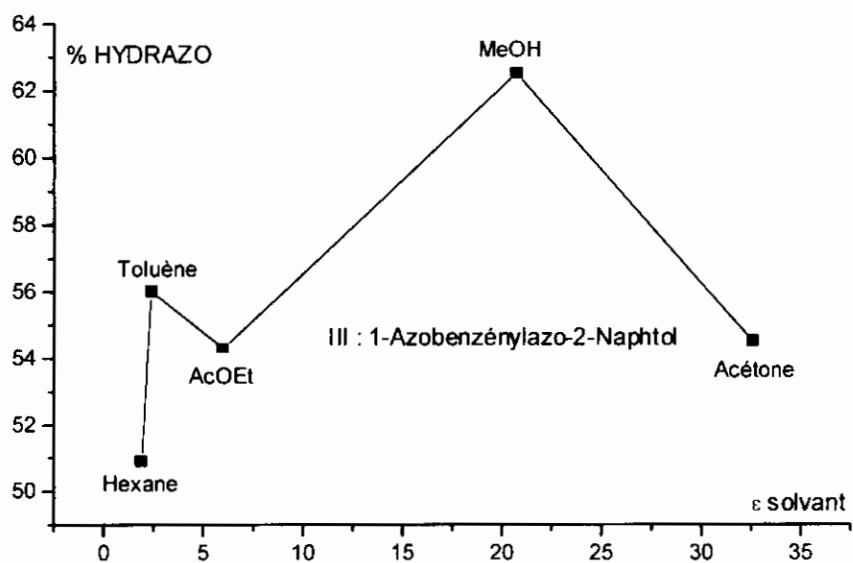
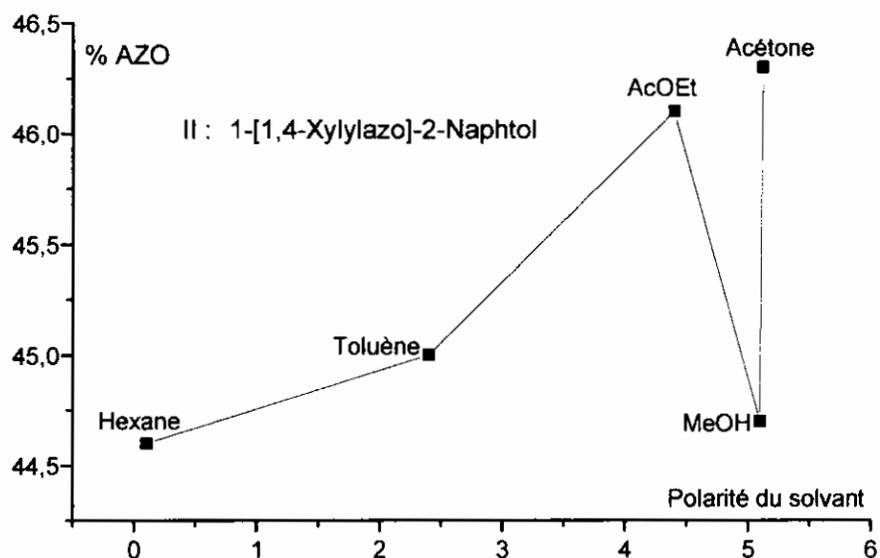
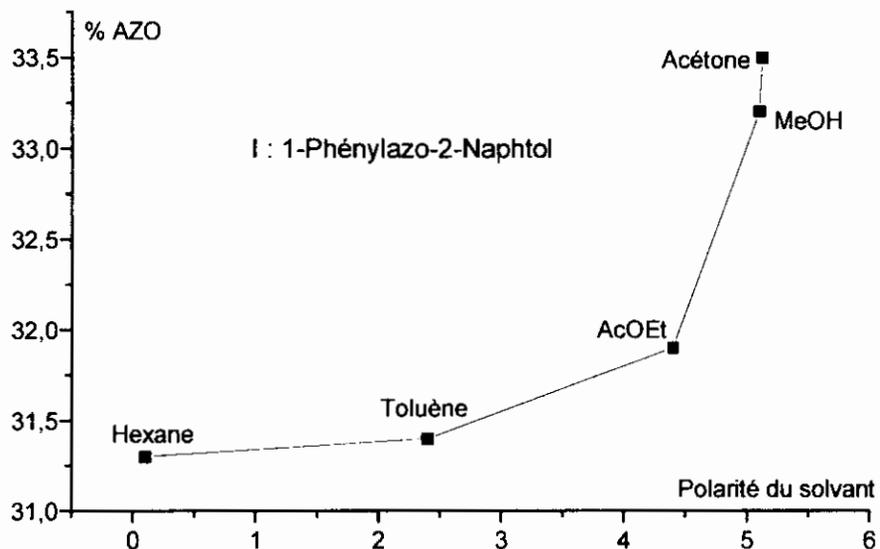
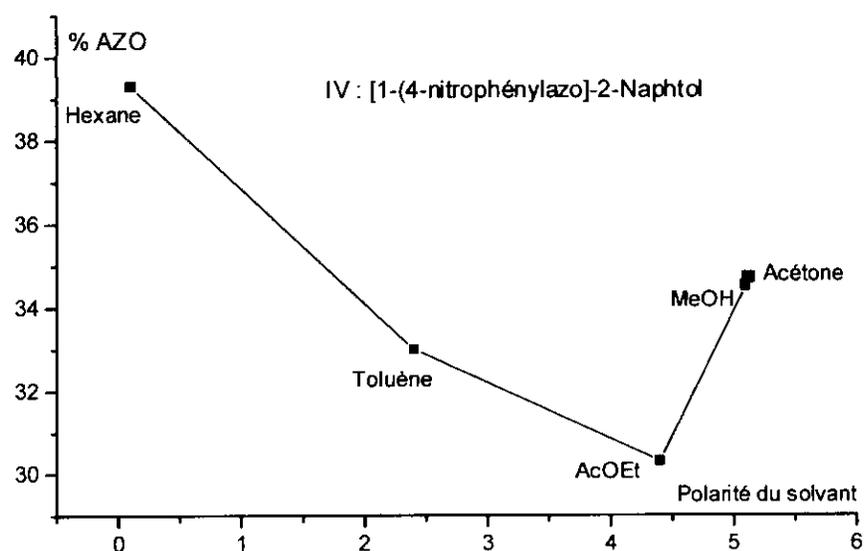
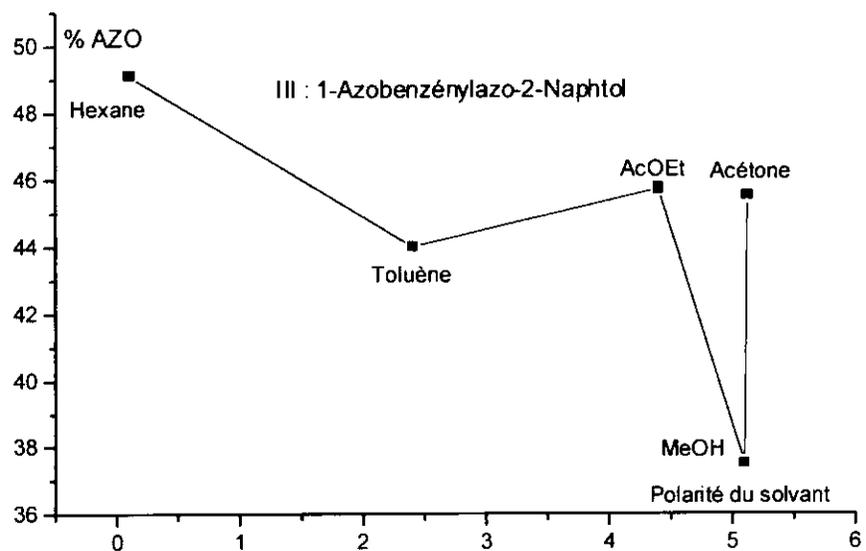


Figure 3. Courbes de variation quantitative des formes azo en fonction de la polarité du solvant.





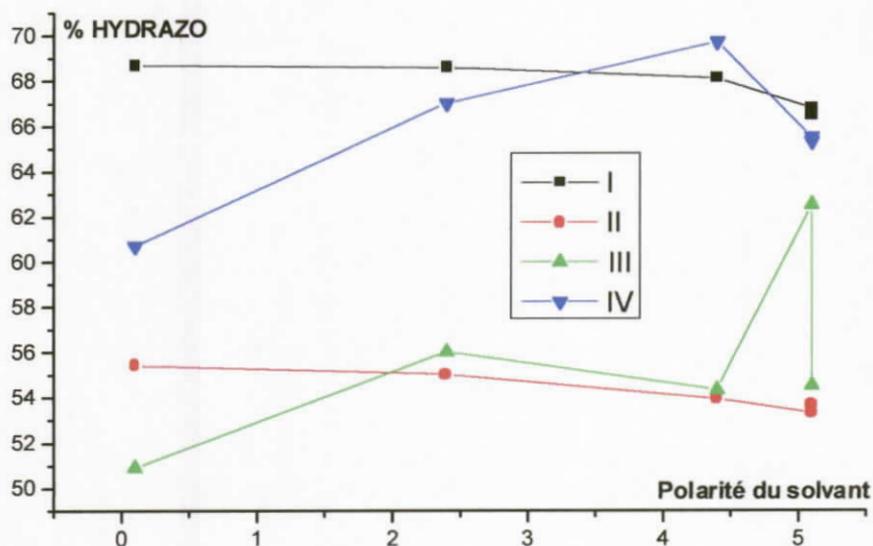


Figure 4. Variation globale des pourcentages relatifs des formes quinonehydrazone en fonction de la polarité du solvant .

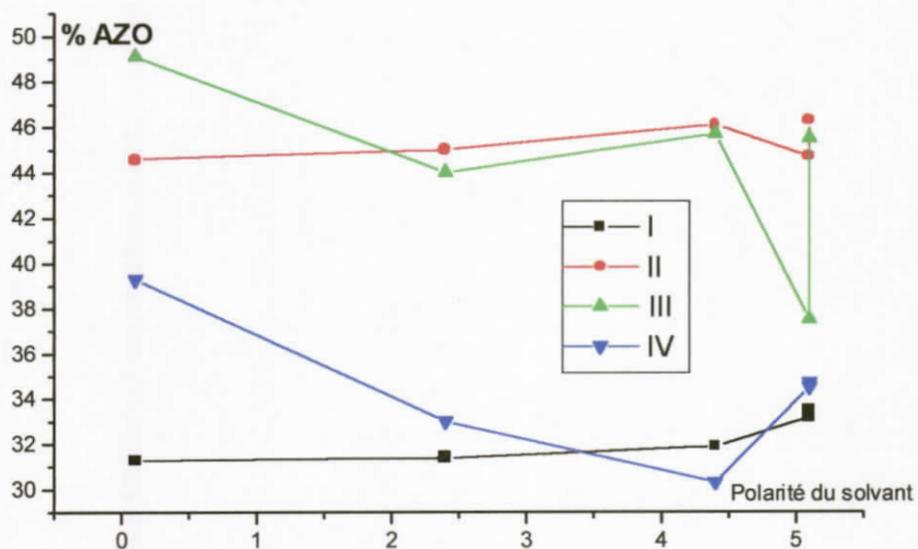


Figure 5. Variation globale des pourcentages relatifs des formes azo en fonction de la polarité du solvant .

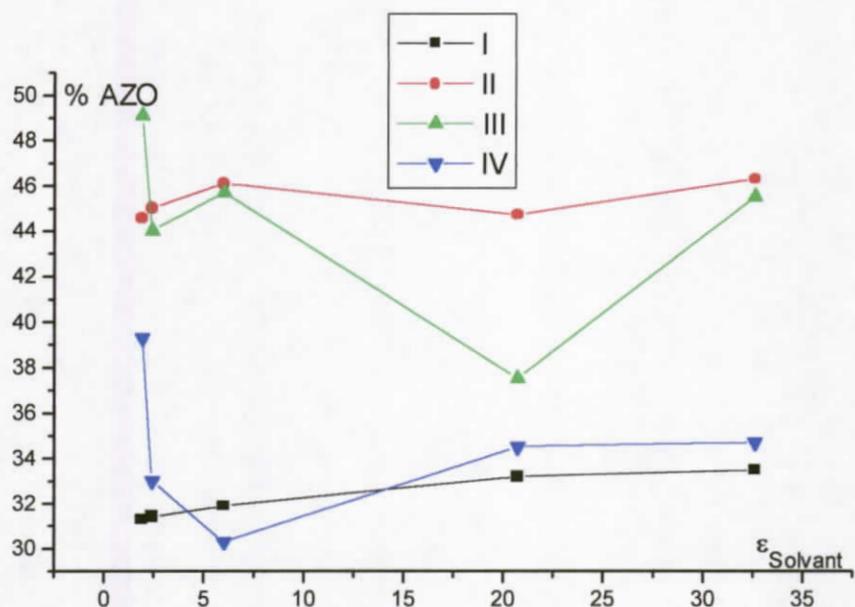
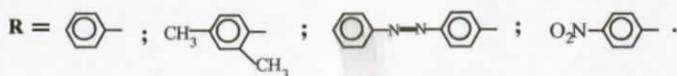
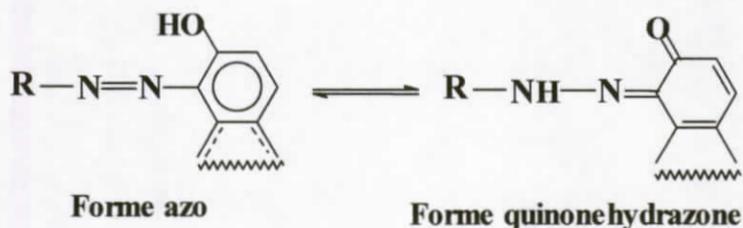


Figure 6. Variation globale des pourcentages relatifs des formes azo en fonction de la constante dielectrique du solvant .

3. Calcul des constantes d'équilibre K_e à 25°C dans les différents solvants .

En considérant l'équilibre, précédemment décrit à savoir :



Pour chacun des solvants, nous avons calculé, à partir des proportions relatives des deux formes tautomères coexistantes, les constantes d'équilibre respectives K_e , de chaque azo-composé en solution. Les valeurs trouvées sont indiquées dans le tableau 6.

Tableau 6. Calcul de la constante d'équilibre K_e des deux formes tautomères à 25°C dans les différents solvants .

Solvant	K_e			
	I	II	III	IV
Acétone	1,985	1,159	1,197	1,881
MeOH	2,012	1,137	1,666	1,898
AcOEt	2,134	1,169	1,188	2,300
Toluène	2,184	1,222	1,272	2,030
Hexane	2,194	1,242	1,036	1,544
<i>Valeur moyenne de K_e</i>	2,101	1,206	1,272	1,931

On constate, d'après les valeurs ci-dessus, que dans le même solvant, la variation de la constante d'équilibre est influencée par la nature structurale du groupement **R** et que les séquences respectives de classement décroissant de K_e en fonction de **R** pour chacun des solvants sont :

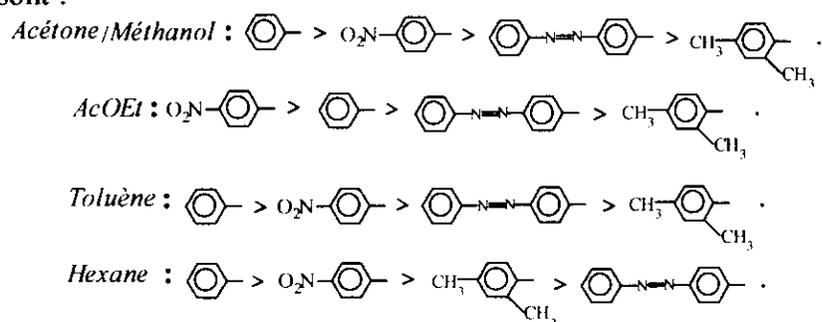
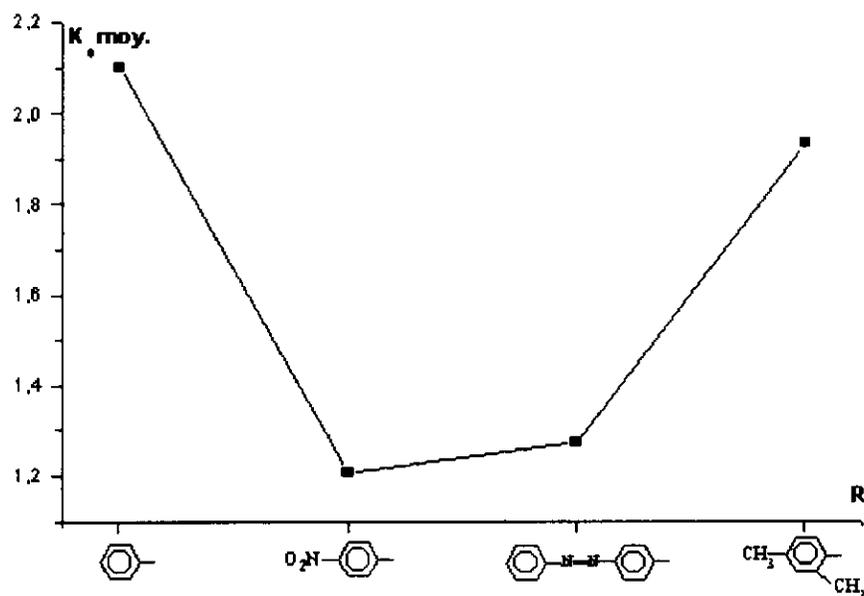
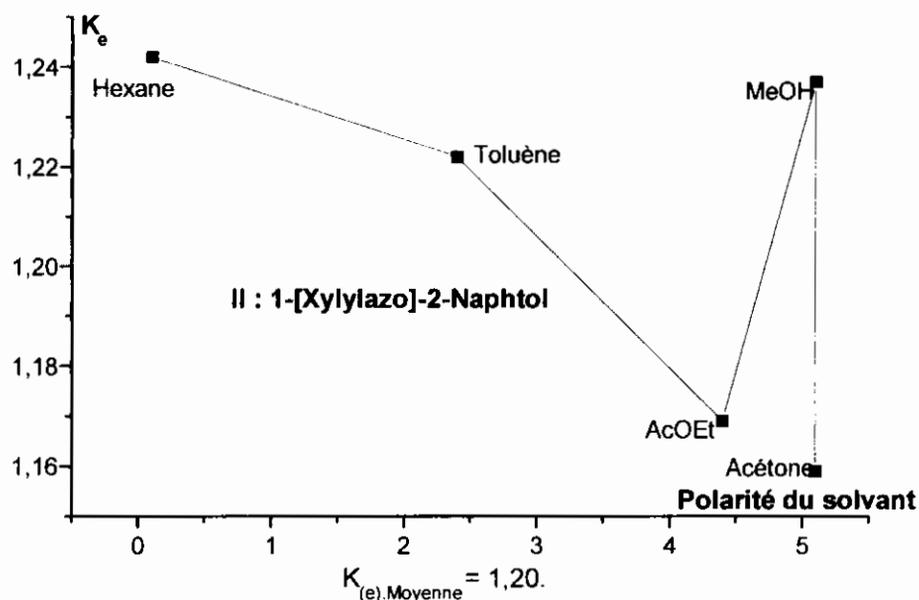
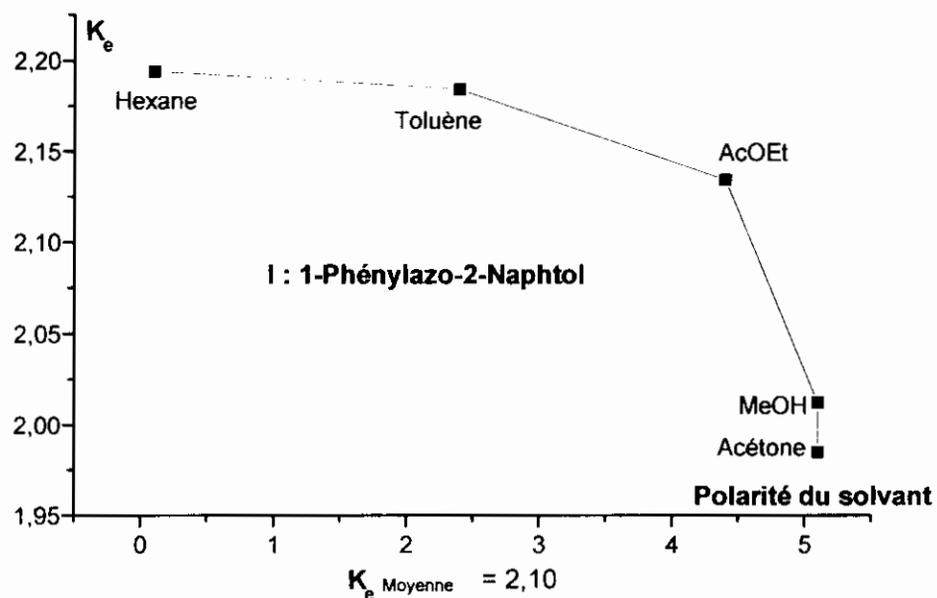


Figure 7. Variation de la valeur moyenne de la constante d'équilibre K_e en fonction du groupe R des azo-composés.



La représentation graphique de K_e en fonction de la polarité du solvant, pour chacun des quatre azo-composés considérés, conduit à l'obtention de courbes, à variation non régulière, dont les allures sont illustrées par les courbes respectives de la figure 6 ci-dessous :

Figure 8. Courbes représentatives de K_e en fonction de la polarité du solvant.



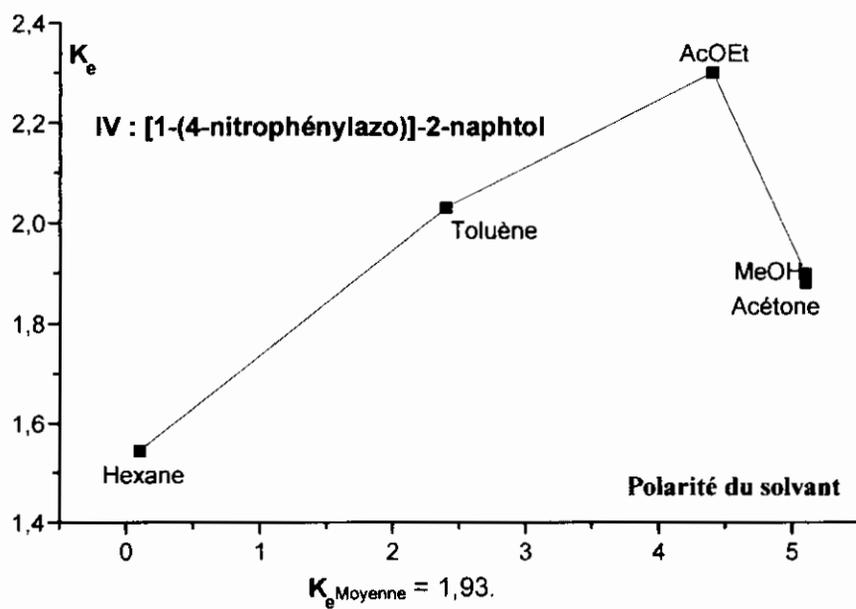
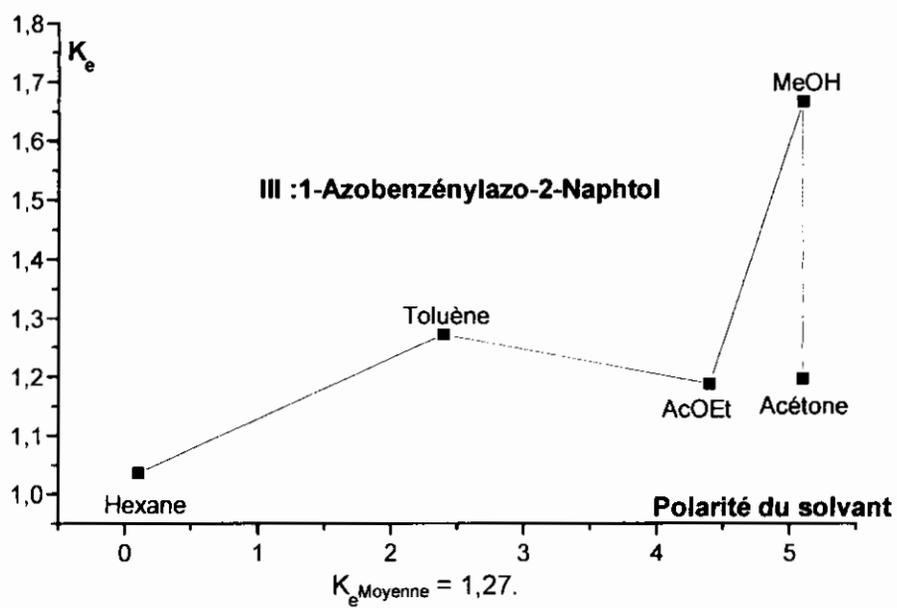
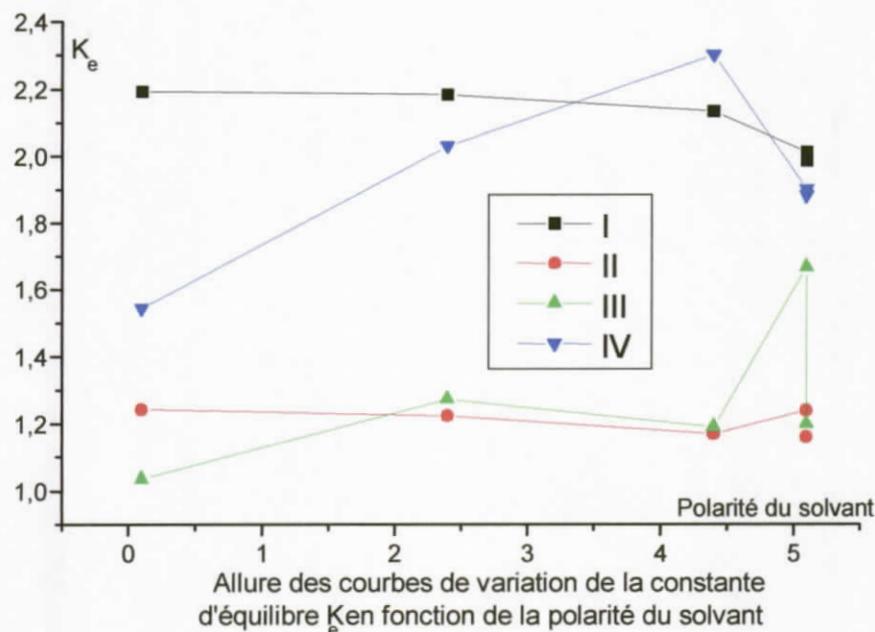


Figure 9.



4. Interprétation et Discussion.

L'examen des différentes courbes relatives aux quatre azo-composés montre que :

- pour le composé I, la forme quinonehydrazone est d'autant plus favorisée que la polarité du solvant diminue c'est-à-dire que la prédominance décroissante de cette dernière, en fonction du solvant utilisé, suit l'ordre :

Hexane > Toluène > AcOEt > MeOH > Acétone.

- pour le second composé, une variation analogue à la précédente est observée dans l'ensemble des solvants à caractère aprotique. Cependant dans le méthanol, qui est un solvant polaire protique, la forme quinonehydrazone est particulièrement favorisée conduisant à la séquence de classement décroissante suivante :

Hexane > MeOH > Toluène > AcOEt > Acétone.

- Pour le composé III et à l'exception du toluène, la courbe correspondante montre que contrairement aux deux cas précédents, la forme quinonehydrazone est d'autant plus favorisée que la polarité du solvant est élevée. Le cas du méthanol, solvant polaire protique, est particulièrement remarquable dans la mesure où l'augmentation de la forme quinonehydrazone paraît assez accentuée ainsi :

MeOH > Toluène > Acétone > AcOEt > Hexane.

- pour le composé IV, on observe une variation progressive croissante de la forme quinonehydrazone quand la polarité du solvant augmente dans les solvants apolaires ou de faible polarité et aprotiques comme l'hexane, le toluène et l'acétate d'éthyle, soit :

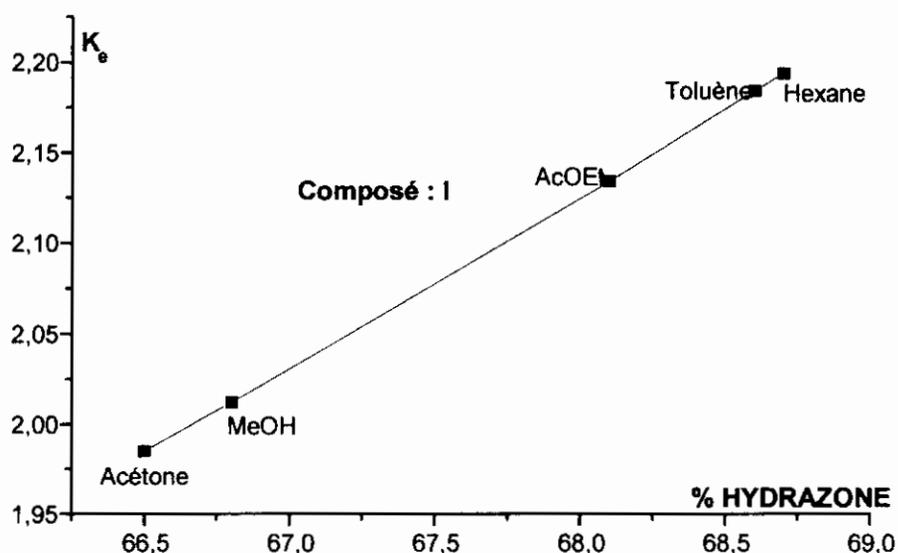
AcOEt > Toluène > Hexane.

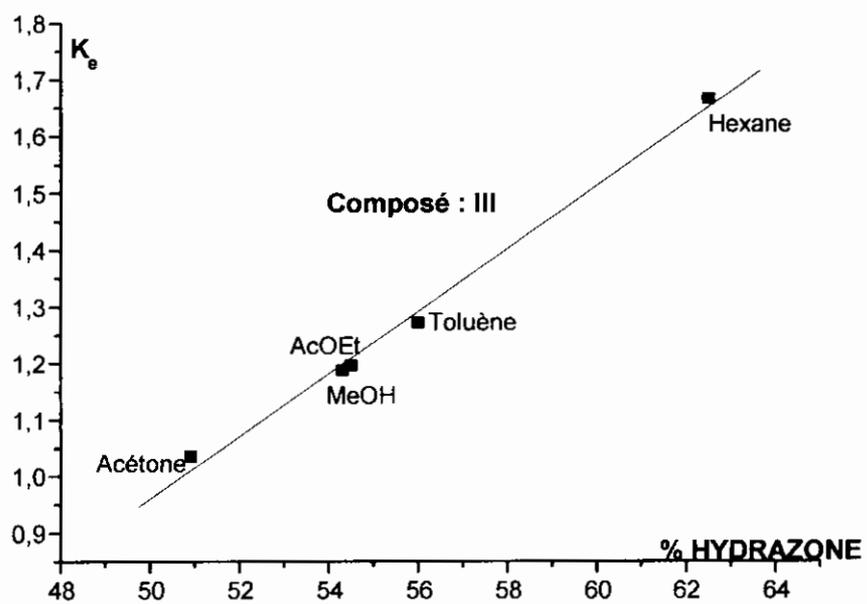
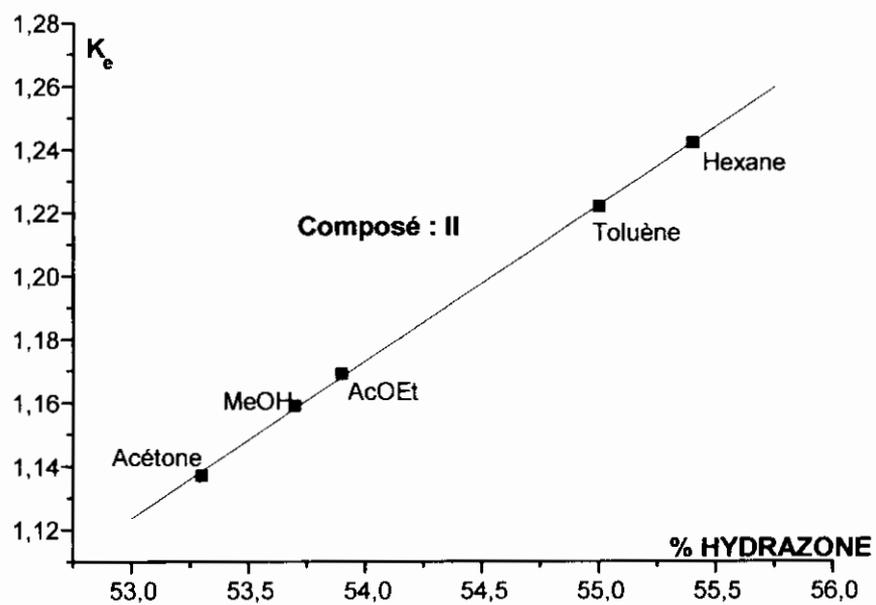
Par contre dans le cas de solvants de polarité élevée, comme le méthanol et l'acétone, on observe une diminution relativement accentuée avec cependant une légère augmentation de la forme quinonehydrazone quand le solvant est protique :

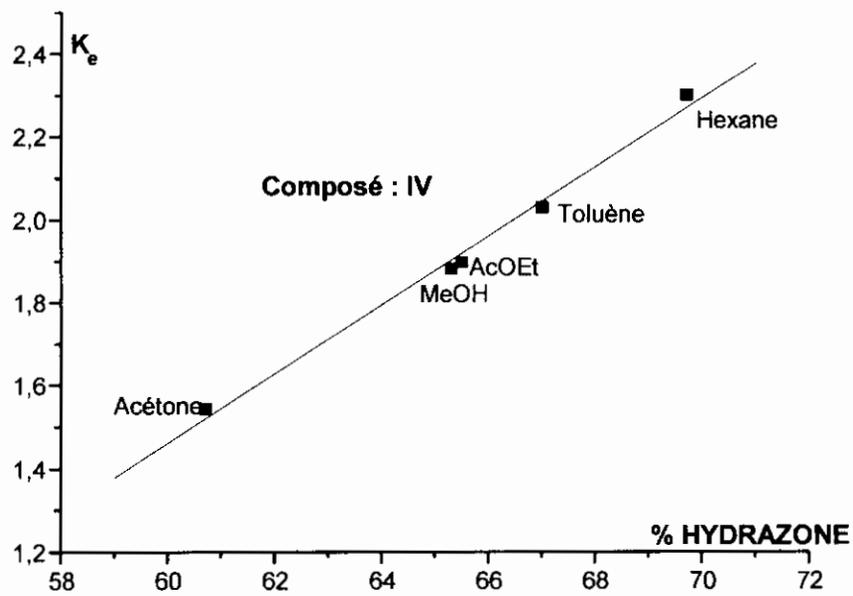
MeOH > Acétone

On constate aussi que le pourcentage respectifs des formes quinonehydrazone (ou azo), dans les différents solvants, est bien en relation linéaire avec les valeurs K_e des constantes d'équilibre calculées correspondantes (Figure 8).

Figure 10. Relation entre K_e et les pourcentages des formes tautomères.

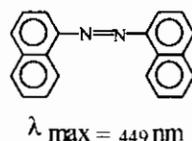






5. Evaluation de l'incrément d'écart solvatochromique par rapport à une molécule de référence.

Nous avons essayé d'évaluer quantitativement dans chacun des solvants, l'incrément d'écart solvatochromique $\Delta\lambda$ en nm caractéristique des groupements R par rapport à une molécule de référence azoïque symétrique dont la structure est :

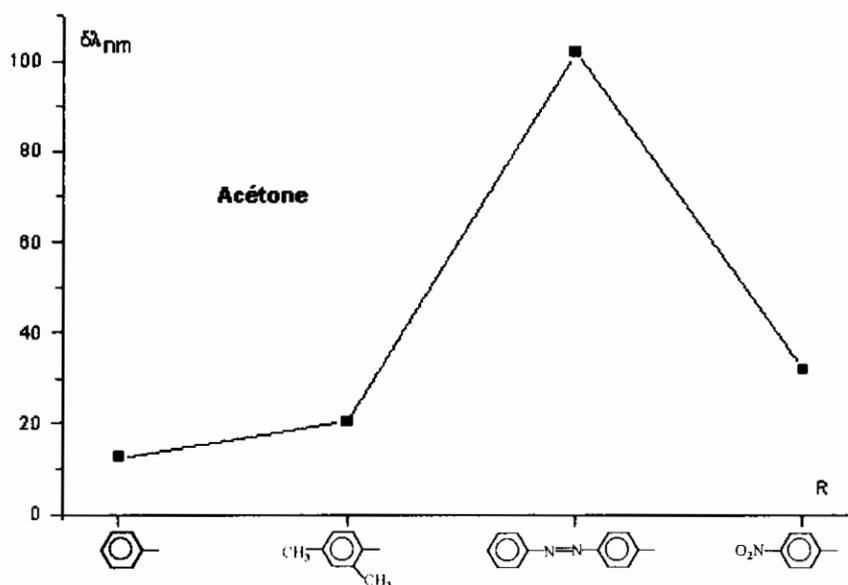


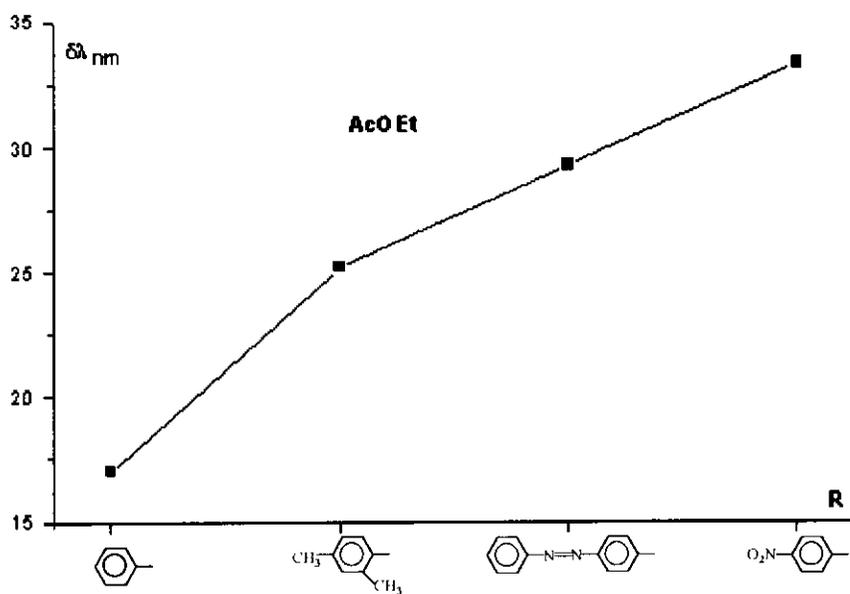
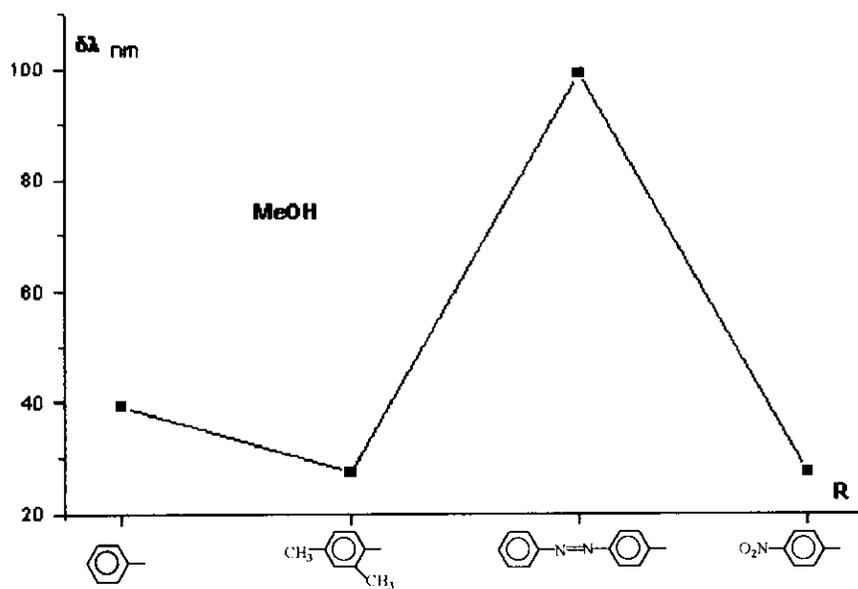
Les valeurs et les courbes représentatives correspondantes sont respectivement illustrées par le tableau 7 et la figure 2.

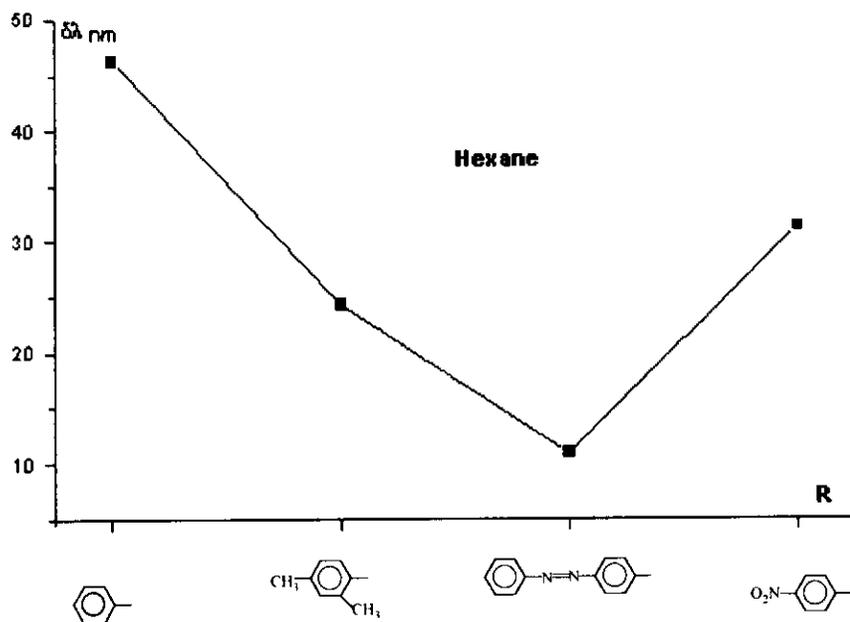
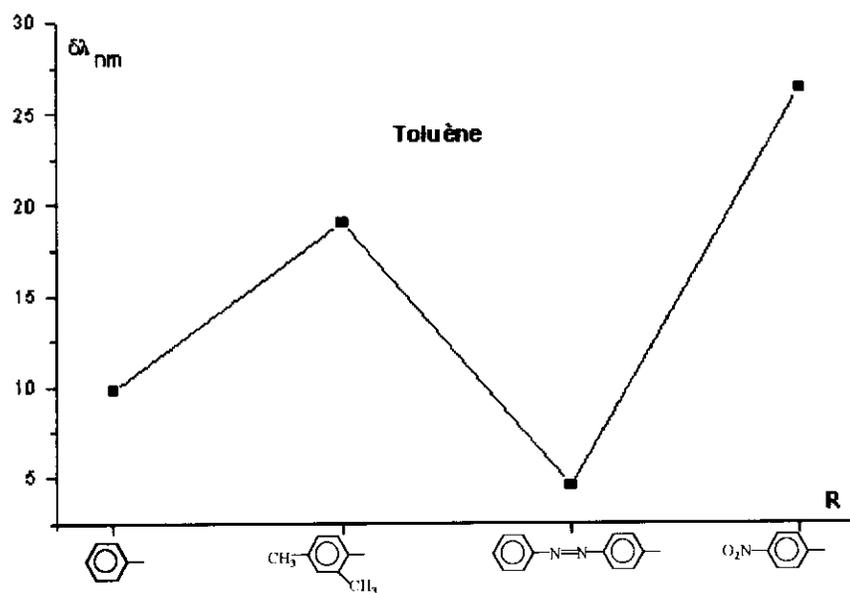
Tableau 7. Ecart $\Delta\lambda$ entre les maximums d'absorption des composés synthétisés par rapport au maximum d'absorption λ_{\max} (EtOH) = 449 nm de l'azonaphtalène .

R	Acétone	MeOH	AcOEt	Toluène	Hexane
	12,6	39,3	17	9,8	46,2
	20,4	27,2	25,2	19	24,3
	101,9	98,9	29,3	4,5	10,9
	31,8	27,3	33,3	26,3	31,3

Figure 11. Représentation des courbes de variation de $\delta\lambda_{nm}$ en fonction du groupe R dans chacun des solvants.

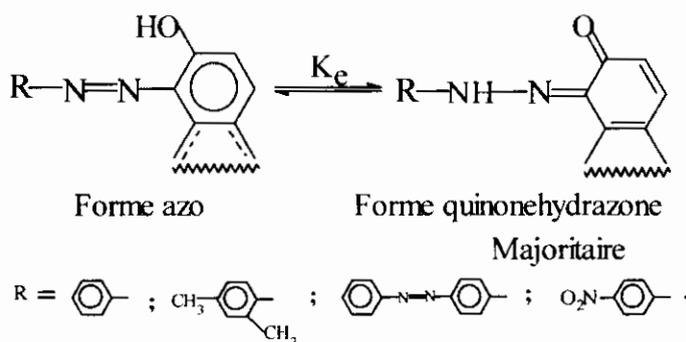






IV. CONCLUSION.

L'examen des résultats de cette étude a permis de montrer, qu'en solution, composés synthétisés sont bien le siège d'un équilibre chimique entre les deux principales formes azo et quinonehydrazone et que cette dernière structure est quantitativement prédominante dans l'ensemble des solvants considérés par rapport à la forme azo.



L'évaluation de la constante d'équilibre K_e , met en évidence que l'abondance de cette forme quinonique dépend aussi bien de ^{la} nature structurale de l'azo-composé d'une part et de la polarité du solvant utilisé d'autre part et qu'elle est en général favorisée par la diminution de la polarité du solvant mis en jeu.

V. PARTIE EXPERIMENTALE.

1. PROTOCOLE OPERATOIRE DE SYNTHÈSE.

On dissout sous agitation 0,054 mole d'amine aromatique dans une solution formée de 46 ml d'acide chlorhydrique et 16 ml d'eau. On ajoute 0,058 mole de nitrite de sodium préalablement dissout dans 20 ml d'eau glacée.

Une agitation modérée permet la formation du sel de diazonium. On ajoute ensuite goutte à goutte à froid (0-5°C), la solution de sel de diazonium formée à une solution aqueuse basique de β -naphthol constituée de 0,055 mole dissoute dans 45 ml de NaOH à 10%.

Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous agitation pendant 3h.

Le solide rouge-orangé résultant est filtré, séché et recristallisé dans l'acide acétique glacial [29].

2. MESURE DES POINT DE FUSION.

Les points de fusion sont mesurés à l'aide d'un banc Kofler à commande électronique préalablement étalonné, avant chaque mesure, avec les substances respectives suivantes :

- azobenzène : 68°C
- acétanilide : 114,5°C
- benzanilide : 163°C
- salophène : 191°C.

3. SPECTROSCOPIE U.V-VISIBLE.

Les spectres d'absorption électroniques sont enregistrés avec un spectrophotomètre UV-Visible de type ROLAND DG piloté par ordinateur sous logiciel SECOMAM S1000PC. Les longueurs d'onde λ des bandes d'absorption sont exprimées en nanomètre.

Les portes échantillons sont des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur.

4. TECHNIQUES DE PURIFICATION DES PRODUITS.

Purification des solvants.

Méthanol : Eb = 64,6 °C.

Le produit Merck 99,9 % est porté à reflux sur de la tournure de magnésium pendant 6 heures puis distillé. Le distillat obtenu est ensuite laissé sécher, pendant une nuit, sur tamis moléculaire 3A (10% w/v) puis distillé à nouveau [68].

Acétone : Eb = 56 °C.

Le produit Flucka de pureté 99,9% est séché sur tamis moléculaire 3A (10% w/v) pendant une nuit ; il est ensuite mis sous agitation avec l'anhydride borique B₂O₃ (5% w/v) pendant 24 heures puis distillé. En effet B₂O₃ est un excellent agent desséchant pour l'acétone et l'acétonitrile [69].

Ethanol : Eb = 78 °C.

Le produit commercial Aldrich 99,9% (absolu) est purifié selon la même procédure que le méthanol en utilisant les tamis moléculaires type 3A (5% w/v) [70].

Toluène : Eb = 111 °C.

Le produit Merck de qualité 99,9% est préalablement séché sur du chlorure de calcium puis distillé. Le distillat obtenu est ensuite stocké sur sodium pendant une nuit avant d'être distillé à nouveau sur P₂O₅ [71].

Hexane : Eb = 69 °C.

Le produit commercial Merck de qualité 99% est mis sous agitation dans l'acide sulfurique concentré, il est ensuite lavé à l'eau, séché sur sodium puis distillé [72].

Acétate d'éthyle : Eb = 77,1 °C.

Le produit commercial Prolabo 97% est porté à reflux sur K₂CO₃ pendant 24 heures, il est ensuite distillé sur P₂O₅ [73].

Purification des produits de synthèse.

Les produits de synthèse, conservés à l'obscurité, sont recristallisés deux fois dans l'acide acétique glacial avant leur utilisation pour la préparation des solutions à analyser

Préparation des solutions à analyser.

Les solutions des différents azo-composés de concentration 10⁻⁵ M sont préparées par dilution à partir d'une solution « mère » préalable 10⁻² M dans des fioles jaugées à bouchons rodés en verre Pyrex. Elles sont soigneusement conservées à l'obscurité à l'intérieur d'une boîte à gant rigoureusement sèche.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1]- Griffiths J., « Colour and Constitution of Organic Molecules », Academic Press, New York, 1976.
- [2]- Abrahart E.N., « Dyes and Their Intermediates », 2nd Ed., Edward Arnold Publishers., 1977, pp.72-116.
- [3]- Othmer K., « Encyclopedia of Chemical Technology », Vol.5, John Wiley and Sons, 1975.
- [4]- Lederer J., « Encyclopédie Moderne de l'Hygiène Alimentaire », Maloine S.A. Ed., 1987.
- [5]- Austin J.T., « Shreve's Chemical Process Industry », Mc Graw Hill, 1986.
- [6]- Zollinger H., « Color Chemistry », 2nd Ed., VCH Publishers Inc., New York, 1991.
- [7]- Venkataraman K., « The Chemistry of Synthetic Dyes », Vol.III., John Wiley and Sons, New York, 1978 pp.109-137.
- [8]- Sandler S. R. and Karo W., «Organic Functional Group Preparation », Vol. II, 2nd Ed., Chap.14, Academic Press Inc., 1986.
- [9]- Kim S.H., Ock K.S., Kim J.H., Koh K.N. and Kang S.W., *Dyes and Pigments*, 48, (1), 2001, pp.1- 6.
- [10]- Hinks D., Freeman H. S., Arai Y., Ando H., *Dyes and Pigments*, 48, (1), 2001, pp.7 -- 13
- [11]- Peter E., *Dyes and Pigments*, 48, (3), 2001, pp.187-195.
- [12]- Hedayatullah M., « Les colorants synthétiques », P.U.F. Edition , 1976, pp. 54-84.
- [13]- Albert J., Gonzalez A., Granell J., Moragaz R., Solans X. and Bardia M.F., *J.Chem.Soc.Dalton.Trans.*, 1998, 1781.
- [14]- Bertolasi V., Gilli P., Ferriti V. and Gilli G., *Chem.Eur. J.* , 1996, 2, 925.
- [15]- Warning D.R. and Hallas G., « The Chemistry and Application of Dyes », 2nd Ed., 1994,
Plenum Press, New York.
- [16]- Fennerty M.B. , *Gastrointest. Endosc.*, 1998, 47;3, pp.313-15.
- [17]- Shaffer R.T., Francis, J.M., Carrouger J.G., Root S.S., Angueira C.E., Szykowski R., Kadakia S.C., *Gastrointest. Endosc.*, 1998, 47;3, pp.257-60.

- [18]- Papazian A., Descombes P., Capron J.-P., Lorriaux A., *Gastroentero. Clin. Biol.*, **1985**, 9, pp.16-22.
- [19]- Dawsey S.M., Fleischer D.E., Wang G.Q., Zhou B., Kidwell J.A., Lu N., Lewin K.J., *China. Cancer*, **1998**, 83, 2, pp. 220-31.
- [20]- Niveloni S., Fiorini A., Dezi R., Pedreira S., Smecuol E., Vazquez H., Cabanne A., Boerr L.A., Valero J., Kogan Z., Maurino E., Bai J.C. ,*Gastrointest Endosc.*, **1998**, 47,3, pp.223-9.
- [21]- Yao W. and Qian X., *Dyes and Pigments*, 48, (1), **2001**, pp.43-47.
- [22]- Noonan J., « Handbook of Food Additives », Chemical Rubber Compagny, Cleveland, Ohio, **1968**, pp. 25-49.
- [23]- Zuckerman S. and Senackerib J., « Colorants for Foods, Drugs and Cosmetics In : Encyclopedia of Chemical Technology », 3rd Ed., Vol.6, Wiley, New York, **1979**, pp. 561-596.
- [24]- Venkataraman K., « The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes », John Wiley and Sons, New York, **1977**.
- [25]- Reichtardt C., « Effets de Solvant en Chimie Organique », Flammarion Sciences Ed., **1969**, pp. 11-126.
- [26]- Braude E.A., « Determination of Organic Structures by Physical Methods », Academic Press Ltd., New York, **1955**, Chap.4.
- [27]- Veysoglu T., Mitscher L.A. and Swayse J.K., *Synthesis*, n°10, 1980, pp. 807- 810.
- [28]- Serratosa F. and Xicart J., « Organic Chemistry In Action : *The Design of Organic Synthesis* », 2nd Ed., 1996, Elseviers Publishers, p.58.
- [29]- Vogel A.I. « Pratical Organic Chemistry », 3rd Ed., **1991**, pp.946-952.
- [30]- Saunders K.H. and Allen R.L.M., « Aromatics Diazo Coumpounds », 3rd. Ed., Edward Arnold, London, **1985**.
- [31]- Bourne J.R. , Ravindranath K. and Thoma S., *J.Org.Chem.*, 53, **1988**, pp. 5166-69.
- [32]- Weaver M.A. and Shuyleworth L., *Dyes and Pigments*, 3, **1982**, pp. 81-85.
- [33]- Butler R.N, *Chem. Rev.* 75, **1975**, pp. 241-44.
- [34]- Kishimoto S., Okushi T. and Hirashima T., *Chem. Abstr.*, **1985**, 102, 23756q.
- [35]- Sokolowska J., Hinks D. et Freeman H.S., *Dyes and Pigments*, 48, (1), **2001**, pp. 15-27.

- [36]- Yagi Y., *Bull.Chem.Soc.Japan*, Vol.36, n°5,1963, pp. 487-492.
- [37]- Riddick J.A. and Bunger W., « Techniques of Chemistry : Vol.II, *Organic Solvents* », John Wiley and Sons, 3th.Ed., 1970.
- [38]- Leonard J., Lygo B. and Procter G., « *Advanced Practical Organic Chemistry* », 2nd.Ed.,Chapman and Hall, New York, 1996.
- [39]- Brenon-Audat F., Rafflegeau F. et Prevoteau D., « *Chimie Inorganique et Générale : TP Commentés* », 2nd Ed., Dunod, Paris,1999, pp.139-145.
- [40]- Tremillon B., « *La Chimie en Solvants non aqueux* », PUF , 1971, p.102.
- [41]- Berger S., Hauff S., Niederer P. and Rieker A., *Tetrahedron Lett.*, 1972, 2581.
- [42]- Bubnov N.N., Bilevitch K.A., Poljakova L.A. and Okhlobystin O.Y., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*,1972, 1058.
- [43]- Koshi J.K., *Acta Chem. Scand.*,44,1990, 409.
- [44]- Parker A.J., *Phys. Org. Chem.*, 5, 1967, 173.
- [45]- Elvers B., Hawkins S. and Russey W., « *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry : Analytical Methods I* », Vol.B5, 5th Ed., VCH Publishers, New York, 1994, p.259.
- [46]- Mulliken R.S., *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 1952, 811.
- [47]- Lefèvre R.J.W., Radford D.V., Ritchie G.L.D. and Stiles J.P., *Chem.Com.*, 1967, 1227.
- [48]- Sawyer D.T. ; Heineman, W.R. , Beebe J.M. « *Chemistry Experiments for Instrumental Methods* », John Wiley and Sons Inc., 1984, pp.215-221.
- [49]- Okawara M., Kitao T., Hirashima T. and Matusyuka A., « *Organic Colorants* », Elsevier Science Publishers, 1988, pp.114-120.
- [50]- Villanuala L., Carballido A. and Muniz J., *J.An.Bromatol.*, 1968, 20, pp.113-136.
- [51]- Hantzsch A., *Chem. Ber.*, 55, 1922, 953.
- [52]- Dimroth O., *Ann. Chem.*, 399, 1913, 91.
- [53]- Meyer K.H., *Chem. Ber.*, 47, 1914, 826.
- [54]- Kundt A., *Ann. Phys. Chem.*, 4, 1878, 34.
- [55]- Scheibe G., Felger E. and Roessler G., *Chem. Ber.* , 60, 1927, 1406.
- [56]- Shawali A.S., Harb N.M.S. and Bdahdah K.O., *J. Heterocycl. Chem.*, 22, 1985, 1397.
- [57]- Traven V.F., Tsykangova A.M. and Stepanov B.L., *Zh. Org. Khim.*,21, 1985, 1539.

[*Chem. Abstr.* **1985**, 103, 143344w.].

[58]- Kelemen J., Kormany G. and Rihs J., *Dyes and Pigments* , 3, **1982**, 249.

[59]- Kishimoto S., Kitahara S., Manabe O. and Hiyama H., *J. Org. Chem.*, 43, **1978**, 3882.

[60]- Cox R.A. and Buncl E., « The Chemistry of the Hyrazo, Azo and Azoxy Groups » , In : Patai S. Ed., John Wiley and Sons, New York , **1975**, p.838..

[61]- Mustroph H., *Z. Chem.*, 27, **1987**, 281.

[62]- Stoyanov S. and Antonov L., *Dyes and Pigments* , 10, **1988**, 33.

[63]- LYCKA A., *Dyes and Pigments*, 43, n°1, **1999**, pp. 27-32.

[64]- Lycka A. and Machacek V., *Dyes and Pigments*, 7 , **1986**, 171.

[65]- Bell S.J., Mazzola E.P. and Coxon B., *Dyes and Pigments*, 11, **1989**, 93.

[66]- Christian, G.D. , « Analytical Chemistry », 3rd.Ed., Wiley, New York, **1980**, pp. 411-413.

[67] - Abbott L.C., Faul P.M., Jansen L., Oakes J., Smith J. R. and Moore J.N. *Dyes and Pigments*, 48, (1), **2001**, pp.49-56.

[68]- Leonard J., Lygo B. and Procter G., « Advanced Pratical Organic Chemistry », 2nd.Ed., Blackie Academic and Professional (*Chapman and Hall*), New York, **1996**, p. 64.

[69]- Burfield D.R. and Smithers R.H., *J.Org.Chem.*, **1978**, 43, p.3966

[70]- Burfield D.R. and Smithers R.H., *J.Org.Chem.*, **1983**, 48, p.2420.

[71]- Perrin D.D., Armarego W.L.F. and Perrin D.R., « Purification of Laboratory Chemicals », 2nd Ed., Pergamon Press, New York, **1980**, pp. 436-437.

[72]- Riddick J.A. and Bunger W.B., « Techniques of Chemistry : *Organic Solvents* », Vol.II, 3th. Ed., Wiley Interscience, New York, **1970**, pp.594-595.

[73]- Vogel A.I., *J.Chem.Soc.*, **1948**, p.624.



Chapitre III .

***ESSAIS D'INTERPRETATION ET D'ILLUSTRATION
GRAPHIQUE DES DEPLACEMENTS BATHO- et
HYPSOCHROMES INDUITS PAR DES FACTEURS
STRUCTURAUX SUR DES FAMILLES HOMOLOGUES DE
QUELQUES AZO-COMPOSES TINCTORIAUX.***

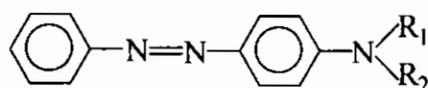
I. INTRODUCTION.

Les effets des densités électroniques de sites basiques d'amino-azobenzènes chromogènes sur les phénomènes de tautométrie, de la résonance et des propriétés d'absorption électroniques en relation avec les facteurs structuraux intrinsèques inductifs et mésomères et les chélation potentielle par liaisons hydrogène inter- et intra-moléculaires ont été largement discutés et interprétés, depuis déjà fort longtemps, par E. SAWICKI et Collaborateurs [1-6].

Les résultats historiques de leurs travaux, souvent fragmentaires et partiels, ont permis d'orienter et de canaliser, encore de nos jours, beaucoup de chercheurs à s'investir et à s'intéresser à l'exploitation des phénomènes physico-chimiques régissant ce domaine d'intérêt appréciable en stratégie de synthèse organique.

Partant des résultats obtenus par les auteurs précités, nous nous sommes proposé, d'examiner et d'étudier les variations des propriétés d'absorption électronique en UV-Visible d'une série d'azo-composés tinctoriaux synthétiques en vue d'apporter une modeste contribution analytique et graphique complémentaire à l'étude de ces phénomènes.

Il est clair et connu qu'en solution alcoolique, les spectres d'absorption électroniques d'azo-composés aromatiques de structure :



présentent généralement trois principales zones distinctes d'absorption caractéristiques :

- une faible absorption dans la zone allant de 440 à 470 nanomètres , attribuée généralement à la transition des électrons libres non liants du groupe azo et symbolisée arbitrairement aussi bien par :

$n \rightarrow V$ par P. BIRNBAUM et Coll. [7]

$n \rightarrow \pi^*$ par M. KASHA et Coll. [8]

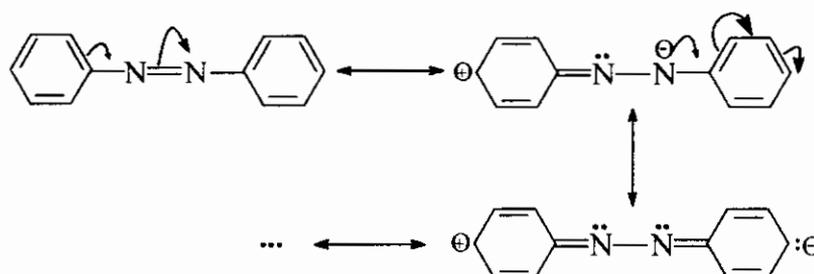
$N \rightarrow A$ par G. WHELAND [9].

Cette bande d'absorption intéressante a largement été étudiée et exploitée par A. BURAWOY en l'attribuant dans ses travaux à une transition de type radicalaire du groupe azo et qui la baptisa en conséquence bande R [10].

- des bandes d'absorption d'intensité modérée dans la zone allant de 210 à 290 nanomètres capables d'augmenter corrélativement avec l'importance des cycles aromatiques impliqués [11].
- la bande classique du noyau benzénique autour de 205 nanomètres pouvant elle aussi subir des fluctuations similaires au cas précédent en fonction de l'importance du nombre de noyaux benzéniques mis en jeu dans la structure globale [12].

Les deux dernières bandes, sont conventionnellement dénommées bandes E.

Le spectre électronique de l'azobenzène, par exemple, montre en effet la présence d'une bande d'absorption intense à 319 nanomètres relative au phénomène de conjugaison entre le groupe azo $-N=N-$ et les noyaux benzéniques de la molécule mis en relief par l'illustration schématique suivante [10] :



La fixation de substituants électro-donneurs ou accepteurs sur les noyaux benzéniques de cette structure de base influe sur les transitions électroniques qui sont dépendantes aussi bien de la nature, du nombre et des positions relatives des différents groupements impliqués. En effet, ces derniers peuvent engendrer une diminution ou une augmentation de l'énergie de la forme zwitterion provoquant ainsi une diminution ou une exaltation de l'écart énergétique ΔE entre l'état fondamental et l'état excité entraînant par conséquent selon le cas un déplacement bathochrome ou hypsochrome de l'absorption [13-15].

Nous nous sommes alors proposé d'examiner et d'étudier les propriétés d'absorption électronique de quelques séries d'azo-composés synthétiques commerciaux que nous avons tout simplement purifié par recristallisation dans l'acide

acétique glacial tout en essayant d'interpréter les variations respectives de leurs λ_{\max} corrélativement aux aspects constitutionnels de leurs structures.

Notre choix s'est porté sur quelques catégories représentatives d'azo-composés dont la plupart sont déjà décrits dans la littérature et pour lesquels nous avons particulièrement essayé de d'illustrer et d'interpréter graphiquement les paramètres d'absorption électronique par rapport aux facteurs structuraux intrinsèques.

Il convient de préciser que ces substances font toujours l'objet de permanentes investigations en recherche et connaissent encore de nos jours un important usage agro-sanito-industriel qui ne cesse de se développer [15-30].

Nous allons, dans ce qui suit, examiner successivement quelques catégories représentatives d'azo-composés qui mettent en relief des cas de figure classiques à savoir :

- 1 . *para-azobenzènes mono-substitués*
- 2 . *para-Alkylamino-azobenzènes chromogènes*
- 3 . *para-Acylalkylamino-azobenzènes chromogènes .*
- 4 . *dérivés arylazo ortho-, méta- et para- substitués .*

II. DETERMINATION DES MAXIMUMS D'ABSORPTION EN SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.

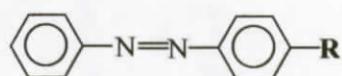
1. Dérivés mono-substitués en para.

a. Série.1 : solutions alcooliques de para-azobenzènes.

Une série de solutions alcooliques (EtOH) de concentrations très diluées (de l'ordre de 10^{-5} mol/l) ont été préparées et conservées à l'obscurité à température ambiante jusqu'à la mesure de leur absorbance par spectroscopie UV-Visible.

Les produits étudiés et les valeurs de leurs λ_{\max} en nm sont indiqués dans le tableau. 1 ci-dessous :

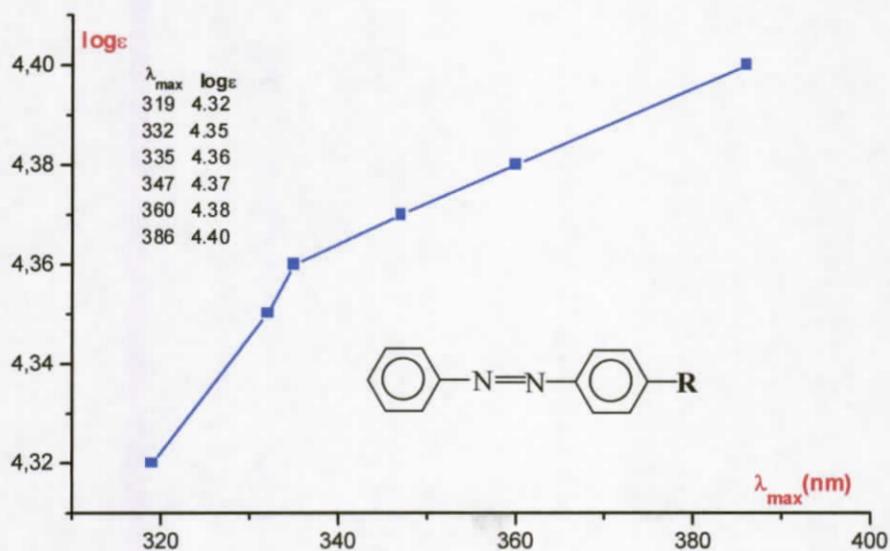
TABLEAU 1 . para-azobenzènes mono-substitués :



Azo-composé	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\log \epsilon$	$\sigma_{\text{para}}(\text{Hammett})$	$\Delta\lambda_1$ (nm)	$\Delta\lambda_2$ (nm)
	319	4,32	0.00	00	00
	332	4,35	+0.78	13	13
	335	4,36	-0.17	3	16
	347	4,37	-0.01	12	28
	360	4,38	-0.15	13	41
	386	4,40	-0.66	26	67

$\Delta\lambda_1$ (nm) : incrément d'écart inter- substituants .

$\Delta\lambda_2$ (nm) : incrément bathochrome des substituants par rapport à l'azobenzène pris comme référence.



Courbe 1. Corrélation graphique entre λ_{\max} et $\log \epsilon$ de quelques dérivés d'azobenzènes mono-substitués en para.

On observe pour cette série une variation décroissante des λ_{\max} en fonction de la nature structurale du groupement R dans l'ordre séquentiel suivant :

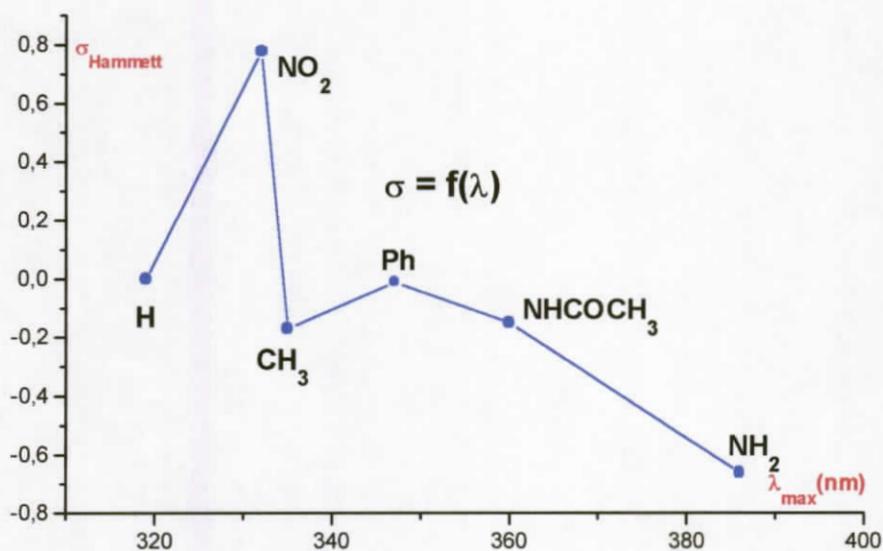


On en déduit, en effet, que le facteur électromère prédominant dans le déplacement bathochrome des λ_{\max} en fonction des substituants en para portés par le noyau azobenzénique provient principalement du pouvoir mésomère des groupements respectifs impliqués qui permet la génération de plusieurs formules limites de résonance rendant alors l'écart énergétique entre les différentes transitions électroniques caractéristiques des états fondamentaux et excités respectives plus réduit et entraînant par conséquent une exaltation de la conjugaison par mésomérie donc une augmentation de la stabilité de la structure globale du système considéré.

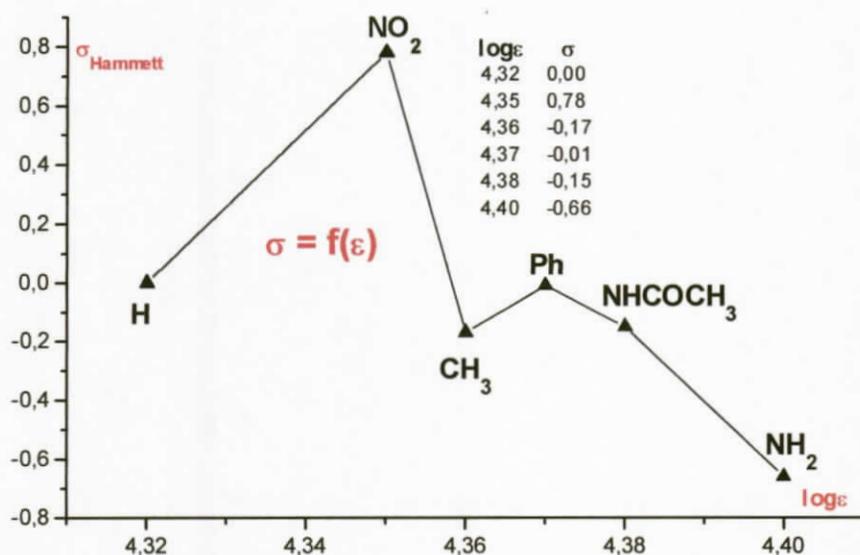
Le cas de la présence des groupements $-\text{NH}_2$ et $-\text{NHCOCH}_3$ illustre bien le phénomène :



La variation des positions des maximums d'absorption en fonction de la nature des substituants mis en jeu peut être représenté quantitativement par la courbe correspondante $\sigma = f(\lambda)$ où σ est la constante de Hammett du substituant impliqué.



Courbe 2. Corrélation graphique entre σ_{para} (Hammett) et λ_{\max} des azobenzènes para - substitués.



Courbe 3. Corrélation graphique entre σ_{para} (Hammett) et $\log \epsilon$ des azobenzènes para - substitués.

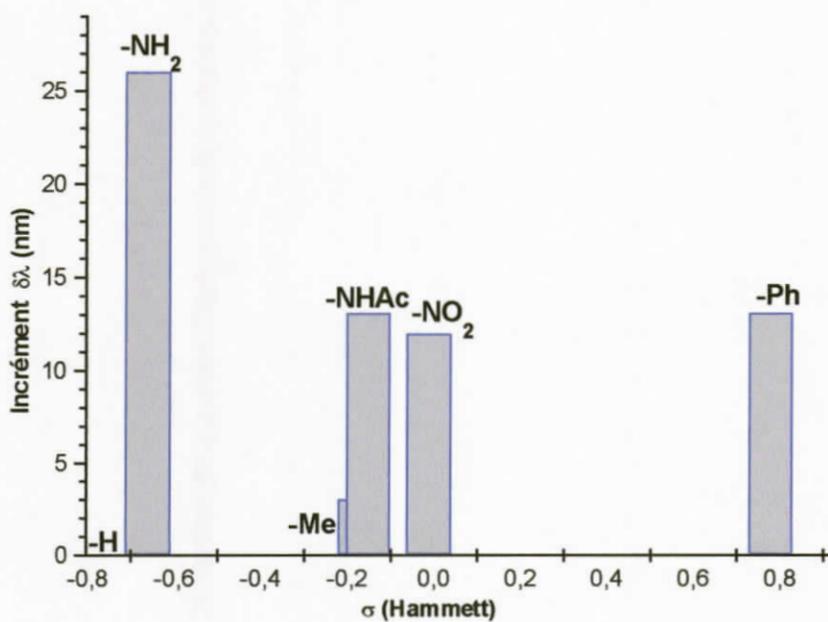


Diagramme 1. Corrélation graphique entre σ_{para} (Hammett) et les incréments $\delta\lambda_1$ (nm) des azobenzènes para - substitués.

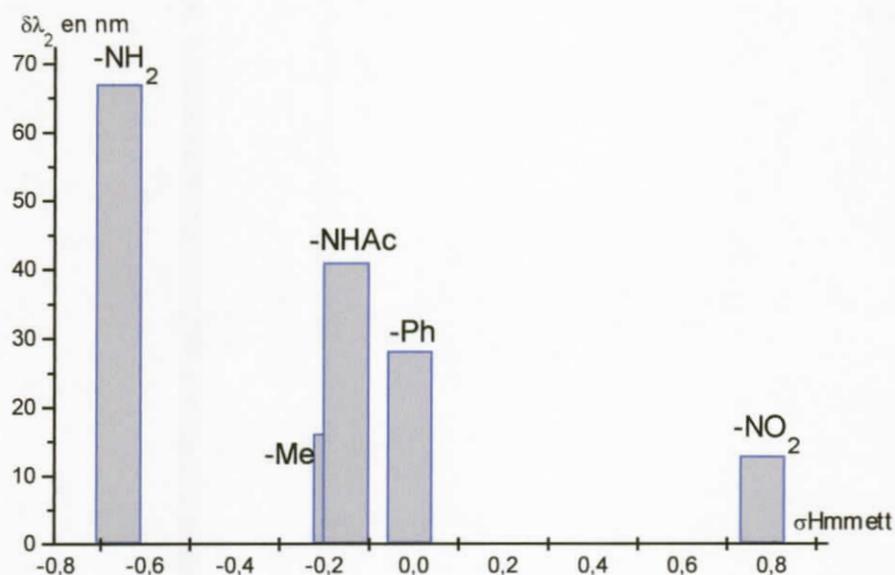
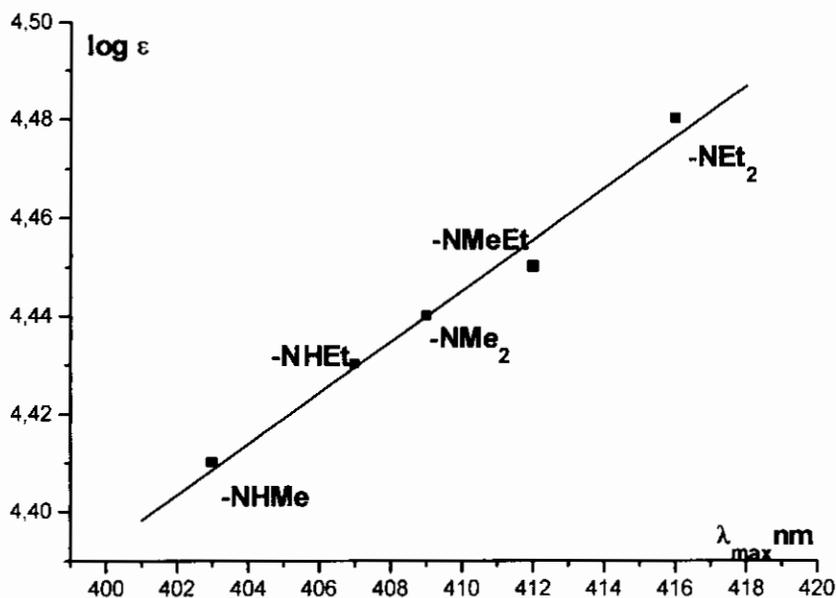


Diagramme 2. Corrélation graphique entre σ_{para} (Hammett) et les incréments $\delta\lambda_2$ (nm) des azobenzènes para - substitués.

b. Série 2. Solutions de dérivés de para-alkylamino-azobenzènes.

TABLEAU 2 . para-Alkylamino-azobenzènes chromogènes (EtOH).

Azo-composés	λ_{max} (nm)	$\log\epsilon$
	386	4,40
	403	4,41
	407	4,43
	409	4,44
	412	4,45
	416	4,48



Courbe 4. Corrélation graphique entre λ_{\max} et $\log \epsilon$ de quelques para-alkylaminoazobenzènes.

Cette famille de composés montre clairement que λ_{\max} subit une variation bathochrome croissante dans l'ordre séquentiel suivant :



Le facteur principal responsable de ces déplacements de λ_{\max} vers les grandes longueurs d'onde est directement lié au pouvoir inductif donneur des substituants R portés par l'azote de la fonction amine ; en effet le doublet non liant de l'azote est d'autant plus disponible à rentrer en conjugaison avec le reste de la structure que ce dernier est porteur de groupements alkyles électrodonneurs par effet inductif.

On remarque aussi que les intensités des bandes d'absorption maximales respectives se rangent suivant le même ordre et que leur variation par rapport aux λ_{\max} correspondantes est pratiquement linéaire pour les dérivés N-mono- et di-alkylés.

L'évaluation quantitative en nanomètres des incréments $\Delta\lambda$ caractéristiques des substituants respectifs impliqués, par rapport au para - aminoazobenzène, montre l'évolution suivante :

-NR ₂	-NH ₂	-NHMe	-NHEt	-NMe ₂	-NMeEt	-NEt ₂
$\Delta\lambda$ (nm)	00	17	21	23	26	30

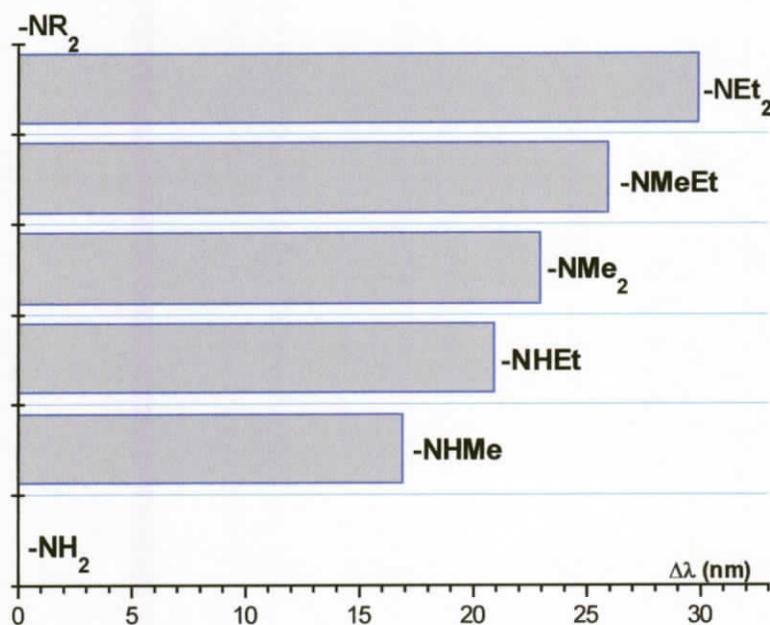
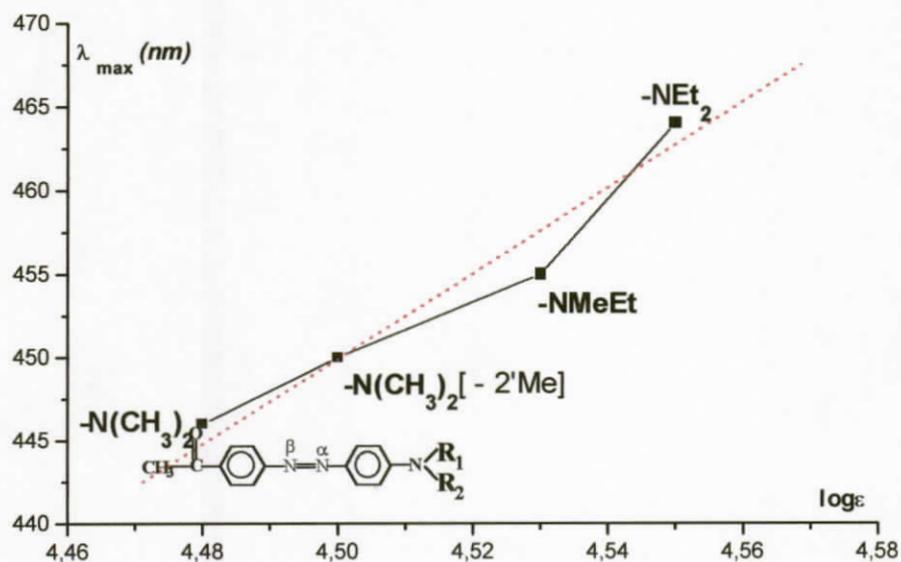


Diagramme 3. Evolution quantitative des incréments $\delta\lambda$ en fonction du groupe NR₂ en para.

c. Série 3. Solutions alcooliques de para-Acylalkylamino-azobenzènes .

TABLEAU 3 . para-Acylalkylamino-azobenzènes chromogènes (EtOH).

Azo-composé	λ_{\max} (nm)	log ϵ
	446	4,48
	450	4,50
	455	4,53
	464	4,55



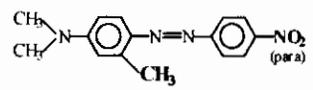
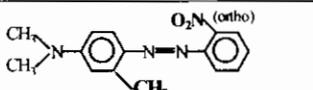
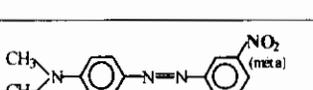
Courbe 5. *para*-Acylalkylamino-azobenzènes

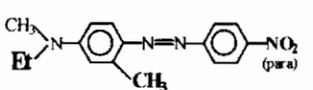
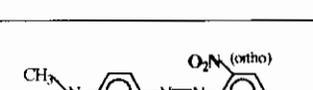
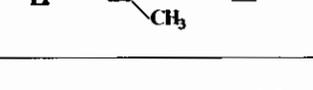
2. Influence des positions ortho-, méta-, para- sur λ_{\max} .

a). Cas de groupes électro-attracteurs : $-CN$, $-NO_2$, Ac .

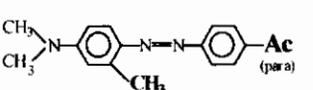
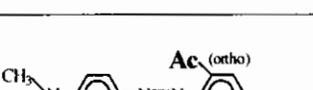
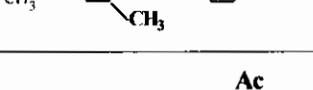
a. Dérivés nitrés

Composé	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
	475	4,50
	440	4,43
	431	4,46

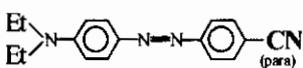
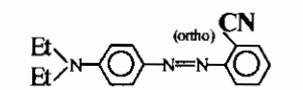
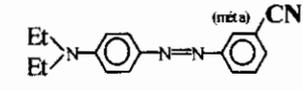
Composé	λ_{\max} (nm)	log ϵ
	489	4,49
	447	4,43
	441	4,46

Composé	λ_{\max} (nm)	log ϵ
	485	4,48
	449	4,43
	445	4,47

b. Dérivés acylés.

Composé	λ_{\max} (nm)	log ϵ
	465	4,5
	452	4,50
	424	4,45

c. Dérivés alkylaminoazonitriles.

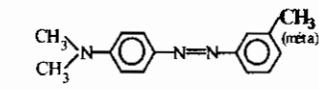
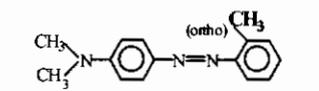
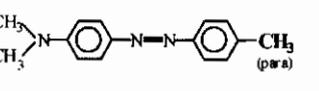
Composé	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
	466	4,51
	462	4,48
	446	4,45

L'influence des positions respectives des groupements électroattracteurs considérés (-CN, -NO₂, Ac-), montre une évolution croissante des longueurs d'onde λ_{\max} dans l'ordre suivant :

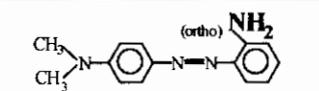
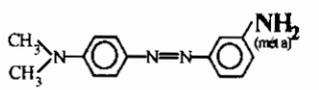
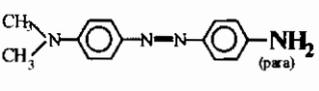


β). Cas de groupements électro-donneurs (inductif, mésomère): -Me, -NH₂, -F.

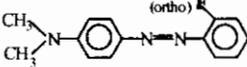
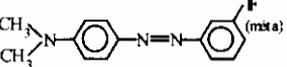
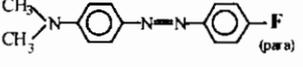
a. Dérivés méthylés.

Composé	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
	500	4,38
	512	4,63
	522	4,64

b. Amino- dérivés.

Composé	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
	452	4,36
	455	4,36
	458	4,48

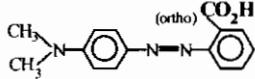
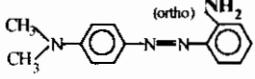
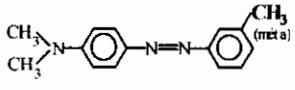
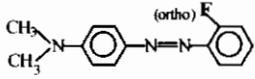
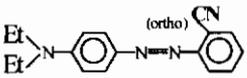
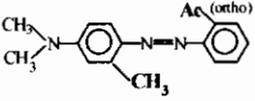
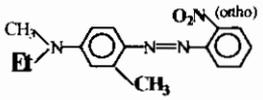
c. Dérivés fluorés.

Composé	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
	510	4,17
	512	4,61
	520	4,38

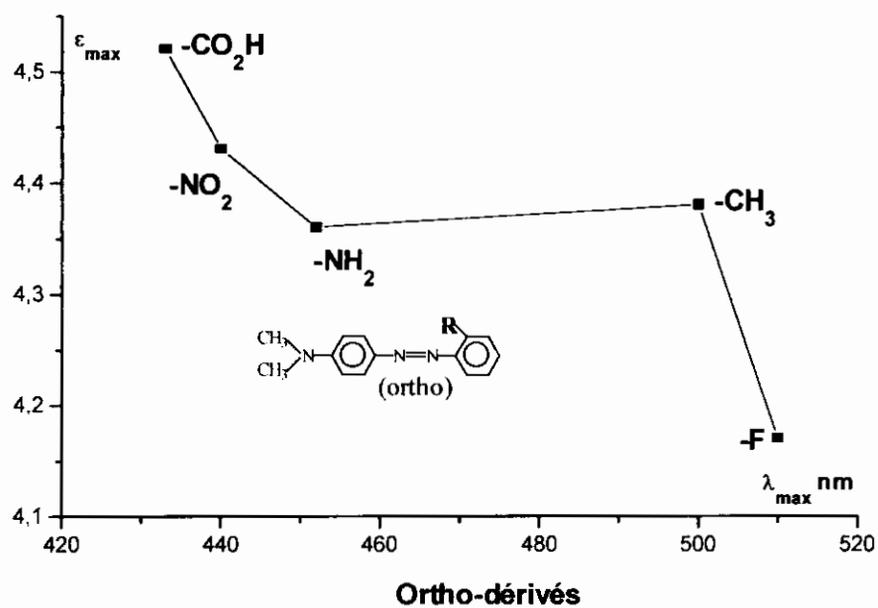
Pour l'ensemble des groupements: -Me, -NH₂, -F, on constate une évolution croissante des longueurs d'onde λ_{\max} dans l'ordre suivant :



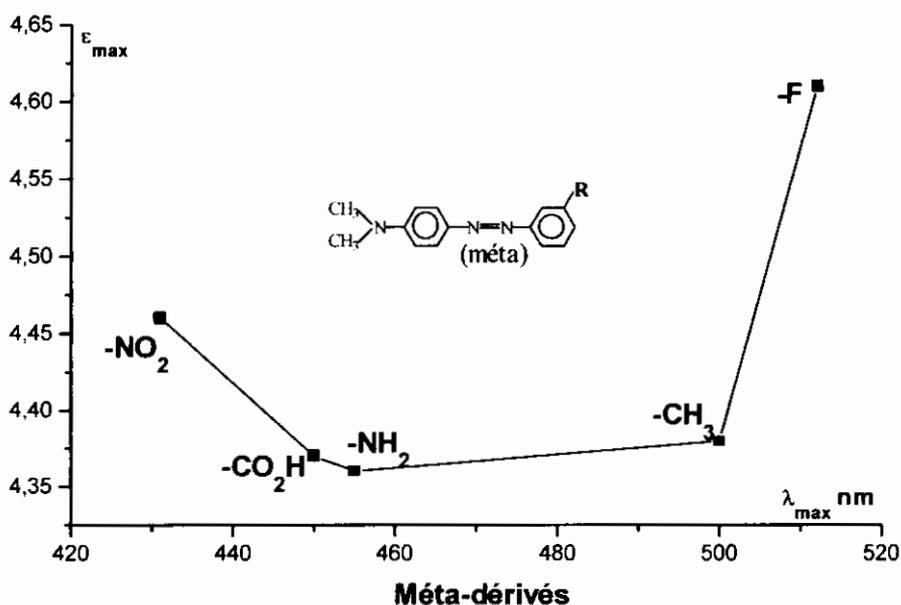
3. Examen comparatif des différentes séries.

Ortho-Composés	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
	433	4,52
	452	4,36
	500	4,38
	510	4,17
	462	4,48
	452	4,50
	449	4,43

	447	4,43
	440	4,43



Méta-Composés	λ_{\max} (nm)	log ϵ
	500	4,38
	455	4,36
	450	4,37
	512	4,61
	431	4,46



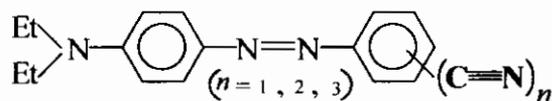
La variation de λ_{max} est fonction de la nature du substituant R fixé en méta dans les structures chromogènes azoïques considérées et suit la séquence de classement croissant dans l'ordre suivant :



Les principaux facteurs justifiant ce classement sont en effet essentiellement d'ordre électromère dont dépend l'étendue de la conjugaison du système considéré.

III. CAS DE DERIVES CYANO.

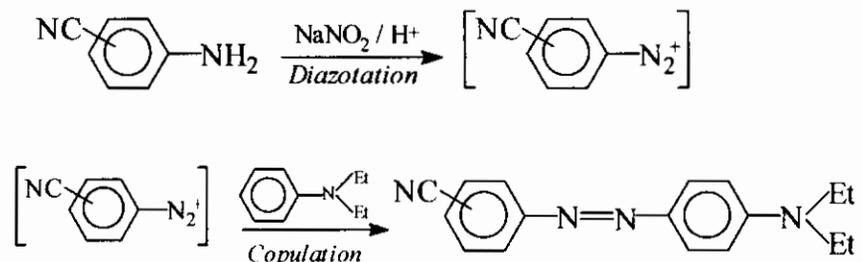
Une série de dérivés de diéthylaminoazobenzène mono-, di- et trisubstitués par le groupement cyano -CN de formule générale :



a été synthétisée en utilisant deux voies d'accès classiques appropriées respectivement aux dérivés mono- et poly-substitués :

1. Préparation des monocyano- diéthylaminoazobenzène.

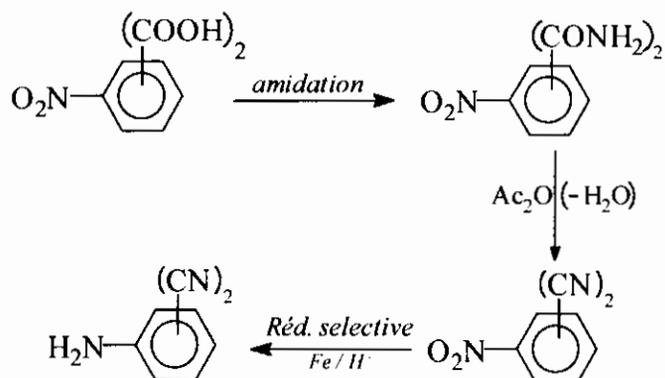
Les dérivés ortho-, méta- et para- monocyano- diéthylaminoazobenzène ont été obtenus par diazotation à partir d'ortho-, méta- et para- monocyanoanilines correspondantes suivie d'une réaction de copulation diazoïque sur la N,N-diéthylaniline selon le schéma :



Les monocyano- diéthylaminoazobenzènes formés sont isolés sous forme de cristaux solides de couleur orange et recristallisés dans l'éthanol.

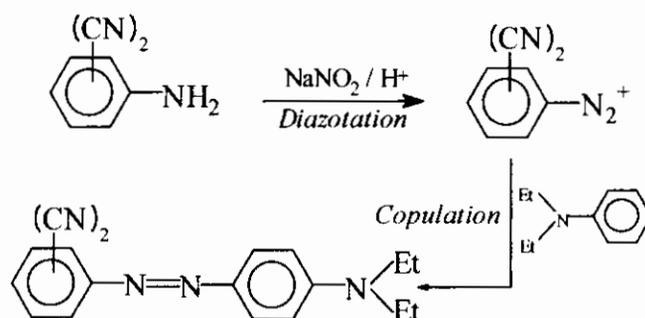
2. Préparation des polycyano- diéthylaminoazobenzènes.

Les dérivés dicyano plus difficilement accessibles sont préparés à partir de dérivés nitrobenzènedicarboxylique acide correspondants qu'on transforme en diamides suivie d'une déshydratation par l'anhydride acétique qui nous conduit à l'obtention du dicyanonitrobenzène selon le schéma :



Les rendements en dicyanoanilines sont moyens (de l'ordre de 60 à 70%) à cause de l'étape de déshydratation.

On transforme ensuite, comme précédemment, des dicyanoanilines formées par diazotation en diazoniums correspondants lesquels copulés avec la N,N-diéthylaniline conduisent à la formation des azo-composés dicyanés attendus avec des rendements appréciables de l'ordre (de 85 à 90%) selon la suite de réactions suivantes :



Cette catégorie d'azo-composés poly-cyano se présentent sous forme de solides de couleur rouge foncée à nuance noirâtre dont les qualités tinctoriales sont plus importantes.

La variation des positions relatives des groupements -CN dans le reste aryle non aminé de la structure azoïque globale induit, en fonction du solvant, des écarts d'absorption notables.

3. Etude solvatochromique.

Nous allons dans ce qui va suivre essayer de réaliser une étude succincte de solvatochromie par spectrométrie UV-Visible, non décrite à notre connaissance, dans quatre solvants différents et de donner une illustration graphique des phénomènes observés.

L'examen des bandes d'absorption dans le visible, pour chacun des azo-composés considérés, dans une série de solvants de polarité variable, conduit à l'obtention des résultats regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4. Maximums d'absorption de cyano-aminoazobenzènes.

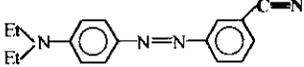
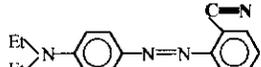
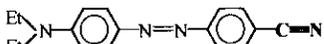
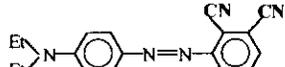
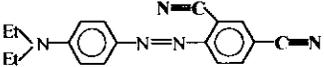
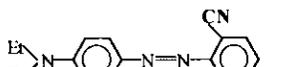
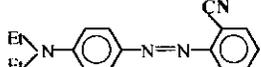
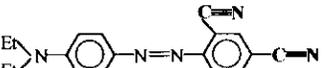
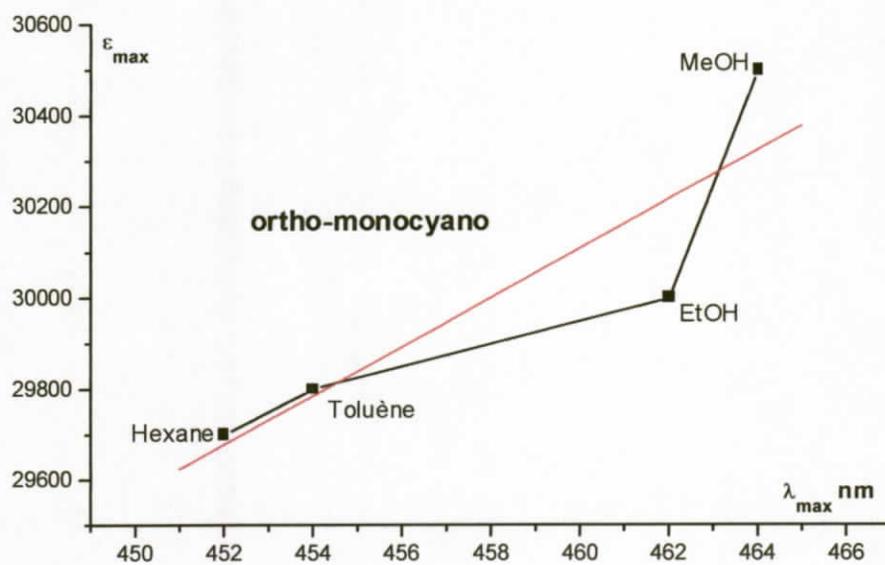
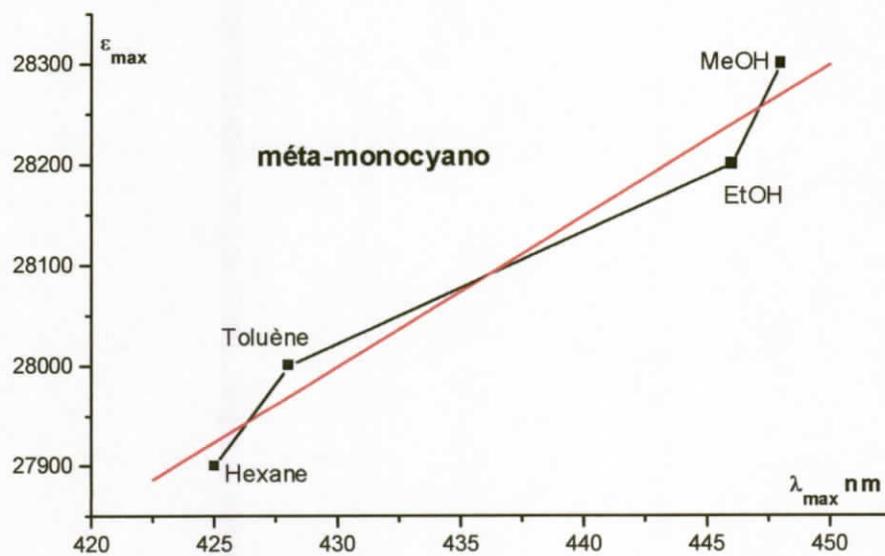
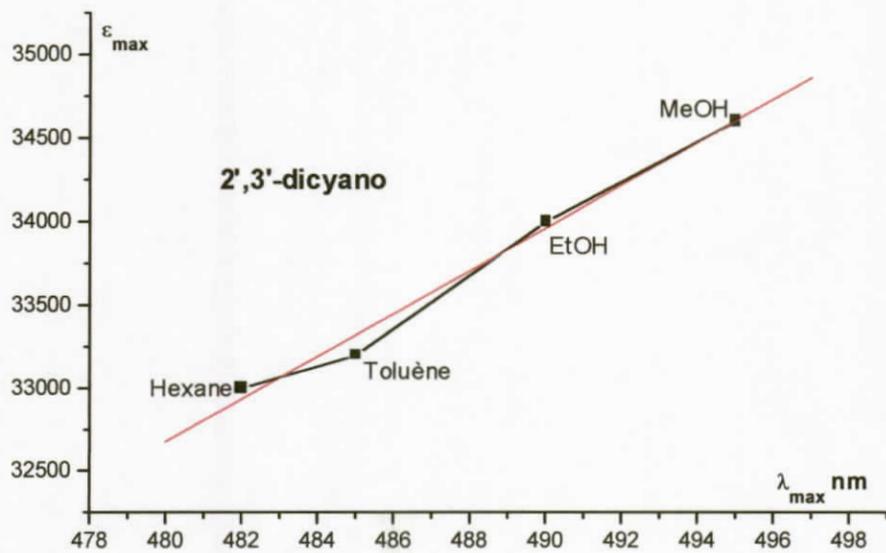
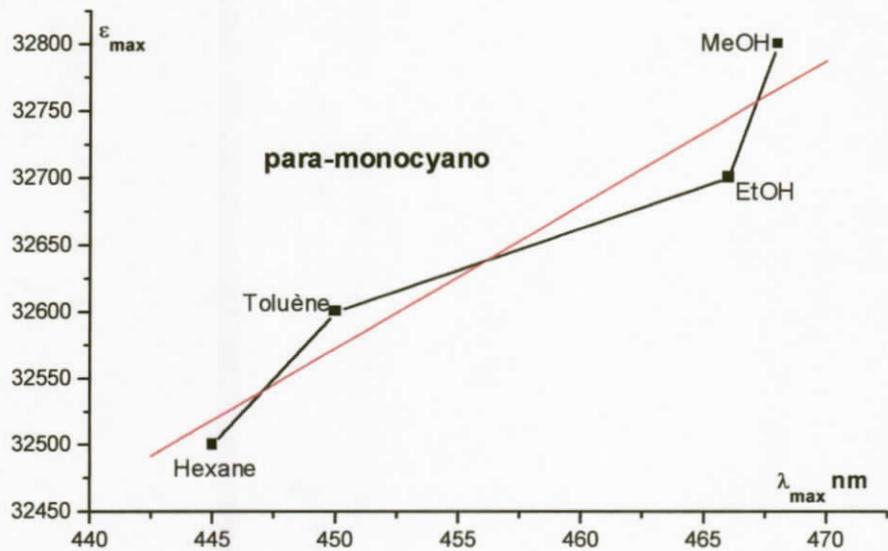
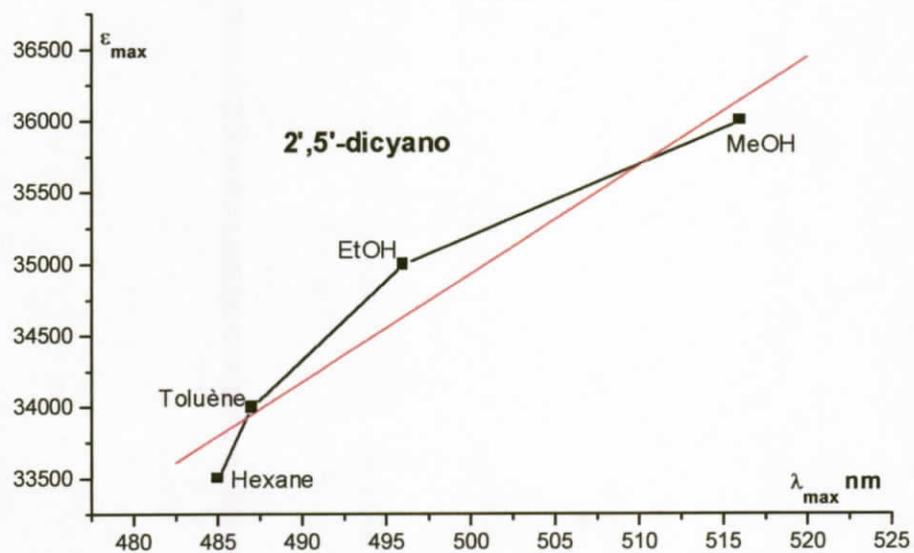
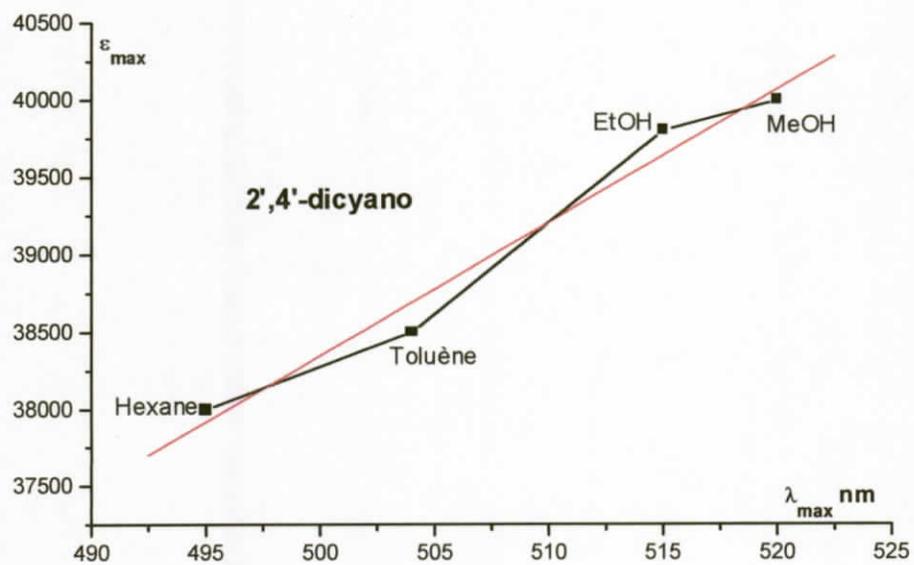
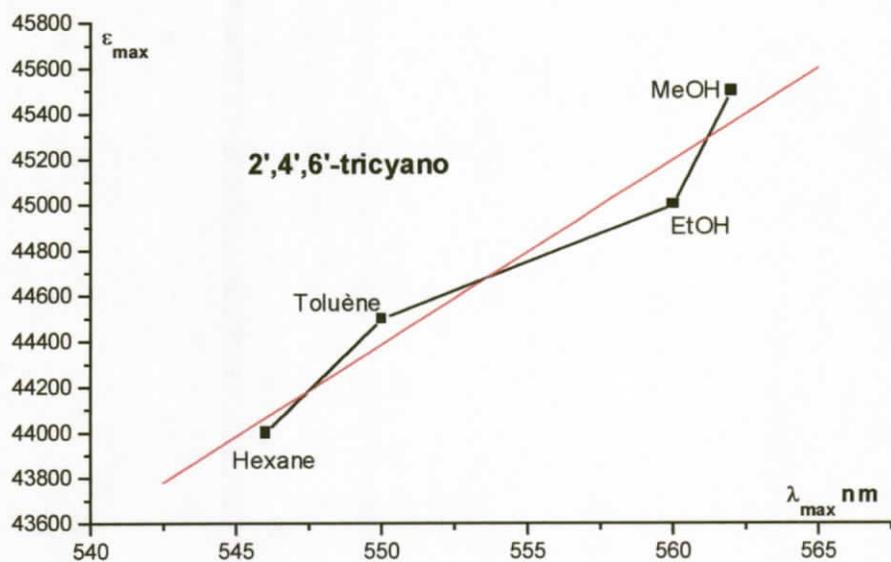
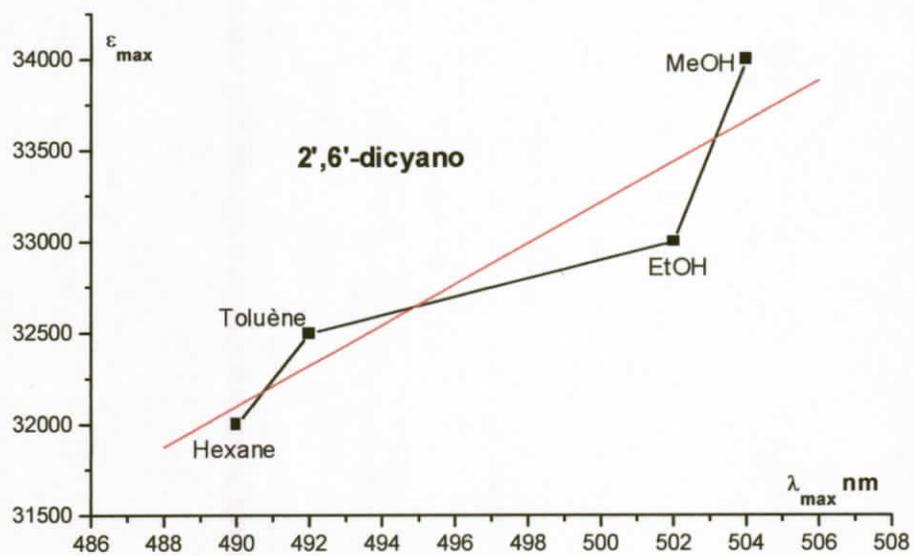
Composés	λ_{\max} nm (ϵ)			
	Hexane	Toluène	EtOH	CH ₃ OH
	425 (27900)	428 (28000)	446 (28200)	448 (28300)
	452 (29700)	454 (29800)	462 (30000)	464 (30500)
	445 (32500)	450 (32600)	466 (32700)	468 (32800)
	482 (33000)	485 (33200)	490 (34000)	495 (34600)
	495 (38000)	504 (38500)	515 (39800)	520 (40000)
	485 (33500)	487 (34000)	496 (35000)	516 (36000)
	490 (32000)	492 (32500)	502 (33000)	504 (34000)
	546 (44000)	550 (44500)	560 (45000)	562 (45500)

Figure 1. Corrélation graphique entre λ_{\max} (nm) et (ϵ_{\max}) dans les différents solvants.









L'analyse des résultats portés dans le tableau précédent laisse apparaître que dans chacun des différents solvants considérés, le maximum d'absorption λ_{\max} observé dépend de la nature et de la polarité du solvant impliqué et varie pour chacune des séries selon les séquences ci-dessous :

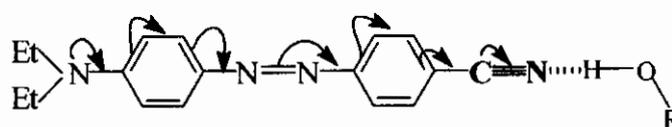
- **dérivés mono-cyano.**

<i>Solvant</i>	<i>Hexane</i>	<i>Toluène</i>
	apolaire aprotique	peu polaire aprotique
Séquence de variation de λ_{\max} (nm)	ortho > para > méta	ortho > para > méta

<i>Solvant</i>	<i>EiOH</i>	<i>CH₃OH</i>
	moy. polaire protique	polaire protique
Séquence de variation de λ_{\max} (nm)	para > ortho > méta	para > ortho > méta

Pour les dérivés mono-substitués, dissous dans l'hexane et le toluène, qui sont respectivement non polaire et peu polaire, on remarque un ordre de classement séquentiel identique pour la variation du maximum d'absorption ; ceci prouve que l'effet stérique du groupement cyano -CN est négligeable et que seul le facteur électromère intervient de façon appréciable pour faire varier λ_{\max} .

Par contre, dans les solvants polaires protiques comme l'éthanol et le méthanol, nous observons une inversion de classement entre le dérivé ortho et para uniquement alors que le dérivé méta présente toujours - comme dans le cas précédent- la plus faible valeur de λ_{\max} ; cette interconversion observée entre les dérivés ortho et para résulte probablement de l'intervention des protons des solvants capables de former des liaisons hydrogène avec le groupe cyano qui sous sa forme solvatée pseudo-ammonium exalte la délocalisation électronique du système en favorisant l'existence de formules limites de résonance et l'étendue de la conjugaison.



Il est aussi important de noter que l'ensemble des dérivés monocyano présentent en solution une coloration orange et des intensités d'absorption voisines c'est-à-dire avec des écarts relativement insignifiants.

- dérivés di-cyano.

<i>Solvant</i>	<i>Hexane</i>	<i>Toluène</i>
	Apolaire aprotique	peu polaire aprotique
Séquence de variation de λ_{\max} (nm)	$2',6' > 2',4' > 2',5' > 2',3'$	$2',4' > 2',6' > 2',5' > 2',3'$

<i>Solvant</i>	<i>EtOH</i>	<i>CH₃OH</i>
	moy. polaire protique	polaire protique
Séquence de variation de λ_{\max} (nm)	$2',4' > 2',6' > 2',5' > 2',3'$	$2',4' > 2',5' > 2',6' > 2',3'$

Les dérivés di-cyano se présentent, quant à eux, sous une coloration rouge et possèdent des λ_{\max} et des coefficients d'extinction respectifs supérieurs à ceux des mono-cyano correspondants (écart variable allant de 10 à 45 nm) ce qui permet d'affirmer que la planéité des structures considérées n'est pas affectée par les positions des groupements -CN quand ils sont en position relative en ortho l'un par rapport à l'autre ou en ortho par rapport au groupe azo -N=N- et que leur effet stérique est négligeable devant leur effet électronique.

- dérivé tri-cyano-2',4',6'.

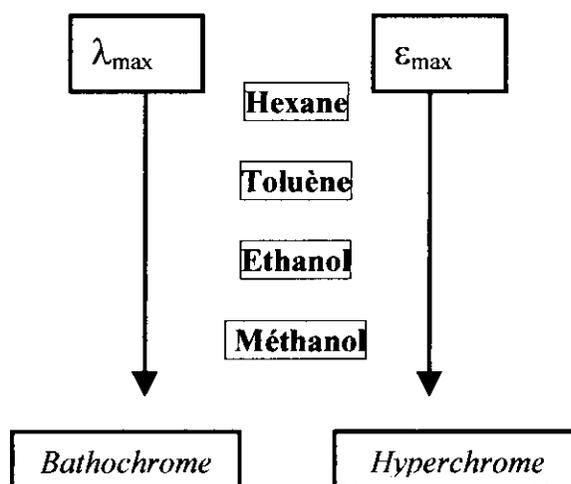
Séquence de variation de λ_{\max} (nm)	$\lambda_{\max} CH_3OH > \lambda_{\max} EtOH > \lambda_{\max} Toluène > \lambda_{\max} Hexane$
--	--

En solution le dérivé tri-cyano se présente, quant à violette, il est caractérisé par des λ_{\max} et des coefficients supérieurs à ceux des mono- et di-cyano ; l'augmentation d'avantage l'hypothèse de l'insignifiance du facteur stérique de des groupements cyano.

IV. CONCLUSION.

Les valeurs observées pour λ_{\max} et ϵ_{\max} pour l'ensemble des azo-composés considérés montrent bien que l'influence solvatochromique du solvant impliqué est de nature bathochrome et hyperchrome avec l'augmentation de la polarité de ce dernier.

L'importance de ces deux effets est d'autant plus accentuée que la polarité du solvant mis en jeu est grande soit :



Variation des paramètres d'absorption en fonction de la polarité du solvant.

Les incréments d'écart des paramètres d'absorption sont donc d'autant plus exaltés que la propriété du solvant est à caractère protique et polaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]- Lyka A., Vrba Z., Vrba M., *Dyes and Pigments*, **2000**, pp. 45-51.
- [2]- Sandler S. R. and Karo W., « Organic Functional Group Preparation », Vol. II, 2nd Ed., Chap.14, Academic Press Inc., **1986**.
- [3]- Peter E., *Dyes and Pigments*, **48**, (3), **2001**, pp.187-195.
- [4]. E. Sawicki and F. Ray, *J.Org.Chem.*, **19**, **1954**, 1686.
- [5]. E. Sawicki and D. Gerber, *J.Org.Chem.*, **21**, **1956**, 410.
- [6]. E. Sawicki, *J.Org.Chem.*, **22**, **1957**, 365.
- [7]. P. Birnbaum, J. Linford and D. Style, *Trans.Faraday.Soc.*,**49**, **1953**, 735.
- [8]. M. Kasha, *Discussions Faraday.Soc.*, n°9, **14**, **1950**, pp.72-75.
- [9]. G. Weland, « Resonance in Organic Chemistry », (1950), p.307.
- [10]. A. Burawoy, *J.Chem.Soc.*, **1939**, 1177.
- [11]. G. Badger and R. Buttery, *J.Chem.Soc.*, **1953**, 2156.
- [12]. P. Gore and O. Wheeler, *J.Amer.Chem.Soc.*, **78**, **1956**, 2160.
- [13]. E. Sawicki, *J.Org.Chem.*, **21**, **1956**, 605.
- [4]- Lycka A., *Dyes and Pigments*, **43**, (1), **1999**, pp. 27-32.
- [15]- Zollinger H., « Color Chemistry », VCH Publishers Inc., New York, **1991**, pp. 130-137.
- [16]- Rihane C., Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, **2000**.
- [17]- M.B. Fennerty, *Gastrointest. Endosc*, **47**, 3, **1998**, pp.313-15.
- [18]- R.T. Shaffer., J.M. Francis, J.G. Carrougner, S.S. Root, C.E. Angueira, R. Szyjkowski, S.C. Kadakia, *Gastrointest. Endosc*. **1998**, **47**, 3, pp. 57-60.
- [19]- M. Hedayatullah, « Les colorants synthétiques », P.U.F. Edition , **1976**, pp. 54-84.
- [20]- R.A. Cox, E. Buncl in : « The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups », S. Patai Editor, London, Wiley, **1975**, Chapter 18.
- [21]- A. Castaldo, R. Centore, A. Peluso, A. Sirigu and A. Tuzi, *Structural Chemistry*, Vol.13, (1), **2002**, pp. 27-36.
- [22]- K.J. Smidt and K.P. Ghiggino, *Dyes and Pigments*, **1987**, **8**, 83.
- [23]- A. Schmid, *Textilveredlung*, **1985**, **20**, 341.

- [24]- J. Shores, « Colorants and Auxilliaries », Society of Dyes and Colourists Ed., Vol.1, 1990,Chap. 2.
- [25]- J. Albert, A. Gonzalez, J. Granell, R. Moragaz, X. Solans and M.F. Bardia, *J.Chem.Soc.Dalton.Trans.*, 1998, pp. 1781-1788.
- [26]- V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferriti and G. Gilli, *Chem.Eur. J.* , 1996, 2, 925.
- [27]- D.R. Warning and G. Hallas, « The Chemistry and Application of Dyes », 2nd Ed.,1994, Plenum Press, New York.
- [28]- S.R. Norman and J.M. Coxon, « Principles of Organic Synthesis », Third Ed., Blackie Academic and Professional Edition, London, 1993, pp.424-426.
- [29]- S.M. Dawsey, D.E. Fleischer, G.Q. Wang, B. Zhou, J.A. Kidwell, N. Lu, K.J. Lewin, *China. Cancer*, 83, 2, 1998, pp. 220-31.
- [30]- W. Yao and X. Qian, *Dyes and Pigments*, 48, (1), 2001, pp.43-47.



PARTIE . II .

Analyse structurale de systèmes acylants potentiels.

Les dérivés organiques aromatiques et éthyléniques constituent une classe de substrats très utilisés en synthèse organique ; l'acylation de cette catégorie de composés, par des mécanismes de substitution électrophile, est très répandue dans les stratégies de préparation de dérivés carbonylés avec des rendements relativement appréciables .

Cependant les aspect analytiques et mécanistiques des réactifs variés utilisés pour réaliser expérimentalement ces réactions continuent encore de nos jours à faire l'objet de multiples travaux d'investigation .

L'objectif visé est en effet la connaissance précise des éventuelles espèces coexistantes dans les systèmes acylants potentiels utilisés et la détermination qualitative et quantitative des différentes entités constituant les mélanges considérés.

Devant la multitude des mélanges théoriquement possibles, susceptibles de réagir, par substitution électrophile, sur des substrats à forte et moyenne densité électronique, notre choix a porté sur une série de systèmes acylants, générés par l'interaction d'acides protonique de force variable avec un anhydride carboxylique.

Dans le souci d'apporter une contribution analytique d'identification des différentes entités présentes dans cette catégorie de réactifs acylants, nous avons essayé, à partir des résultats spectrométriques, de discuter, de corrélérer et d'interpréter qualitativement et quantitativement ces derniers en terme de mécanismes de transfert de protons et d'échange de groupements acyles entre les constituants initiaux des mélanges réactifs de départ .

Nous exposons, dans la partie qui suit, quelques succinctes études analytiques concernant :

- le phénomène de protonation et d'échange de groupements acyles dans les solutions d'acides et d'anhydrides carboxyliques ;*
- les caractérisations spectrométriques des anhydrides mixtes et symétriques et des ions halogéno-anhydridiums et anhydridiums acétiques dans les systèmes :
[RCO₂H - (CH₃CO)₂O] (avec R = -CF₃ , Cl₃C - Cl₂CH- , ClCH₂- , ...) .*

Chapitre I.

*TRANSFERT DE PROTON ENTRE ACIDES ET
ANHYDRIDES CARBOXYLIQUES :
INTERACTIONS ENTRE CH₃CO₂H ET CF₃CO₂H
AVEC L'ANHYDRIDE ACETIQUE.*

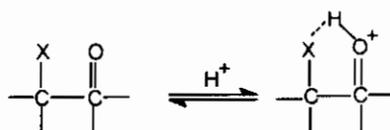
I. INTRODUCTION.

De nombreuses études sur les phénomènes de transfert de protons, entre acides carboxyliques et entre acides et anhydrides carboxyliques, montrent l'existence d'équilibres d'échange de protons qui dépendent essentiellement des forces des acides en présence et de l'aptitude des anhydrides mixtes ou symétriques à jouer le rôle d'une base plus ou moins forte [1-3].

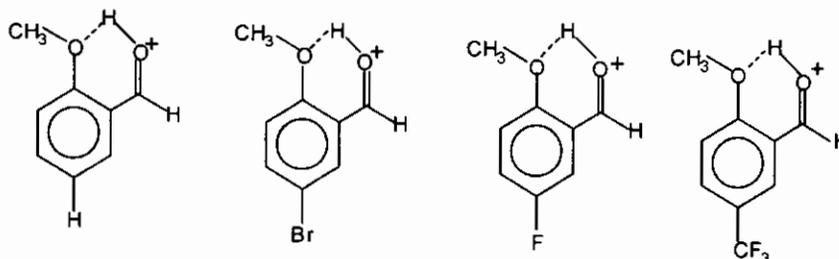
Les équilibres de protonation de fonctions carbonyles conduisant à la formation d'ions carboxoniums ou hydroxycarbéniums, intermédiaires importants dans les réactions de synthèse acido-catalysées, ont toujours fait l'objet d'importantes études cinétiques, structurales et mécanistiques par voie spectroscopique. Le but essentiel recherché est de connaître avec exactitude le mode de formation des espèces présentes en vue d'expliquer, de prévoir et d'évaluer leur réactivité [4-9].

Les travaux d'Olah et collaborateurs, sur la protonation de fonction cétones et aldéhydes, en milieu super-acide ($\text{SbF}_5 - \text{HFSO}_3 - \text{SO}_2$) par analyse RMN, ont permis de déterminer et de caractériser la stéréochimie et la réactivité des ions carboxoniums et hydroxycarbéniums formés [10-13].

Le cas des aldéhydes et cétones α -halogénés met en relief l'existence de liaisons hydrogènes entre l'atome d'halogène en α et le groupe protoné $[\text{C}=\text{OH}]^+$ sous forme de chélate cyclique à cinq chaînons [14-17].



L'analyse RMN de l'interaction de l'orthoanisaldéhyde et ses dérivés avec les milieux super-acides a montré que les espèces protonées formées sont sous la forme de chélates cycliques de configuration préférentielle Z [18-22] :

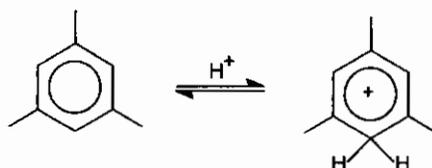


L'interaction d'acides carboxyliques avec les composés triméthylamine N-oxydes, étudiée par infrarouge dans l'acetonitrile, révèle l'existence d'un équilibre de transfert de proton avec formation de liaison hydrogène intermoléculaire du type :

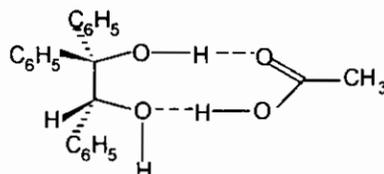


Cet équilibre est d'autant plus déplacé vers la droite (forme polaire) que le pKa de l'acide utilisé est faible [23-28].

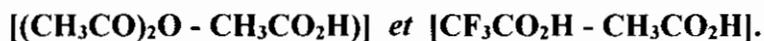
Dans les oléums ou en milieu acide trifluorométhanesulfonique (TFMSA), la protonation de composés à caractère basique très faible se fait de manière aisée [29-31]. Des C-protonations ont été mises en évidence par spectroscopie UV et RMN sur la molécule de mésitylène et de ses dérivés [32-34].



Un complexe sous forme de chélate cyclique à neuf chaînons a été identifié par Ridder et collaborateurs [35] lors de l'interaction d'un diol vicinal avec l'acide acétique :



Le but du travail qui va suivre consiste à présenter une étude spectroscopique par infrarouge et Raman des phénomènes de protonation qui ont lieu dans les solutions des systèmes :



L'identification et l'attribution des bandes IR et Raman caractéristiques des espèces protonées formées ainsi que la variation de leurs intensités en fonction de la composition initiale des mélanges considérés seront interprétées en termes de déplacement d'équilibres de transfert de protons [36].

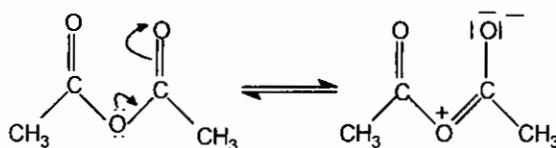
II. RESULTATS ANALYTIQUES.

Avant d'analyser les spectres des solutions des mélanges d'acide acétique avec son anhydride puis avec l'acide trifluoroacétique, les spectres IR et Raman des produits de référence, à l'état pur, ont été enregistrés, entre 1600 et 2000 cm^{-1} , afin de déterminer les fréquences des bandes caractéristiques des fonctions carbonyles de ces derniers.

1. Anhydride acétique.

L'anhydride acétique comporte deux modes de vibration qui diffèrent entre eux par un couplage mécanique entre les deux oscillateurs C=O.

Son énergie de résonance est relativement élevée et la planéité du groupement -CO-O-CO- facilite l'interaction entre les deux carbonyles dont les fréquences de vibration s'écartent [37].

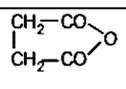


La fréquence $\bar{\nu}_s$, correspondant à la bande de haute fréquence, est appelée fréquence aiguë; elle est observée à 1821 cm^{-1} et caractérise la vibration symétrique.

La fréquence $\bar{\nu}_a$, attribuée à la vibration antisymétrique, est dénommée fréquence basse, elle est observée à 1758 cm^{-1} .

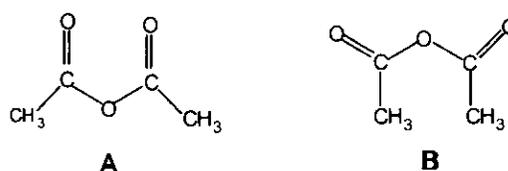
Le rapport A_a/A_s des absorbances des deux bandes carbonyles de fréquence respective $\bar{\nu}_a$ et $\bar{\nu}_s$ est fonction de la nature structurale de l'anhydride carboxylique considéré [38].

TABLEAU I. Fréquence $\bar{\nu}_{CO}$ en cm^{-1} de quelques anhydrides carboxyliques.

Anhydrides	$\bar{\nu}_s$	$\bar{\nu}_a$	As	Aa	Aa/As
$(CH_3CO)_2O$	1821	1758	0,150	0,140	0,93
	1866	1792	0,054	0,367	6,8
$(RCO)_2O^*$	1800-1825	1740-1760	0,15-0,19	0,14-0,15	0,81-0,93

*: R = groupement alkyle saturé.

Pour l'anhydride acétique, le rapport des absorbances Aa/As dépend de la géométrie de la molécule, notamment de l'angle dièdre θ entre les deux carbonyles qui est différent dans les deux structures conformationnelles suivantes :



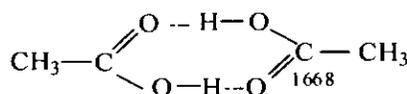
La conformation **B** est défavorisée car elle devrait conduire à un rapport Aa/As du même ordre de grandeur que celui de l'anhydride succinique.

L'étude d'une série d'anhydrides mixtes et symétriques, réalisée par PENN et collaborateurs, a en effet montré que l'angle dièdre θ varie suivant la nature structurale de R et R' de l'anhydride $RCO-O-COR'$ et que selon la valeur de ce dernier les propriétés physiques des anhydrides considérés (potentiel de réduction, énergie, absorption UV-Visible...) subissent des variations significatives [39].

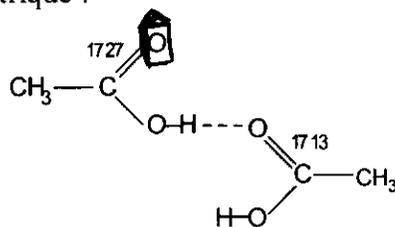
2. Acide acétique.

Le spectre Raman de l'acide acétique pur et anhydre présente cinq principales bandes caractéristiques du groupement carbonyle situées aux fréquences : 1668, 1713, 1719, 1727 et 1760 cm^{-1} . Elles ont été attribuées [40,41] respectivement:

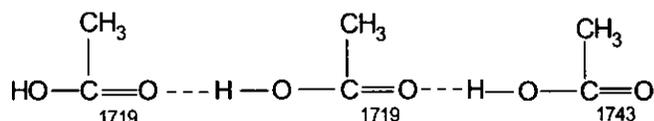
- au dimère cyclique :



- au dimère ouvert antisymétrique :



- aux chaînes linéaires des polymères de la forme :



La fréquence $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ à 1760 cm^{-1} a été attribuée à l'acide acétique monomère. Le spectre I.R, entre 1600 et 2000 cm^{-1} , de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ pur montre quatre principales fréquences $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ qui caractérisent respectivement l'acide acétique : dimère ouvert (1713 cm^{-1}) ; associé (1719 et 1735 cm^{-1}) ; monomère (1760 cm^{-1}).

3. Acide trifluoroacétique.

Les bandes $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ intéressantes pour l'acide trifluoroacétique sont respectivement :

- en Raman : 1753 cm^{-1} (forme dimère), 1782 cm^{-1} (forme associée linéaire) et 1802 cm^{-1} (forme monomère).

- en infrarouge : 1782 cm^{-1} , 1797 cm^{-1} et 1810 cm^{-1} caractérisant respectivement le dimère cyclique, la forme associée linéaire et la forme monomère .

TABLEAU II. Principales fréquences $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ caractéristiques de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ et $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ entre 1600 et 2000 cm^{-1} .

composés purs et anhydres	Infrarouge	Raman
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	1758, 1821*	1758, 1797, 1821*
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1713, 1719, 1760*	1668, 1719, 1760*
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	1782*, 1797, 1810	1753, 1782*, 1802
$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	1811*, 1879	1811*, 1879

*: fréquences des bandes de référence retenues pour confirmer la présence ou l'absence des espèces correspondantes dans les solutions étudiées.

III. PROTONATION DE $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ PAR $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Une série de 8 solutions formées respectivement d'une mole d'anhydride acétique et de 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 et 8 mole(s) d'acide acétique ont été soigneusement préparées, sous atmosphère rigoureusement sèche (anhydre), à l'intérieur d'une boîte à gants. On ajoute lentement l'acide à l'anhydride sous agitation modérée puis on laisse reposer les mélanges pendant 24 heures au moins avant de procéder à leur analyse par spectroscopie infrarouge et Raman.

1. Etude infrarouge.

Dans la série des solutions où l'anhydride acétique est en grand excès par rapport à l'acide acétique, les spectres infrarouges observés, entre 1600 et 2000 cm^{-1} , des mélanges correspondants font apparaître les fréquences $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ des composants de départ sans modification ; ce qui signifie que le phénomène de protonation n'est pas décelable.

Par contre dans la deuxième série où l'acide acétique est en excès par rapport à l'anhydride correspondant, on observe particulièrement que les deux bandes $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ caractérisant l'anhydride acétique, se situent respectivement à 1758 et 1831 cm^{-1} (Fig.1).

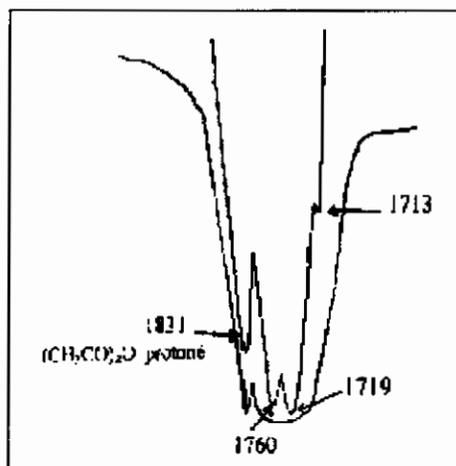
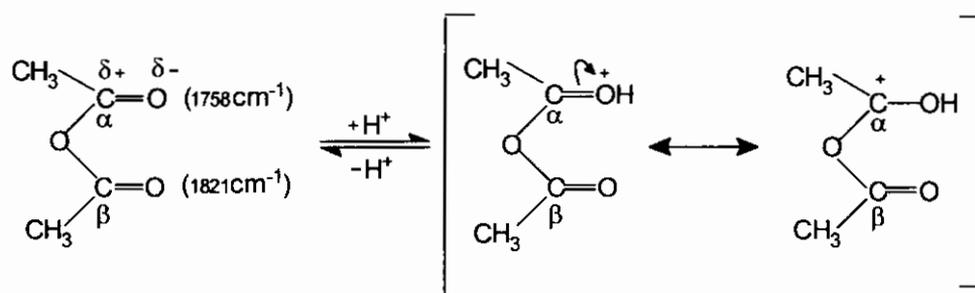


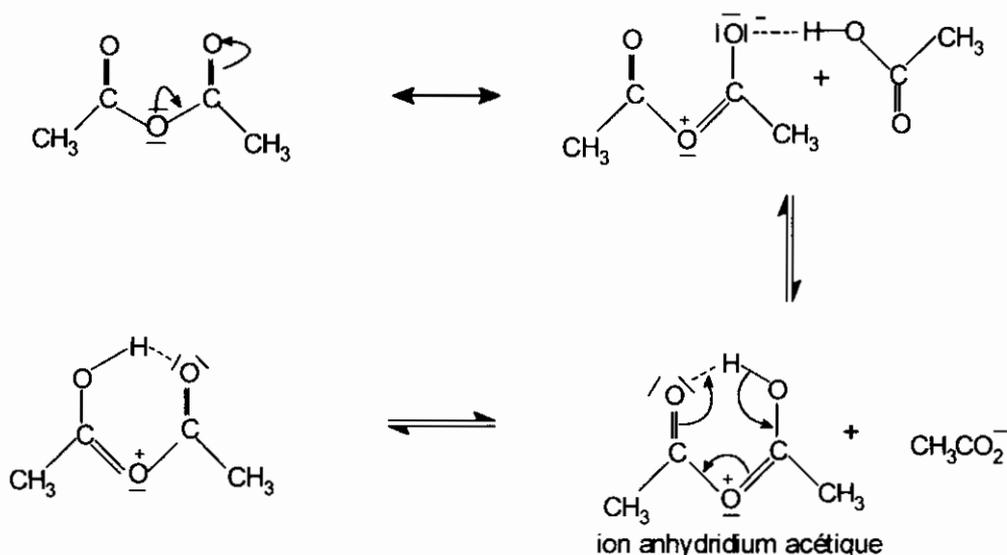
Figure 1 : Spectre I.R montrant $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ à 1831 cm^{-1} de l'ion anhydridium acétique.

La fréquence $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ la plus élevée $\bar{\nu}_s$ de l'anhydride acétique pur située préalablement à 1821cm^{-1} est déplacée et passe à 1831cm^{-1} . Cette variation est attribuée à la protonation de ce dernier par l'acide acétique. En effet considérons les deux fréquences extrêmes des bandes carbonyles de l'anhydride acétique [38] :



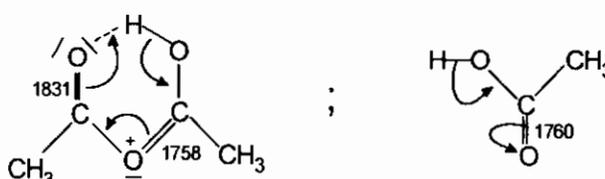
Le proton de l'acide doit se fixer sur l'oxygène le plus basique [42], c'est-à-dire celui du groupement carbonyle dont la fréquence d'absorption est la plus faible (1758cm^{-1}). Ceci entraîne une augmentation de la charge positive partielle du carbone α , ce dernier provoque à son tour, par induction, une déficience électronique au niveau du carbone β , par conséquent la fréquence du groupement $\text{C}=\text{O}$ porté par le carbone β sera plus élevée dans l'espèce protonée (1831cm^{-1}) que celle du même groupement dans l'anhydride acétique non protoné (1821cm^{-1}).

Il semble donc qu'il y ait dans ce mélange la réaction suivante :



La fréquence $\bar{\nu}_{CO}$ de l'espèce protoné ne doit pas trop varier (10 cm^{-1}) car si la liaison hydrogène a bien tendance à la diminuer, l'attraction des électrons π par l'oxygène positif doit au contraire la faire augmenter [28,36]. Cette bande CO située à 1831 cm^{-1} sera retenue pour caractériser l'anhydride acétique protoné : $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}]^+$.

On remarque, en outre, que $\bar{\nu}_{CO}$ de l'acide acétique monomère (1760 cm^{-1}) est très voisine de celle attribuée à la fréquence la plus basse de l'anhydride acétique protoné (1758 cm^{-1}); en effet il y a une nette ressemblance entre les deux molécules :



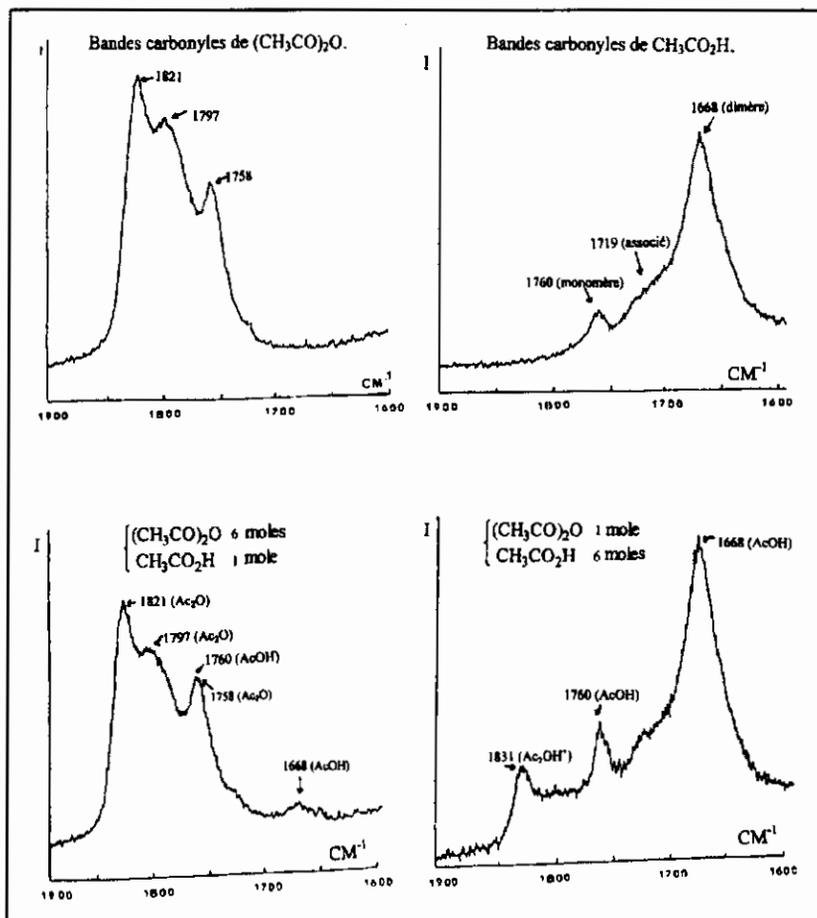
2. Etude Raman.

Pour confirmer l'hypothèse de protonation précédente de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, établie par infrarouge, une étude complémentaire en Raman a été réalisée.

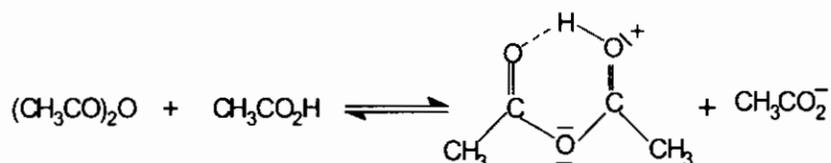
Pour les deux solutions les plus significatives: [6 moles de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ + 1mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$] et [1mole de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ + 6 moles de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$] (**Fig.2**), les spectres Raman montrent que pour la première solution où l'acide acétique est en faible quantité par rapport à l'anhydride acétique, on n'observe aucune modification notable dans les fréquences carbonyles des deux composants .

Par contre pour le deuxième mélange où l'acide acétique est en grand excès par rapport à l'anhydride correspondant, les fréquences des bandes carbonyles de l'acide acétique restent invariables, tandis que la bande à 1821 cm^{-1} de l'anhydride acétique pur disparaît en faveur d'une nouvelle bande située à 1831 cm^{-1} attribuée à l'anhydride acétique protoné.

Figure 2. Spectres Raman montrant la protonation de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.



On remarque aussi que l'intensité de cette dernière bande à 1831 cm^{-1} va en augmentant quand la concentration de l'acide croît, ce qui signifie que l'équilibre de protonation conduisant à la formation de l'ion anhydridium acétique est d'autant plus déplacée vers la droite que le rapport des concentrations initiales $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 / [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0$ est plus élevé.



La mesure des constantes diélectriques, à 25°C, de différentes solutions d'acide et d'anhydride acétiques laisse apparaître une variation significative selon que les composants initiaux sont à l'état pur ou dilués dans une même quantité de solvant peu polaire comme le chloroforme [43].

TABLEAU III : Constantes diélectriques ϵ à 25°C des différents mélanges.

Mélanges	Etat pur	Dilués dans 20 ml de CHCl_3
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 0,5 mole + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole	17,0	11,7
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole	14,9	10,0
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2 moles + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole	12,5	9,1
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 4 moles + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole	10,4	7,7
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 8 moles + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole	8,9	6,5

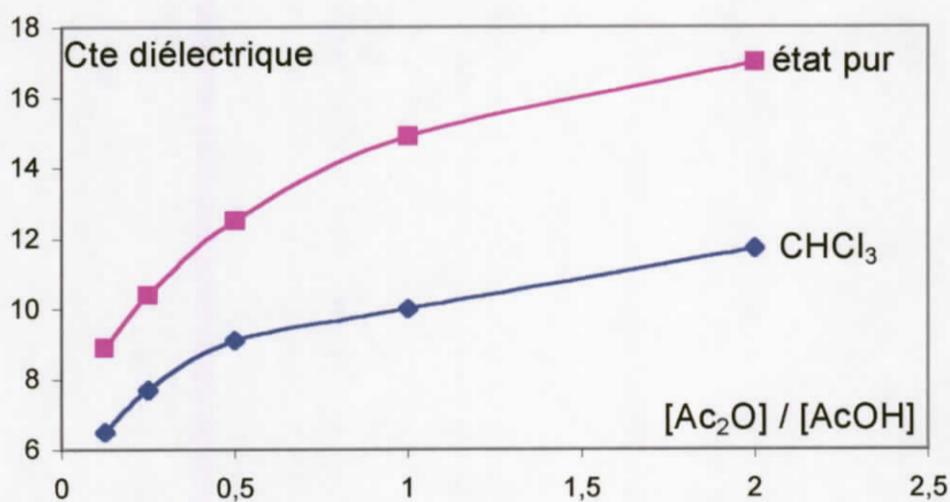


Figure 3 . Courbes de variation de ϵ en fonction de $[\text{Ac}_2\text{O}] / [\text{AcOH}]$.

IV. PROTONATION DE CH₃CO₂H PAR CF₃CO₂H.

Avant d'entreprendre l'étude de ce phénomène, on a d'abord déterminé les fréquences d'absorption I.R. des ions trifluoroacétates à partir de deux solutions A et B saturées respectivement en trifluoroacétate de lithium et en trifluoroacétate de sodium dans l'acide trifluoroacétique. Ces fréquences sont ensuite comparées à celles de l'acide trifluoroacétique pur.

TABLEAU IV. Principales fréquences IR, entre 400 et 2000 cm⁻¹, des ions CF₃CO₂⁻ dans les solutions A et B comparées à celles de CF₃CO₂H pur.

CF ₃ CO ₂ ⁻ A : CH ₃ CO ₂ Li + CF ₃ CO ₂ H)	CF ₃ CO ₂ ⁻ B : (CF ₃ CONa + CF ₃ CO ₂ H)	CF ₃ CO ₂ H pur
439	439	
		450
460	460 (épaulement)	460
520	520	520
		661
		700
729	729	
799	799	
		813
862	862 (épaulement)	
		1165
		1460
		1550
1565	1565	
1685*	1685*	
		1782**
		1810

* Principale fréquence retenue pour caractériser l'anion CF₃CO₂⁻.

** Principale fréquence retenue pour caractériser l'acide CF₃CO₂H.

Il ressort du tableau précédent que les principales fréquences I.R. des ions CF_3CO_2^- sont: 439, 460, 520, 729, 799, 862, 1565 et 1685 cm^{-1} . On retiendra particulièrement la dernière fréquence pour caractériser l'anion CF_3CO_2^- . Il convient de noter que les fréquences communes aux espèces CF_3CO_2^- et $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ sont 460 et 520 cm^{-1} ; ceci a déjà été établi par une étude infrarouge antérieure d'une solution saturée de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$ dans $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ [40].

En ce qui concerne la protonation de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, une étude I.R analogue à celle décrite précédemment pour l'anhydride acétique a été effectuée sur quatre solutions significatives formées d'une mole d'acide acétique avec respectivement 1, 2, 4 et 8 mole(s) d'acide trifluoroacétique. Les spectres I.R correspondant, entre 1600 et 2000 cm^{-1} , ont été enregistrés puis analysés (tableau V).

Le spectre de la solution équimolaire fait apparaître [25] :

- la bande carbonyle de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ associé à 1782 cm^{-1} ,
- celle de l'acide acétique monomère à 1760 cm^{-1} ,
- celle de l'acide acétique dimère ouvert à 1713 cm^{-1} .

Dans le spectre du mélange [$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole + $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2 moles] où l'acide trifluoroacétique est en excès, on n'observe plus la bande carbonyle de l'acide acétique monomère mais on retrouve celle de l'acide trifluoroacétique associé à 1782 cm^{-1} et celle de l'acide acétique dimère à 1713 cm^{-1} . On remarque cependant l'apparition d'une faible bande, nouvelle à 1685 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence C-O des ions trifluoroacétates. Enfin dans les deux dernières solutions où $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ est en grand excès par rapport à $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, on constate la disparition totale des bandes relatives à l'acide acétique monomère et associé en faveur de celles de l'acide trifluoroacétique associé (1782 cm^{-1}) et des ions trifluoroacétates (1685 cm^{-1}) dont les intensités deviennent plus importantes (Tableau V). On déduit donc, par suite de la présence en particulier des ions CF_3CO_2^- dans ces mélanges, que l'acide acétique est bien protoné par l'acide trifluoroacétique en excès :



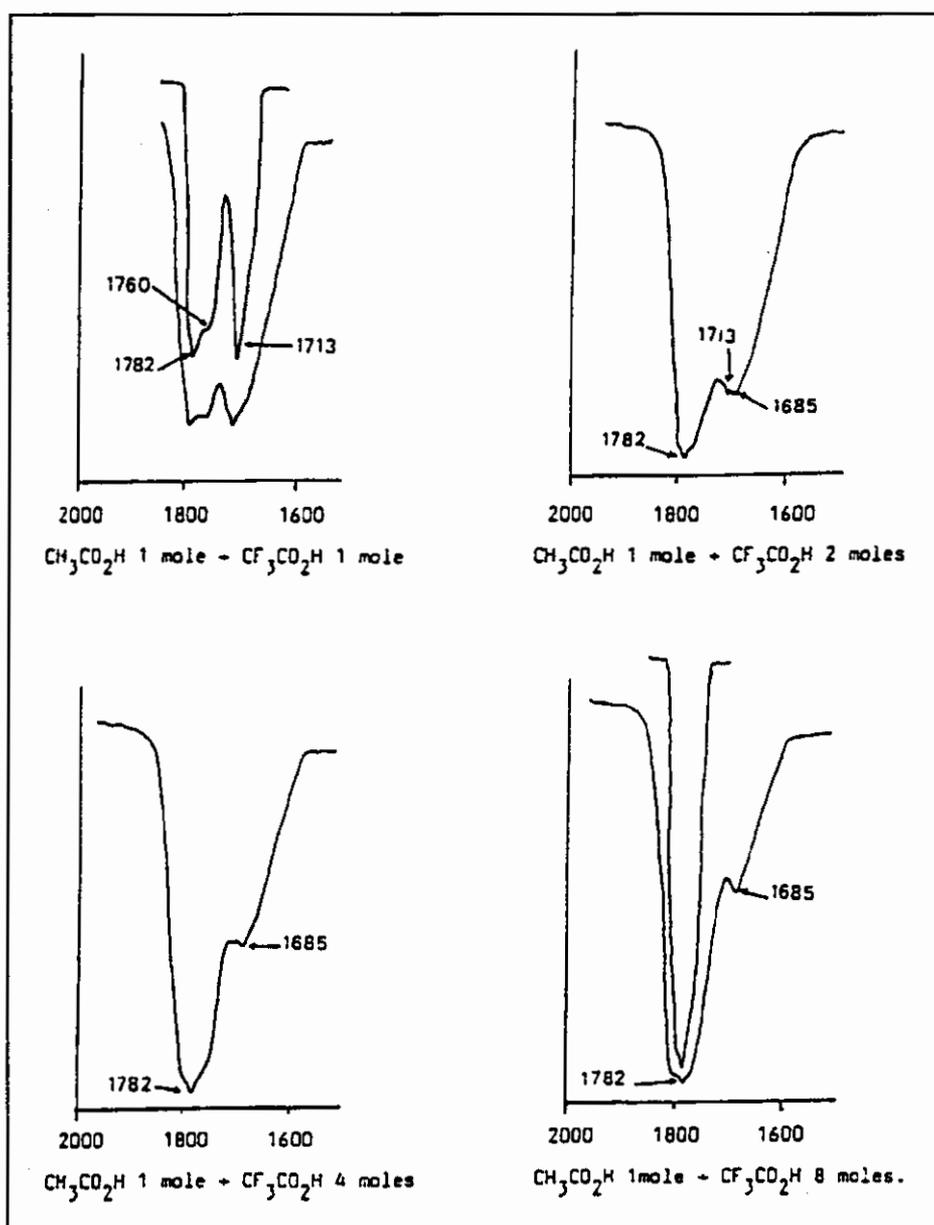


Figure 4. Spectres I.R montrant la protonation de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

L'augmentation progressive des intensités des bandes d'absorption caractéristiques de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ et CF_3CO_2^- , lorsqu'on passe respectivement du second au dernier mélange montre que, dans ces solutions, la protonation de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ est d'autant plus importante que le rapport des concentrations initiales $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_0$ est plus élevé (Fig.4).

Etant donné les valeurs des constantes diélectriques des acides acétique et trifluoroacétique qui sont relativement faibles (6,3 et 8,2 à 25°C respectivement), il est fort probable que les cations $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$ et les anions CF_3CO_2^- , présents dans ces mélanges, soient essentiellement sous forme de paires d'ions [44,45] :

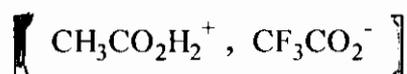


TABLEAU V. Fréquences I.R significatives, entre 1600 et 2000 cm^{-1} , des principaux mélanges d'acides acétique et trifluoroacétique.

Solutions	Fréquences observées en cm^{-1}	Espèces correspondantes
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole + $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole	1782 (F) 1760 (f) 1713 (F)	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ associé $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ monomère $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ dimère
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole + $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2 moles	1782 (F) 1713 (m) 1685 (f)	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ associé $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ dimère CF_3CO_2^-
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole + $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 4 moles	1782 (F) 1685 (m)	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ associé CF_3CO_2^- (CO de valence)
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole + $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 8 moles	1782 (F) 1685 (F)	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ associé CF_3CO_2^-

Intensités des bandes : (F) : forte, (m) : moyenne, (f) : faible.

Dans tous les spectres les fréquences d'absorption à 1552 et 1618 cm^{-1} attribuées par Clemett [39] aux ions acidiums acétiques sous forme chélatée n'ont pas été décelées. En effet seules les études de solutions d'acide acétique dans l'acide sulfurique, les oléums et

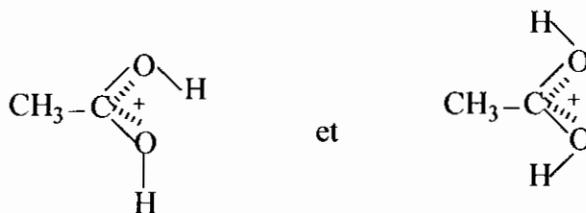
les milieux super-acides ($\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5\text{-SO}_2$) ont révélé l'existence de ces ions sous la forme de chélates cycliques [46].

Pour confirmer la présence des ions acidiums acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$ et trifluoroacétates CF_3CO_2^- , dans les mélanges contenant l'acide trifluoroacétique en excès par rapport à l'acide acétique, on a enregistré, entre 400 et 1600 cm^{-1} , le spectre infrarouge de la dernière solution. Ce dernier révèle la présence des fréquences de vibration caractéristiques des ions trifluoroacétates et de l'acide trifluoroacétique alors que les fréquences relatives à l'acide acétique pur (situées normalement à $445, 481, 622, 892, 933, 1013, 1052, 1230$ et 1412 cm^{-1}) se trouve légèrement déplacées par suite de la protonation de ce dernier par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (Tableau VI).

Tableau VI

Solution	Fréquences observées en cm^{-1}	Espèces correspondantes
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole + $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 8 moles	439 , 460 (épaulement), 520, 729, 799, 862, 1565	CF_3CO_2^-
	435, 450, 460, 520, 661, 700 813, 1165, 1460, 1550	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
	470, 620, 882, 1010, 1050 1220, 1410	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$

L'analyse du spectre Raman de la même solution conduit au même résultat et confirme la formation des ions acidiums acétiques $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$. Les structures probables de ces ions sont celles proposées par Olah et White [47] :



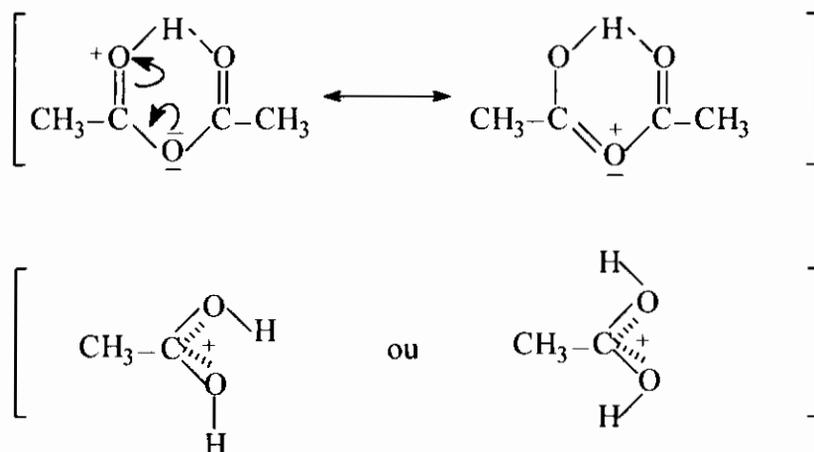
V. CONCLUSION :

Cette analyse spectroscopique par infrarouge et Raman de l'interaction de l'acide acétique avec l'anhydride correspondant montre l'existence d'un équilibre de protonation de ce dernier avec formation d'une entité protonée relativement stable sous forme de chélate cyclique: l'ion anhydridium acétique.

Le phénomène de transfert de proton entre les acides acétique et trifluoroacétique révèle la formation d'ions acidiums acétiques sous forme ouverte.

Les bandes I.R et Raman des différentes espèces formées et l'examen de leurs intensités montre que les équilibres de protonation sont bien en relation étroite avec les fractions molaires relatives initiales des produits en présence.

Les résultats de cette analyse infrarouge et Raman concernant l'interaction de l'acide acétique avec l'anhydride correspondant et l'acide trifluoroacétique a permis particulièrement de révéler l'existence d'un équilibre de protonation d'autant plus déplacé vers la droite que le rapport des concentrations relatives initiales des deux produits en présence est plus élevé. Les ions anhydridiums sous forme de chélates cycliques et acidiums acétiques sous forme ouverte sont les principales entités formées :



VI. PARTIE EXPERIMENTALE.

PRODUITS ET SOLVANTS UTILISES

Acide acétique.

Le produit Merck-Schuchardt 98 % est purifié par addition de 2 % d'anhydride acétique qui réagit avec les traces d'eau présentes, il est ensuite porté à reflux pendant trois heures sur sulfate de cuivre anhydre puis distillé [48,49].

Sulfate de cuivre anhydre.

Le sulfate de cuivre hydraté [CuSO₄, 5 H₂O] Prolabo initialement bleu, est chauffé pendant plusieurs heures jusqu'à devenir totalement blanc (anhydre).

Anhydride acétique.

Le produit Fluka de qualité purum 99 % est porté à reflux sur de la tournure magnésium pendant cinq jours pour éliminer les traces d'acide acétique ; il est ensuite bidistillé [50a,51].

Acide trifluoroacétique.

On ajoute au produit Merck-Schuchardt pour spectroscopie 0,05 % d'anhydride trifluoroacétique, on termine par deux distillations successives [50b].

Tétrachlorure de carbone.

Le produit Merck à 98 % est porté à reflux, sur P₂O₅, pendant 18 heures puis bidistillé [52].

Chlorure de méthylène.

On effectue trois lavage du produit successivement, avec l'acide sulfurique concentré, puis avec une solution de soude saturée et enfin avec l'eau. Le chlorure de méthylène ainsi obtenu est laissé sécher, pendant une nuit, sur du carbonate de potassium puis bidistillé [52].

PREPARATION DES MELANGES.

Les solutions des différents systèmes étudiés, sont préparées à température ambiante à l'intérieur d'une boîte à gants dans des flacons, à bouchons rodés, totalement en verre.

On utilise pour chasser les traces d'humidité dans la boîte à gants deux cristallisoirs à moitié remplis d'anhydride phosphorique dont l'un est suspendu au haut de la boîte et l'autre posé en surface.

On ajoute à chaque fois l'acide RCO_2H à l'anhydride acétique puis on laisse reposer le mélange pendant au moins 24 heures, en l'agitant de tant à autre, avant de procéder à l'analyse.

METHODES D'ANALYSE.

Spectroscopie infrarouge.

Les spectres IR sont enregistrés à l'aide des spectrophotomètres Beckman Acculab et Perkin Elmer 177.

Les cellules utilisées sont à fenêtres en fluorine (CaF_2) avec des câles en Téflon de 7μ d'épaisseur.

Spectroscopie Raman.

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre Higler E-612 dont la dispersion est de 17 \AA par mm à 4358 \AA et de 24 \AA par mm à 4650 \AA . La radiation excitatrice est l'une des raies d'émission de mercure 4358 \AA provenant d'une source constituée par quatre lampes à vapeur de mercure montées en série, d'une puissance totale de 1500 watts. Le filtre employé est une solution saturée de nitrite de sodium. Les fentes sont de $0,075 \text{ mm}$ d'ouverture. Le tube porte échantillon a une capacité de 6 cm^3 . Une plaque photographique fait fonction de récepteur.

Les spectres sont ensuite repris avec un spectrographe Coderg à source Laser He-Ne afin de vérifier et préciser les résultats obtenus avec la première technique.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] - Gilli P., Vertolasi P., Ferriti V. and Gilli G., *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), Vol.116, N°3, 909.
- [2] - Perezpla F., Housseini S., Palou J. and Hall C.D., (1997), *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol.29, N°8, 561.
- [3] - Perrin C.L. and Nielson J.B., *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), Vol.119, N°52, 12734.
- [4] - Hibbert F. and Emsley J., in « Advances In Physical Organic Chemistry », Edited by D. Bethell, Academic Press, (1990), Vol.26, pp.255-379.
- [5] - Hogeveen H., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, (1967), N°86, 676.
- [6] - Ramsey B.G., Taft R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), N°88, 3058.
- [7] - Brouwer D.M., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, (1967), N°86, 879.
- [8] - Childa R.F., Lund E.F., Marshall A.G., Morrisey W.J. and Rogerson C.V., *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), N°98, 5924.
- [9] - Forsyth D., Osterman V.M. and Demeter J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), N°107, 818.
- [10] - Olah G.A., White A.M. and Obrien D.H., *Chem. Rev.*, (1970), N°70, 561.
- [11] - Olah G.A., Obrien D.H. and Calin M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), N°89, 3582.
- [12] - Olah G.A., Calin M. and Obrien D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), N°89, 3586.
- [13] - Olah G.A. and Aravanaghi M., *Angew. Chem. Int.*, (1981), N°20, 878.
- [14] - Kenneth K.L., Koser G.F., Subramanyam S. and Forsyth D.A., *J. Org. Chem.*, (1993), N°58, 1385.
- [15] - Thil L., Riehl J.J., Rimmelin P. and Sommer J.M., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, (1970), 581.
- [16] - Sommer J., Jost R., Schartz S. and Rimmelin P., *Nouv. J., Chim.*, (1980), N°4, 185.
- [17] - Clark D.R., Emsley J. and Hibbert F., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, (1988), 1252.
- [18] - Kotkowska-Machkin Z. and Zakrzewski J. *Org. Magn. Réson.*, (1981), N°15, 319.
- [19] - Sommer J., Schwartz S., Rimmelin P. and Canivot P., *J. Am. Chem. Soc.*, (1978), N°100, 2576.
- [20] - Jost R. and Sommer J., *J. Rev. Chem. Intermed.*, (1988), N°9, 171.

- [21]- Dewar M.S., Zobisch E.G., Healy E.F. and Stewart J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), N°107, 3902.
- [22] - Hansch C., Leo A. and Taft R.W., *Chem. Rev.*, (1991), N°91, 165.
- [23]- Bonner U. and Zundel G., *J. Phys.Chem.*, (1986), N° 86, 627.
- [24]- Brzezinski B., Brycki B., Zundel G. and Keil T., *J. Phys.Chem.*, (1991), N° 95, 8598.
- [25]- Brycki B. and Szafran M., *I. Molec. Struct.*, (1990), N°239, 1.
- [26]- Brzezinski B., Glowiak T., Grech E., Malarski Z. and Sobezyk L., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, (1991), 1643.
- [27]- Leffek K.T. , Pruszinski P. and Thanapaa L., *Can. J. Chem.*, (1989), N°67, 590.
- [28]- Brzezinski B., Schoeder G., Zundel G. and Keil J., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, (1992), 819.
- [29]- Russel D.G. and Senior B., *Can. J. Chem.*, (1980), N°58, 22..
- [30]- Marziano N.C., Tomassin A. and Sampoli M., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, (1992), 1995.
- [31]- Bullen J.V. and Ridd J.H., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, (1990), 1675.
- [32]- Kilpatrick M. and Hyman H.H., *J. Am. Chem. Soc.*, (1958), N°80, 77.
- [33]- Olah G.A., Staral G.S., Ascensio G., Liang G., Forsyth D.A. and Mateescu G.D., *J. Am. Chem. Soc.*, (1978), N°100, 6299.
- [34]- Marziano N.C., Tortato C. and Bertani R., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, (1992), 955.
- [35]- Ridder D., Wunderlich H. and Braun M., *Eur. J.Org.Chem.*, (1998), N°6, 1071.
- [36]- Arnaut L.G., « *A Kinetic Model for Proton Transfers in Solutions* », In « *Proton transfer in Hydrogen Bonded Systems* », Edited by T. Bountis, Série B, Vol 291, Plenum Press, New-York, (1992), pp 281-295.
- [37]- Sibilía J.P., « *A Guide To Materials Characterization and Chemical Analysis* » (1998), VCH Publishers Inc., NewYork., pp.281-295.
- [38]- Socrates G., « *Infrared Characteristic group frequencies : Tables and Charts* », (1994), 2 nd Ed., John Wiley and Sons, pp. 90-94.
- [39]- Penn J.H., Owens W.H., Peterson J.L., Finkles H.O. and Snider D.A., *J. Org. Chem.*, (1993), 58, 2128.

- [40]- Paillous P., "Thèse de doctorat Es-Sciences", Montpellier, (1973).
- [41]- Robinson J.W., « Pratical Handbook of Spectroscopy », (1991), CRC Press Inc., Boston pp. 551-553.
- [42]- Argile A., Carey A.E., Fukuta G., Harcourt M., O'Ferral L. and Murphy M.G., *Isr. J. Chem.*, (1985), N°26, 303.
- [43]- Sheinblaat M. and Alexander S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1965), N°87, 3905.
- [44]- Tedder J.M., *J.Chem.Soc.*, (1954), N° 2, 2646.
- [45]- Agback M., Lunel S., Husseinius A. and Matsson O., (1998), *Acta.Chim.Scand.*, N° 52 (S), 541.
- [46]- Paillous P., *Bull, Soc, Chim, Fr.*, (1977), N° 5-6, 415.
- [47]- Olah G.A. and White A.M., (1967) , *J. Am. Chem. Soc.*, N° 89, 3591.
- [48]- Riddick J.A. and Bunger W.B., « Techniques of Chemistry », Vol. II, « Organic Solvents : *Physical Properties and Methods of Purification* » John Wiley and Sons Inc., New York, 4^e Ed., (1998) pp. 967-969.
- [49]- Monthard J.P., Camps M. et Benzaid A., *Bull, Soc, Chim, Fr.*, (1981), N°I, 33.
- [50]- Perrin D.D., Armarego W.L.F. and Perrin D.R., « Purification of Laboratory Chemicals », Pergamon Press Ltd., 2nd Ed., (1980), a) p.77 b) p.448.
- [51]- Barry C., « *Chem. Abstracts* », (1997), Vol 126, n°15, 199279 s., *Eur. Appl. EP. 759, 421*, (C.I.CO7C521/42), 26 Feb., (1997).
- [52]- Becker H., Berger W. and al. , « ORGANICUM, *Pratical Handbook of Organic Chemistry* », English Translation by Hazzard B.J., Pergamon Press Ltd., 1th Ed., (1973), pp. 671 et 682.



Chapitre II.

***STRUCTURE DES SOLUTIONS DU SYSTEME :
[(CH₃CO)₂O – CF₃CO₂H]. MISE EN EVIDENCE
D'EQUILIBRES DE PROTONATION ET
D'ECHANGE DE GROUPEMENTS ACYLES .***

I. INTRODUCTION.

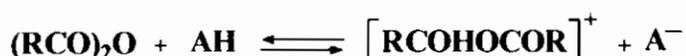
Les anhydrides carboxyliques $(\text{RCO})_2\text{O}$, en présence d'acides protoniques forts AH, sont souvent utilisés comme agents d'acylation d'hydrocarbures éthyléniques et aromatiques [1-8].

Selon les conditions opératoires expérimentales et la nature structurale du substrat, ces réactifs peuvent aussi provoquer des réactions de C-, N- et O-acylation avec de bons rendements [9-17].

Cependant, malgré les nombreux travaux qui leurs ont été consacrés, les mécanismes de ces réactions font toujours l'objet de controverses portant sur la détermination précise de la nature de l'espèce acylante qui se forme lorsqu'on met en présence l'anhydride carboxylique $(\text{RCO})_2\text{O}$ avec l'acide protonique AH.

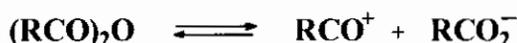
Plusieurs hypothèses, relativement non convergentes, ont été avancées :

- pour certains auteurs, l'espèce acylante serait l'ion anhydridium carboxylique symétrique résultant de la protonation de l'anhydride par le catalyseur acide [18-20] :

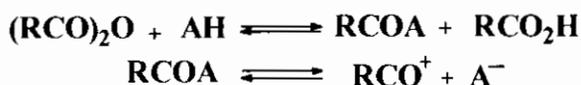


- pour d'autres auteurs, les plus nombreux, l'espèce responsable des propriétés acylantes de ces solutions serait l'ion acylium RCO^+ formé en quantité indécélable provenant :

* soit de l'autodissociation de l'anhydride carboxylique symétrique initial en excès [21,22] :

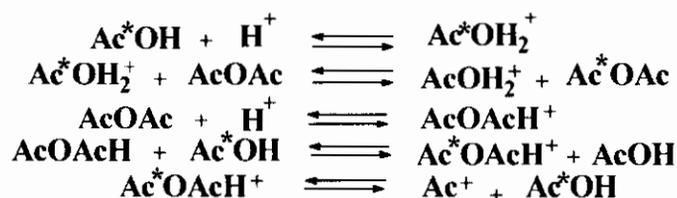


* soit également de la dissociation de l'anhydride mixte non protoné capable de se former selon [23] :



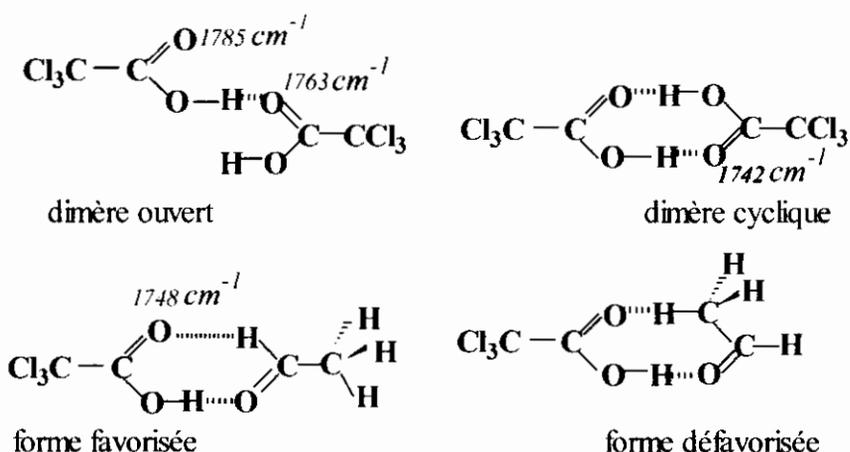
Le rôle de l'acide protonique AH, dans cette hypothèse, est de former d'abord un anhydride mixte RCOA lequel peut, a priori, se mettre en équilibre avec ses ions potentiels pour produire des cations acyliums.

De nombreux auteurs ont utilisé les mélanges d'anhydride acétique avec l'acide trifluoroacétique pour effectuer des réactions de C-, N- et O-acylation, sans identifier les espèces intermédiaires responsables de ces réactions [4,5,6,17,24,25]. Seuls certains travaux fragmentaires ont été effectués sur l'étude des équilibres de réactions d'échange de groupements acétyles dans les solutions d'acétate de sodium ou d'acide acétique dans l'anhydride acétique [26-29]. La technique de molécules marquées, en catalyse acide, a en effet permis de mettre en évidence les équilibres suivants :



Sheinblatt et Alexander [30] ont mesuré, au moyen de la R.M.N, les vitesses d'échange des groupements acétyles entre l'acide et l'anhydride acétique en fonction des concentrations de ces deux composants en utilisant l'acide perchlorique comme catalyseur et le chloroforme comme solvant.

L'analyse de mélanges d'acétaldéhyde et d'acide trichloroacétique, dans diverses proportions, dans le tétrachlorure de carbone, récemment décrite par Gorshkov et coll. [31] a révélé l'absence totale de formation d'anhydride. Seuls sont identifiés, dans les équilibres des différents mélanges du système considéré les complexes intermédiaires suivants :



L'évaluation des enthalpies de formation et des énergies de complexation ainsi que les calculs de chimie quantique ont permis aux auteurs de confirmer l'existence et la structure exacte des complexes proposés [31].

**TABLEAU I. Principales fréquences I.R et Raman de
(CH₃CO)₂O, CH₃CO₂H et CF₃CO₂H entre 1600 et 2000 cm⁻¹**

Composés purs et anhydres	Infrarouge	Raman
(CH ₃ CO) ₂ O	1758, 1821*	1758, 1797, 1821*
CH ₃ CO ₂ H	1713, 1719, 1760*	1668, 1719, 1860*
CF ₃ CO ₂ H	1782*, 1797, 1810	1753, 1782*, 1802
(CF ₃ CO) ₂ O	1811*, 1879	1811*, 1879

* : fréquences des bandes de référence retenues pour confirmer la présence ou l'absence des espèces correspondantes dans les solutions étudiées.

L'analyse des spectres infrarouges des différentes solutions préparées, conduit aux principales constatations suivantes :

* sur les spectres des mélanges I à IV, où la quantité d'anhydride acétique est supérieure ou égale à celle de l'acide trifluoroacétique, on observe principalement :

- les deux bandes carbonyles de l'anhydride acétique en excès à 1758 et 1821 cm⁻¹ ;
- la bande carbonyle de l'anhydride acétique protoné à 1831 cm⁻¹ ;
- les bandes carbonyles de l'acide trifluoroacétique monomère, dimère et associé à 1782, 1797 et 1810 cm⁻¹ ;
- les deux bandes carbonyles de CH₃CO₂H dimère et associé à 1668 et 1719 cm⁻¹ ;
- un épaulement correspondant à la bande de vibration de valence de l'anion CF₃CO₂⁻ à 1685 cm⁻¹ ;
- deux nouvelles bandes ν_{C=O} attribuées à l'anhydride mixte acétique-trifluoroacétique protoné formé situées à 1786 et 1861 cm⁻¹ [33] .

On constate aussi que l'intensité des deux bandes carbonyles de l'anhydride mixte et celle de l'acide acétique augmente progressivement par comparaison à celle de l'anhydride acétique protoné, lorsqu'on passe du spectre de la solution I à celui de la solution IV, tandis que celle de la bande de l'anhydride acétique libre à 1821 cm⁻¹ diminue.

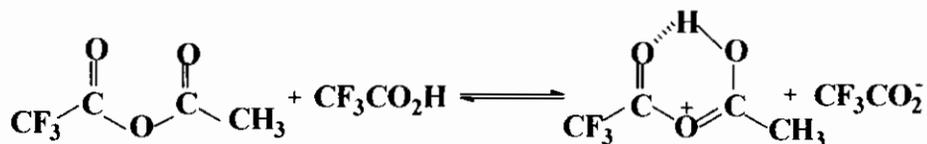
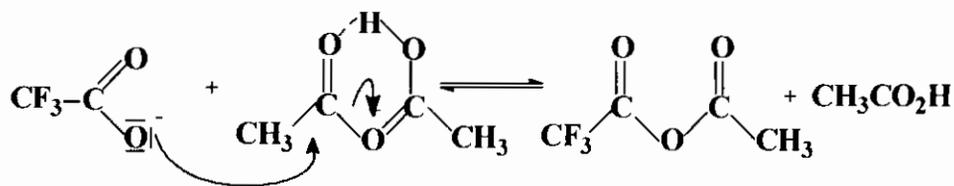
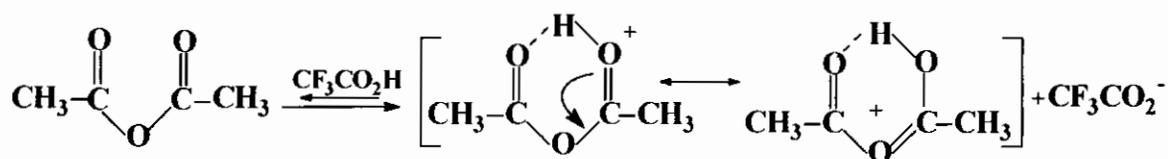
* Les spectres des solutions V à VIII, où la quantité d'anhydride acétique est de plus en plus faible par rapport à celle de l'acide trifluoroacétique, montrent en particulier :

- la bande carbonyle de plus haute fréquence de l'anhydride mixte acétique-trifluoroacétique protoné à 1861 cm⁻¹ ;
- un épaulement de faible intensité à 1831 cm⁻¹, correspondant à la bande carbonyle de l'anhydride acétique protoné ;

- une bande très intense qui enveloppe simultanément la deuxième bande carbonyle à 1786 cm^{-1} de l'anhydride mixte acétique-trifluoroacétique protoné et la bande carbonyle de l'acide trifluoroacétique associé à 1782 cm^{-1} ;
- la bande carbonyle à 1719 cm^{-1} de l'acide acétique associé ;
- enfin la bande de vibration de valence C-O des anions trifluoroacétates à 1685 cm^{-1} .

En outre on n'observe plus, ni la bande carbonyle de l'anhydride acétique à 1821 cm^{-1} , ni celle de l'acide acétique libre à 1760 cm^{-1} . Il est fort probable en effet que ces deux composés soient totalement protonés par l'acide trifluoroacétique en excès ; la présence de la bande caractéristique des ions trifluoroacétates à 1685 cm^{-1} , de plus en plus intense par rapport à celle observée dans les spectres des mélanges I à IV, semble le confirmer (tableau.II).

L'interprétation de l'ensemble des résultats de cette analyse I.R, permet de conclure que les solutions considérées sont probablement le siège de la suite des réactions équilibrées suivantes :

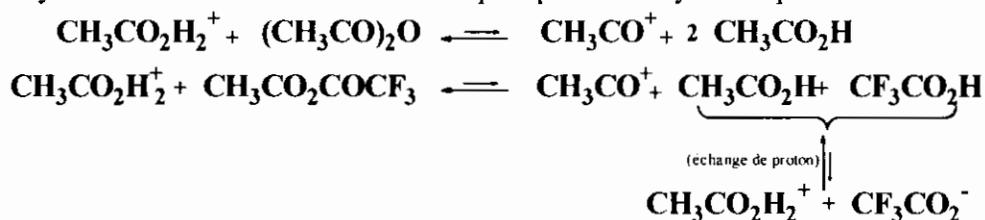


Par suite des faibles valeurs des constantes diélectriques des acides acétique et trifluoroacétique, les anions trifluoroacétates et les cations acidiums acétiques présents sont probablement sous forme de paires d'ions [34] :

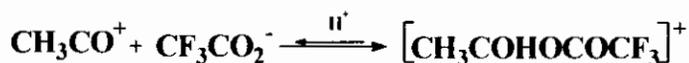


Sur l'ensemble des spectres, des différentes solutions considérées, les bandes carbonyles de l'anhydride trifluoroacétique, situées à 1811 et à 1879 cm^{-1} [35], ainsi que la bande de vibration caractéristique des ions acyliums RCO^+ vers 2300 cm^{-1} sont totalement absentes ; ce qui laisse penser que, soit ces entités ne se forment pas dans ces solutions en quantité décelable, soit alors qu'elles réagissent instantanément dès leur formation ; en effet il n'est pas déraisonnable d'expliquer leur absence par les équilibres supplémentaires suivants :

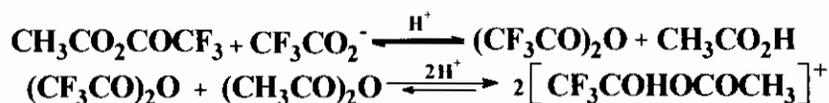
- déshydratation des ions acidiums acétiques par les anhydrides présents selon :



- combinaison rapide entre CH_3CO^+ formé et CF_3CO_2^- pour former l'anhydride mixte protoné par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ en excès :



- attaque éventuelle de l'anhydride mixte acétique-trifluoroacétique par CF_3CO_2^- pour donner l'anhydride trifluoroacétique symétrique qui disparaît très rapidement en se combinant avec $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ pour donner l'anhydride mixte protoné :



De même la présence hypothétique de $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, dans le système étudié, ne peut être que transitoire et rapide ou non détectable ; en effet cette espèce s'elle existe interagit dès sa formation pour conduire au même anhydride mixte que précédemment.

TABLEAU II . Fréquences I.R significatives, entre 1600 et 2000 cm^{-1} , des espèces présentes dans les principaux mélanges du système $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]$.

Mélange	$[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]/[\text{Ac}_2\text{O}]$	Espèces présentes	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ en cm^{-1}
I	0,25	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}]^+$ $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{m},\text{d},\text{a})$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{d},\text{a})$ $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{COHCH}_3]^+$ CF_3CO_2^-	1758(F) ; 1821(F) 1831(tf). 1782(tf) ; 1797(tf) ; 1810(tf). 1668(tf) ; 1719(tf). 1786(f) ; 1861(f). 1685(tf) (CO de valence).
IV	1	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}]^+$ $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{m},\text{d},\text{a})$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{d},\text{a})$ $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{COHCH}_3]^+$ CF_3CO_2^-	1758(f) ; 1821(f). 1831(f). 1782(tf) ; 1797(tf) ; 1810(tf). 1668(f) ; 1719(f). 1786(m_i) ; 1861(m_i). 1685(m_i), (CO de valence).
VIII	8	$[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}]^+$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{a},\text{p})$ $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{COHCH}_3]^+$ CF_3CO_2^-	1831(m_i). (ép) 1719(m_i). (ép) 1786(F) ; 1861(F). 1685(F), (CO de valence).

(m) = monomère ; (d) = dimère ; (a) = associé ; (p) = protoné ; ép = épaulement
Intensités des bandes : (f) = faible ; (tf) = très faible ; (m_i) = moyenne ; (F) = forte .

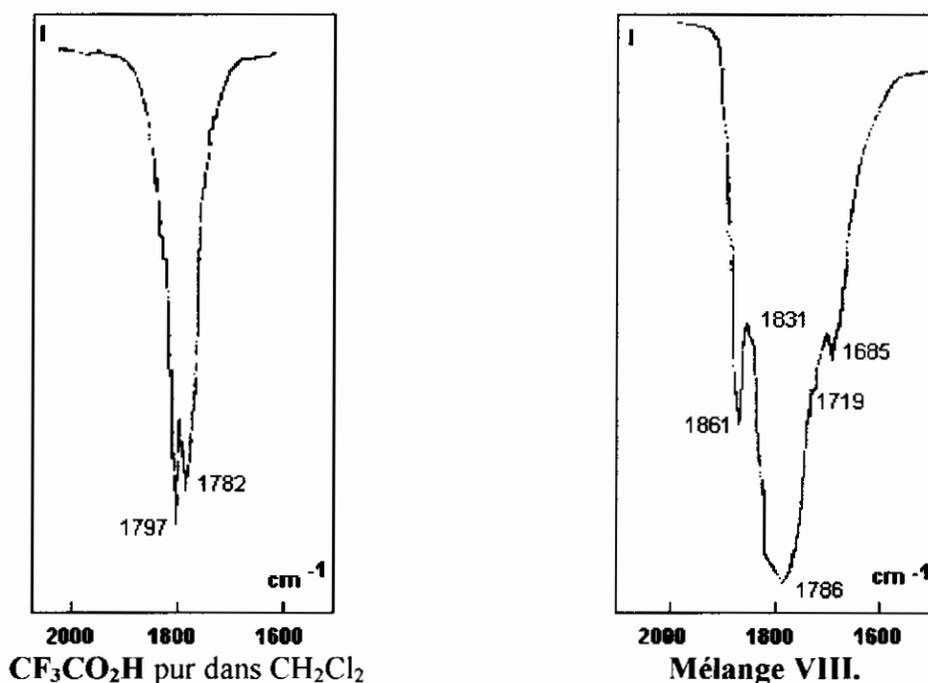


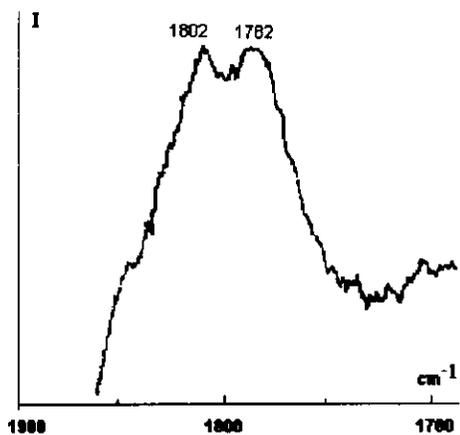
Figure 1. Spectres I.R , entre 1600-2000 cm^{-1} , de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de la solution VIII.

2. Analyse Raman.

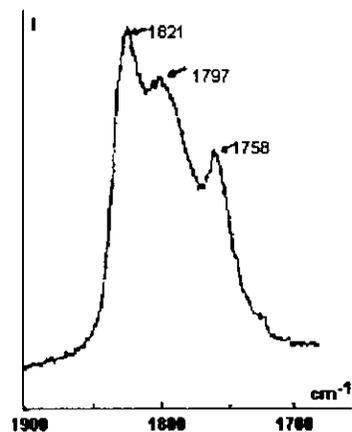
Une étude complémentaire par spectroscopie Raman des mêmes solutions 24 heures après leur préparation confirme l'interprétation proposée en fournissant des résultats concordants avec ceux de l'analyse infrarouge précédente (figure2).

TABLEAU III. Variation de l'intensité des bandes Raman $\bar{\nu}_{CO}$ caractéristiques des entités protonées formées dans les solutions les plus significatives du système [(CH₃CO)₂O - CF₃CO₂H].

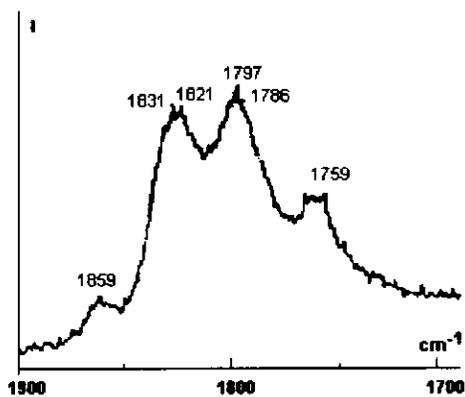
Solution	[CF ₃ CO ₂ H] ₀ / (CH ₃ CO) ₂ O ₀	[Ac ₂ OH] ⁺ : 1831 cm ⁻¹	[AcOHCOCF ₃] ⁺ : 1859 cm ⁻¹
I	0,25	Forte	Faible
IV	1	Moyenne	Moyenne
VIII	8	Faible	Forte



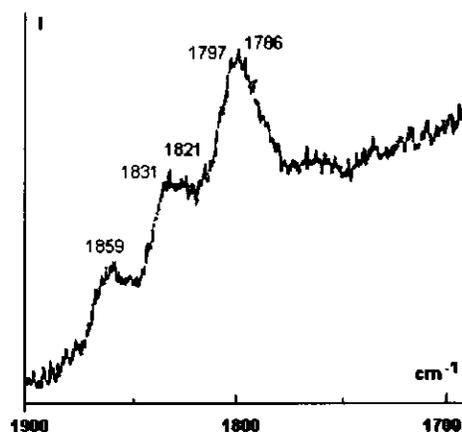
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.



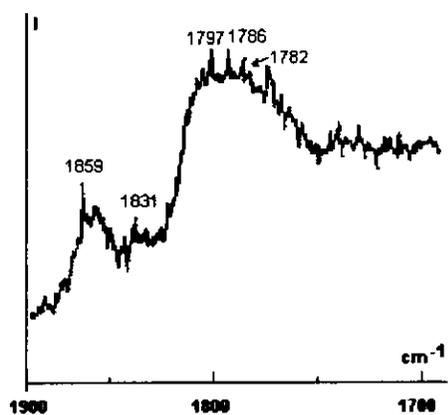
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$



Mélange I



Mélange IV



Mélange VIII

Figure 2. Spectres Raman, entre 1700 – 1900 cm^{-1} , montrant les bandes caractéristiques des entités formées dans les principaux mélanges du système $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]$.

La variation de l'intensité des bandes infrarouges et Raman, en particulier l'augmentation progressive de celles caractérisant l'anhydride mixte protoné, les anions trifluoroacétates et l'anhydride acétique protoné lorsqu'on passe respectivement du mélange I à VIII, laisse penser que les équilibres précédents sont d'autant plus déplacés vers la droite que le rapport des concentrations initiales $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 / [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0$ est plus élevé.

3. Etude R.M.N.

Afin de confirmer les résultats obtenus lors de l'analyse infrarouge et Raman, nous avons entrepris l'étude de la structure des solutions précitées par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

Dans l'ensemble des spectres des différentes solutions, nous observons, outre le pic des protons acides, trois raies de résonance situées à des champs plus élevés, attribués respectivement dans l'ordre des champs décroissants (Tableau IV) :

- aux groupements méthyles de l'acide acétique (protoné ou non) ;
- aux groupements méthyles de l'anhydride acétique (protoné ou non) ;
- aux groupements méthyles de l'anhydride mixte acétique-trifluoroacétique protoné $[\text{CH}_3\text{COH-O-COCF}_3]^+$, le méthyle de cet anhydride sort à des champs plus faibles que ceux de l'acide et de l'anhydride acétiques à cause de la présence du groupement $-\text{CF}_3$ qui exerce un effet de déblindage par son caractère attracteur d'électrons.

L'examen des intensités relatives des différents pics des mélanges, dans l'ordre I à VIII, montre que :

- les intensités des deux pics correspondants respectivement aux méthyles de l'acide acétique d'une part et aux méthyles de l'anhydride mixte protoné d'autre part, augmentent progressivement au détriment de celui de l'anhydride acétique ;
- les positions des pics moyens de l'acide et de l'anhydride acétiques (protonés et non protonés) se déplacent progressivement vers les champs faibles lorsqu'on passe de la solution I à VIII ; ceci confirme le fait – déjà énoncé au chapitre précédent – que la protonation de ces espèces varie en fonction de la concentration initiale en acide trifluoroacétique, c'est-à-dire que plus la quantité de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ est grande, plus la proportion des espèces protonées correspondantes est importante, plus les hydrogènes des groupements méthyles de ces deux entités sont déblindés ;

- la position du signal du groupement méthyle de l'anhydride mixte formé reste inchangée (2,37 ppm) dans les huit mélanges, par conséquent cette espèce est probablement protonée dès sa formation par l'acide trifluoroacétique en présence.

Ces résultats concordent bien avec ceux déjà énoncés lors de l'analyse infrarouge et confirment davantage que les solutions du système $[\text{Ac}_2\text{O} - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]$ sont bien le siège d'équilibres de protonation et d'échange de groupements acyles conduisant à la formation d'anhydrides mixtes protonés.

TABLEAU IV. Variation de la position des pics R.M.N des groupements méthyles des espèces présentes dans le système : $[\text{Ac}_2\text{O} - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]$.

Solutions	δ en ppm des groupements méthyles de :		
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^*$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}^*$	$[\text{CH}_3\text{COHOCOCF}_3]^+$
I	2,10	2,17	2,37
II	2,11	2,20	2,37
III	2,16	2,22	2,37
IV	2,18	2,23	2,37
V	2,20	2,25	2,37
VI	2,23	2,30	2,37
VII	2,24	2,30	2,37
VIII	2,24	2,30	2,37

(* : pic moyen de l'espèce protonée et non protonée).

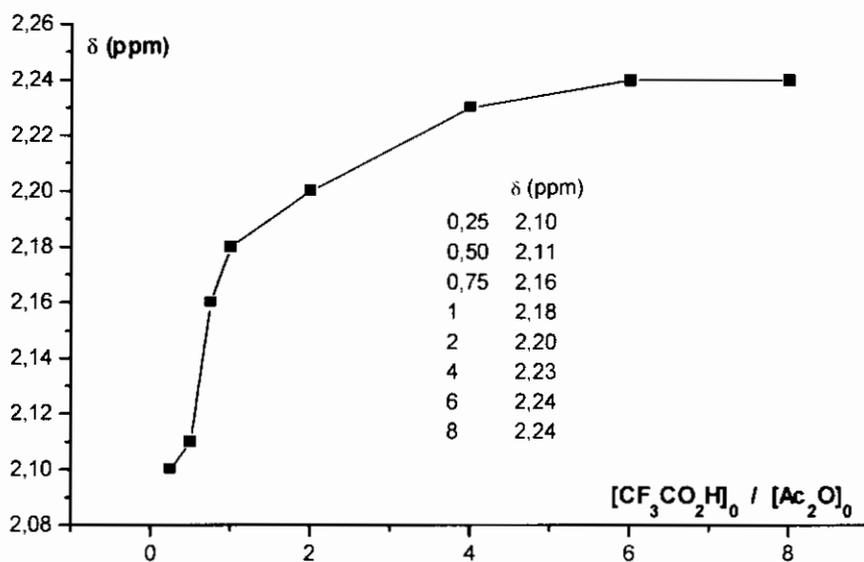


Figure 3 . Déplacement du signal des hydrogènes des groupements méthyles de $CH_3CO_2H^*$ en fonction des concentrations relatives initiales des mélanges.

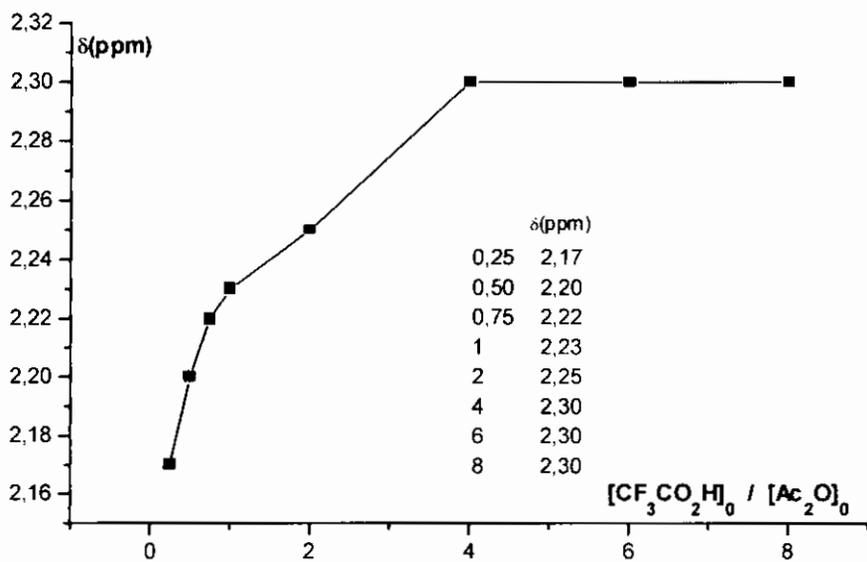
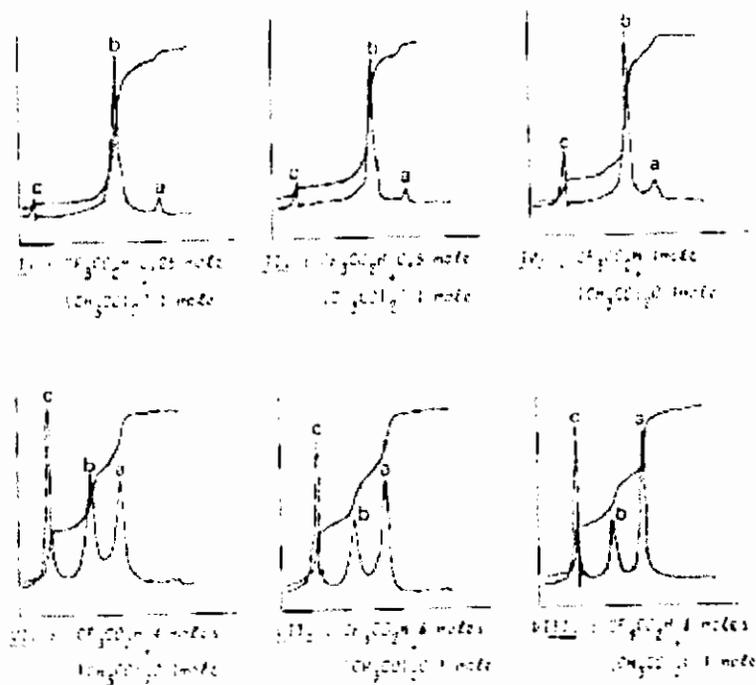


Figure 4 . Déplacement du signal des hydrogènes des groupements méthyles de $(CH_3CO)_2O^*$ en fonction des concentrations relatives initiales des mélanges.

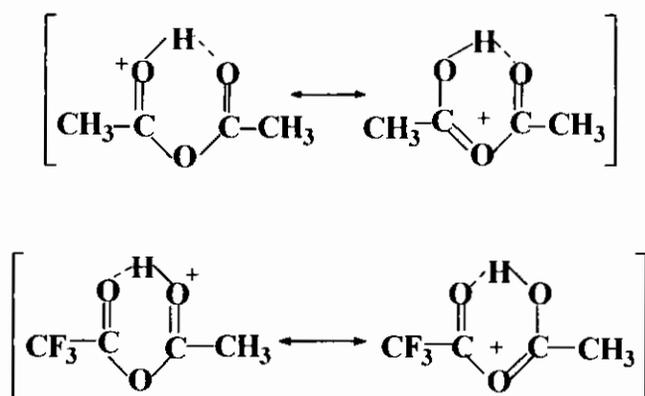


- a : pic moyen des méthyles de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^*$.
- b : pic moyen des méthyles de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}^*$.
- c : pic moyen des méthyles de $[\text{CH}_3\text{COOCOCF}_3]$ protoné.

Figure 5 . Signaux R.M.N. – exceptés ceux des protons acides – des solutions du système $[\text{Ac}_2\text{O} - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]$.

III. CONCLUSION.

Conjointement aux travaux d'Olah [34,35] sur la formation, la protonation et la rupture des anhydrides mixtes et symétriques acycliques en milieu super-acide ($\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2$), les principaux résultats de l'étude analytique réalisée sur le système $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]$, où l'anhydride acétique est en présence d'un acide protonique fort, mettent particulièrement en relief l'existence d'équilibres de protonation [36,37-41] et de réactions d'échange de groupements acyles [28,42] conduisant à la formation d'anhydrides mixtes et symétriques protonés :



Les anhydrides acétique et acétique-trifluoroacétique protonés, semblent donc être les intermédiaires essentiels des réactions d'échange de groupements acyles, c'est-à-dire les principaux agents transporteurs de ces derniers, par conséquent les réactifs les plus probables responsables des propriétés acylantes des solutions du système considéré.

L'absence d'ions acyliums RCO^+ , dans les différents mélanges, confirme davantage ce résultat. Le pouvoir acétylant ou trifluoroacétylant de ces solutions dépend essentiellement des conditions expérimentales et des proportions relatives initiales des deux composants du mélange acylant [17,21,23,43,44].

IV. PARTIE EXPERIMENTALE.

PRODUITS ET SOLVANTS UTILISES.

Acide acétique.

Le produit Merck-Schuchardt 98 % est purifié par addition de 2 % d'anhydride acétique qui réagit avec les traces d'eau présentes, il est ensuite porté à reflux pendant trois heures sur sulfate de cuivre anhydre puis distillé [45,46].

Sulfate de cuivre anhydre.

Le sulfate de cuivre hydraté $[\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}]$ Prolabo initialement bleu, est chauffé pendant plusieurs heures jusqu'à devenir totalement blanc (anhydre). Il est utilisé pour déshydrater sous reflux $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Anhydride acétique.

Le produit Fluka, de qualité purum 99 %, est porté à reflux sur de la tournure de magnésium pendant cinq jours pour éliminer les traces d'acide acétique ; il est ensuite bidistillé [47a,48].

Acide trifluoroacétique.

On ajoute au produit Merck-Schuchardt pour spectroscopie, 0,05 % d'anhydride trifluoroacétique, on termine par deux distillations successives [47b].

Tétrachlorure de carbone.

Le produit Merck à 98 % est porté à reflux, sur P_2O_5 , pendant 18 heures puis bidistillé [49].

Chlorure de méthylène.

On effectue trois lavages du produit successivement, avec l'acide sulfurique concentré, puis avec une solution de soude saturée et enfin avec l'eau.

Le chlorure de méthylène ainsi obtenu est séché, pendant une nuit, sur du carbonate de potassium puis bidistillé [49].

PREPARATION DES MELANGES.

Les solutions des différents systèmes étudiés, sont préparées à l'intérieur d'une boîte à gants dans des flacons Pyrex à bouchons rodés en verre.

On utilise, pour chasser les traces d'humidité dans la boîte à gants, deux cristallisoirs à moitié remplis d'anhydride phosphorique dont l'un est suspendu au haut de la boîte et l'autre posé en surface.

On ajoute à chaque fois l'acide RCO_2H à l'anhydride acétique puis on laisse reposer le mélange pendant au moins deux heures, en l'agitant de tant à autre, avant de procéder à l'analyse.

METHODES D'ANALYSE.

Spectroscopie infrarouge.

Les spectres I.R sont enregistrés à l'aide du spectrophotomètre Perkin Elmer 177.

Les cellules utilisées sont à fenêtres en fluorine (CaF_2) avec des cales en Téflon de 7μ d'épaisseur.

Spectroscopie Raman.

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre Higler E-612 dont la dispersion est de 17 Å par mm à 4358 Å et de 24 Å par mm à 4650 Å. La radiation excitatrice est l'une des raies d'émission de mercure 4358 Å provenant d'une source constituée par quatre lampes à vapeur de mercure montées en série, d'une puissance totale de 1500 watts. Le filtre employé est une solution saturée de nitrite de sodium. Les fentes sont de 0,075 mm d'ouverture. Le tube porte échantillon a une capacité de 6 cm³. Une plaque photographique fait fonction de récepteur. Les spectres sont ensuite repris avec un spectrographe Coderg à source Laser He-Ne afin de vérifier et préciser les résultats obtenus avec la première technique.

Spectroscopie R.M.N.

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre Brüker WP-80SY opérant à une fréquence de 80 MHz. Les spectres des solutions sont enregistrés à la température de la sonde de l'appareil soit 32°C. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Franz, E. Joakim, H. Andress, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, (50), 12572 .
- [2] T. Kenneth et G. Jones, *Synth. Comm.*, **1996**, 26, (14), 2757 .
- [3] C. Yizhad, L. Juka, L. Wenzad et al., *Sichuan Daxue Xuebao*, Ziran Kexueban., **1996**, 33, (1), 90 .
- [4] H. Graindorge, C. Roussel, *Bull. Soc. Chim. France*, **1986**, 123, 454 .
- [5] C. Erre, B. Foujade et C. Roussel, *Bull. Soc. Chim. France*, **1984**, 271 .
- [6] M. Jan et W. Jacek, *Wiad. Chem.*, **1995**, 5, 747 .
- [7] T. Morishita, N. Furukawa et S. Aoe, *Tetrahedron*, **1981**, 37, (15), 2539 .
- [8] J. Cahiez, et B. Laboue, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, (31), 4439 .
- [9] R.P. Mariella et K.H. Brown, *Can. J. Chem.*, **1971**, 49, 3348 .
- [10] D.D. Wirth, *Tetrahedron*, **1993**, 49, (8), 1535 .
- [11] N. Cotelle, P. Cotelle, S. Capelle et D. Lesieur, *J. Phys. Org. Chem.*, **1990**, 3, (12) 807.
- [12] A. Loupy, A. Petit et Coll., *Bull. Soc. Chim. France*, **1994**, 131, 642 .
- [13] S.M. Luk'yanov et A.V. Koblik, *Usp. Khim.*, **1996**, 65, (1), 3 .
- [14] C.V. Riesen, P.G. Jones et H.M.R. Hoffman, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 673 .
- [15] A. Germain, A. Comeyras et A. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 2527 .
- [16] H.M.R. Hoffman et O. Scrake, *Tetrahedron Asymetry*, **1998**, 9, (6), 1051 .
- [17] U. Anthoni, D. Christensen et Coll., *Acta. Chem. Scand.*, **1995**, 49, 203 .
- [18] P. Paillous, *Bull. Soc. Chim. France*, **1977**, 5, 415 .
- [20] H. Burton et P.G.F. Prail, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3933 .
- [21] T.G. Bonner et E.G. Gabb, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3291 .
- [22] P. Paillous, *Thèse de Doctorat ès-Sciences*, Montpellier, **1973** .
- [23] L. Joly et G. Hornaert, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1973**, 82, (7-8), 520 .
- [24] J.A. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 5764 .
- [25] T. Morishita, N. Furukawa et S. Aoe, *Tetrahedron*, **1981**, 37, (18), 3115 .
- [26] L. Ikchoon, L. Douyoung et K. Changkon, *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, (5), 879 .
- [27] E.A. Evans, J. Huston et T. Norris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, (20), 4985 .
- [28] A. Casadevall, A. Commeyras, P. Paillous et Coll., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1970**, 2, 719 .
- [29] D.P. Mironov et V. Zharkov, *Zhur. Org. Khim.*, **1965**, 1, (10), 1731 .
- [30] W. Sheinblatt et S. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3907 .
- [31] S.V. Gorshkov, Y.A. Kolbanovskii, T.L. Lebedeva et V. Rosovskii, *Kinetics and Catalysis*, Engl. Transl., **1998**, 39, (1), 8 .
- [32] A. Bouchoul, P. Paillous, S. Bouaoud et D. Rouag, *Rev. Sci. et Tech.*, **2000**, n°13, 32, Université Mentouri Constantine .

- [33] A. Bouchoul, *Thèse de Magister*, Université de Constantine, **1983** .
- [34] G.A. Olah et P. Shleyer, " *Carboniums Ions* " , Vol.V, Wiley Interscience, 1th.Ed., **1976** , p.2060.
- [35] G.A. Olah, K. Dunne, Y.K. Mo et P. Szilagy, *J.Am.Chem.Soc.*, **1992** , 94 , 4200.
- [36] L.G. Arnaut, " *A kinetic Model for Proton Transfers in Solutions* " , in "Proton Transfer in Hydrogen Bonded Systems", Edited by T. Bountis, Series B, Vol.291, **1992**, Plenum Press, New York, p.281.
- [37] N.C. Marziano, C. Tortato et R. Bertani, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.*, 2 , **1992** , 955.
- [38] K. Laali, G.F. Koser, S. Subramanyam et D.A. Forsyth, *J.Org.Chem.*, **1993**, 58 , 1385.
- [39] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferriti, G. Gilli, *J.Am.Chem.Soc.*, **1994** , 116 , (3) , 909.
- [40] C.L. Perrin et J.B. Nielson, *J.Am.Chem.Soc.*, **1997** , 119 , (52) , 12734.
- [41] F.F. Perezpla, S.Housseini, J. Palou et C. Hall, *Int. J.Chem.Kint.*, **1997**, 29 (8) , 561.
- [42] T.G. Bonner, E.G. Gabb, P. Mc Namara et B. Smethurst, *Tetrahedron*, **1965** , 21 , 463 .
- [43] P. A. Procopiou, S. Baugh, S. S. Flack et G. Inglis, *Chem. Commun.*, **1996** , 23 , 2625.
- [44] X. Liu, A.K. Bayer et G. Xue, *Spectros.Lett.*, **1997** , 30 , (1) , 17 (Engl.) .
- [45] J.A. Riddick et W.B. Bunger, " *Techniques of Chemistry* " , Vol.2 , 4th.Ed.,**1988** , John Wiley and Sons Inc., New York , p.967.
- [46] J. Montheard, M. Camps et A. Benzaid, *Bull.Soc.Chim.France*, **1981** , I , 33.
- [47] D.D. Perrin, W. Armarego et D.R. Perrin, " *Purification of Laboratory Chemicals* " , 2th.Ed., **1980** , Pergamon Press Ltd., a) p.77, b) p.448.
- [48] C. Barry, Eur.Patent.Appl., EP759,421, **1997** ; *Chem. Abstr.* , **1997** , Vol.126 , n°15 , 199275s, p.544.
- [49] H. Becker, W. Berger et Coll. " *ORGANICUM, Pratical Handbook of Organic Chemistry* " , English Translation by B.J. Hazzard , **1973** , 1th.Ed., Pergamon Press Ltd., p.671.



Chapitre III.

***CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DES IONS
TRICHLOROANHYDRIDIUM ET ANHYDRIDIUM
ACETIQUES DANS LE SYSTEME :
[Cl₃CCO₂H – (CH₃CO)₂O].***

I. INTRODUCTION.

Nous avons précédemment vu que les anhydrides carboxyliques $(RCO)_2O$, en présence d'acides protoniques forts AH, sont souvent utilisés comme agents d'acylation de composés aromatiques et éthyléniques et peuvent aussi bien provoquer des réactions de C-, N- et O-acylation avec de bons rendements [1-13].

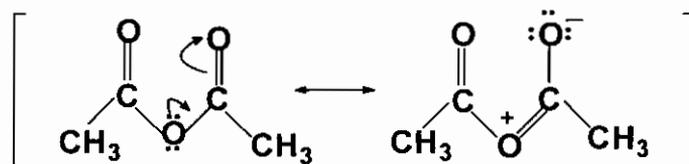
L'étude qui va suivre consiste à identifier les entités présentes dans les solutions du système acylant $[(CH_3CO)_2O - CCl_3CO_2H]$ en fonction des fractions molaires relatives des deux produits initiaux en présence.

II. RESULTATS ANALYTIQUES ET DISCUSSIONS.

Avant l'étude des solutions des mélanges du système $[(CH_3CO)_2O - CCl_3CO_2H]$, les spectres IR des produits de référence, à l'état pur, ont été enregistrés, entre 1600 et 2000 cm^{-1} , pour repérer les fréquences des bandes caractéristiques des fonctions carbonyles de ces derniers.

a. Anhydride acétique.

L'anhydride acétique comporte deux modes de vibration qui diffèrent entre eux par un couplage mécanique entre les deux oscillateurs C=O [14,15].



La fréquence $\bar{\nu}_s$, correspondant à la bande de haute fréquence, est appelée fréquence aiguë; elle est observée à 1821 cm^{-1} et caractérise la vibration symétrique. La fréquence $\bar{\nu}_a$, attribuée à la vibration antisymétrique, est dénommée fréquence basse, elle est observée à 1760 cm^{-1} .

b. Acide trichloroacétique.

Le spectre de l'acide trichloroacétique, dans le tétrachlorure de carbone, présente dans la zone des fréquences qui nous intéresse deux bandes d'intensités différentes :

- l'une intense située à 1759 cm^{-1} correspondant à l'acide trichloroacétique dimère ;

- l'autre à 1790 cm^{-1} , de faible intensité, caractéristique de l'acide trichloroacétique monomère.

1. Analyse I.R et R.M.N du système [$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H} - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$].

Huit solutions, de composition respective indiquée dans le tableau ci-dessous, ont été soigneusement préparées sous atmosphère rigoureusement sèche (anhydre), à l'intérieur d'une boîte à gants.

Tableau. I . Composition molaire des solutions étudiées.

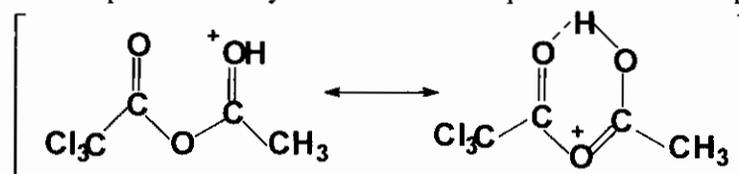
Mélanges	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
CCl_3COOH (mol.)	0,25	0,50	0,75	1	2	4	6	8
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (mol.)	1	1	1	1	1	1	1	1

a. Résultats analytiques I.R.

L'examen des spectres I.R des solutions I à IV, où la concentration en acide trichloroacétique est inférieure ou égale à celle de l'anhydride acétique, montre la présence :

- des deux bandes d'absorption $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ à 1821 et 1760 cm^{-1} de l'anhydride acétique en excès ;
- de la bande $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ de l'anhydride acétique protoné à 1831 cm^{-1} ;
- de la bande carbonyle de l'acide trichloroacétique dimère à 1759 cm^{-1} ;
- des deux bandes d'absorption $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ à 1735 (épaulement) et 1719 cm^{-1} de l'acide acétique associé [15].

On remarque enfin l'apparition de deux bandes d'absorption supplémentaires à 1848 et 1775 cm^{-1} caractéristiques de l'anhydride mixte acétique-trichloroacétique protoné :



La protonation a lieu sur l'oxygène le plus basique c'est-à-dire celui du groupe acétyle de l'anhydride mixte.

Par contre dans les spectres des autres mélanges où la concentration de l'acide trichloroacétique est supérieure à celle de l'anhydride acétique et particulièrement la

solution VIII (Fig.1) où $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$ est en grand excès par rapport à $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, on n'observe de façon distincte que :

- les bandes $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ de l'anhydride acétique protoné et non protoné à 1831 et 1821 cm^{-1} ;
- les deux bandes $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ caractéristiques de l'anhydride mixte protoné à 1848 et 1775 cm^{-1} ;
- la bande $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ de l'acide trichloroacétique en excès à 1759 cm^{-1} .

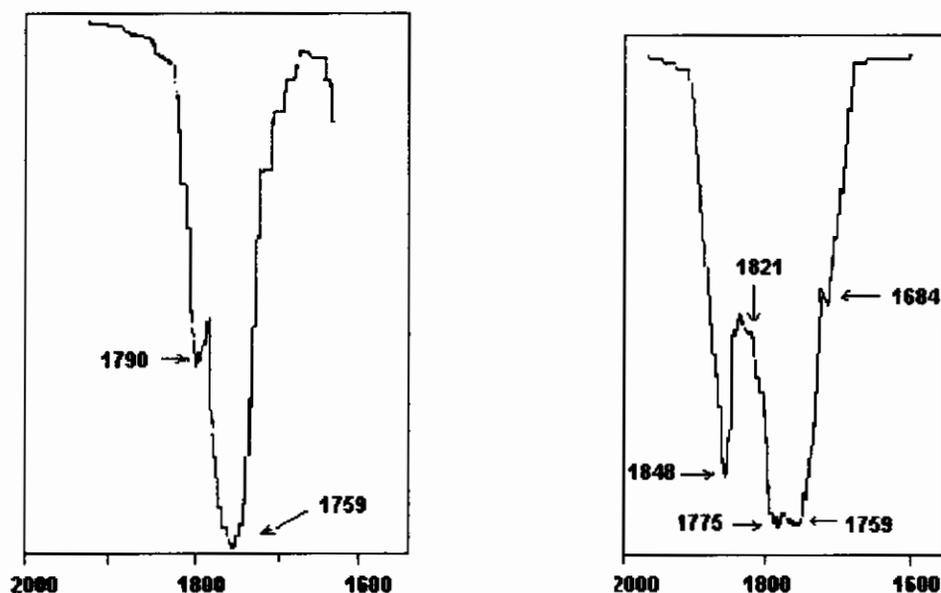


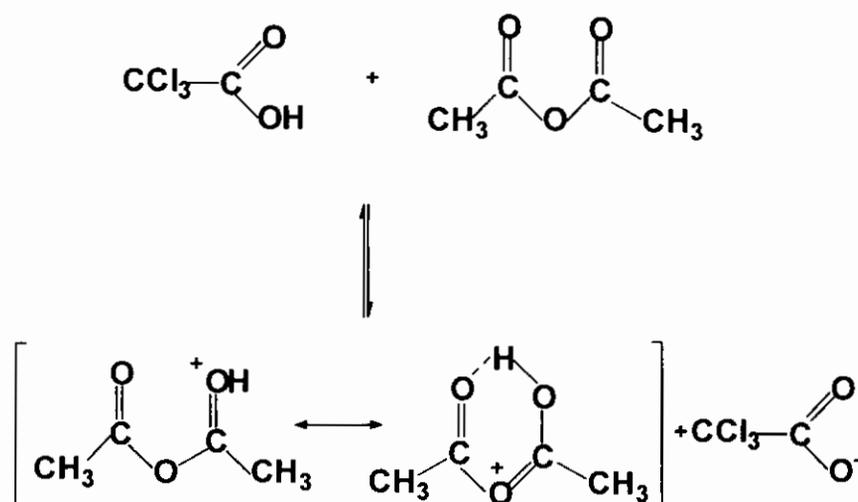
Figure1. Spectre I.R, entre 1600 – 2000 cm^{-1} , de $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ et du mélange VIII.

Il apparaît en outre une bande supplémentaire de faible intensité située à 1684 cm^{-1} qui semble appartenir aux ions trichloroacétates $\text{Cl}_3\text{CCO}_2^-$.

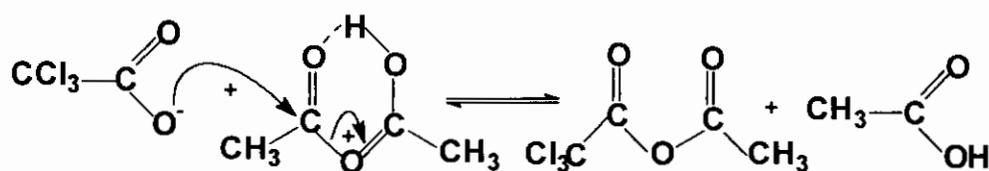
La disparition des bandes d'absorption $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ caractéristiques de l'acide acétique à 1735 et 1719 cm^{-1} dans la solution VIII en particulier, où $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$ est en grand excès par rapport à $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, laisse penser que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est totalement protoné au fur et à mesure qu'il se forme donnant naissance à l'ion acidium acétique.

L'interprétation des résultats analytique de cette étude montrent que les solutions du système étudié sont vraisemblablement le siège de la formation des équilibres suivants :

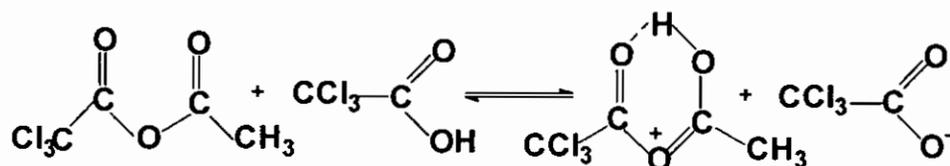
1. Protonation de l'anhydride acétique :



2. Formation de l'anhydride mixte acétique-trichloroacétique :



3. Protonation de l'anhydride mixte formé :



4. Protonation de l'acide acétique formé en ion acidium par $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$:



Cependant par suite des faibles valeurs des constantes diélectriques des acides trichloroacétique et acétique, les anions trichloroacétates et les cations acidiums acétiques formés sont probablement présents sous forme de paires d'ions [15] :

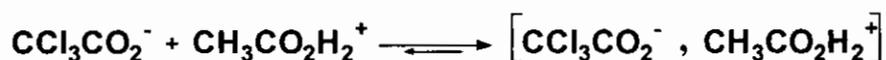


Tableau II. Principales fréquences $\bar{\nu}_{CO}$, entre 1600 et 2000 cm^{-1} , des espèces formées dans le système [Cl_3CCO_2H - $(CH_3CO)_2O$].

Espèces	$(CH_3CO)_2O$	$(CH_3CO)_2O$ (p)	Cl_3CCO_2H (d)	CH_3CO_2H (a)	A.M. (p)	Anion $Cl_3CCO_2^-$
$\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1})	1821	1831	1759	1719 ; 1735	1775 ; 1848	1684

A.M : anhydride mixte acétique-trichloroacétique ; (p) = protonée ; (d) = dimère ; (a) = associée.

En aucun cas, la bande de vibration caractéristique des ions acyliums RCO^+ , située vers 2300 cm^{-1} , n'a été décelée. Ce qui laisse penser que soit cette espèce ne se forme pas dans de telles solutions, soit qu'elle existe en quantité indécélable ou alors qu'elle réagit de manière instantanée dès sa formation [16-18].

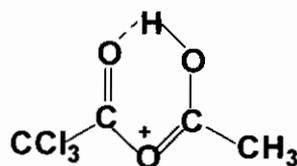
b. Etude R.M.N.

L'étude analytique par RMN du proton des solutions I à VIII, précédemment mentionnées, a été réalisée en vue de confirmer la présence des entités identifiées par I.R.

Les spectres 1H RMN, les plus significatifs, de la série considérée sont représentés sur la figure.3, à savoir ceux des mélanges I et VIII formés respectivement de 0,25 et 8 mole(s) d'acide trichloroacétique pour 1 mole d'anhydride acétique .

Dans chacun de ces spectres, on observe en plus du signal des protons acides, trois pics de résonance situés à des champs beaucoup plus élevés qui semblent appartenir dans l'ordre des champs décroissants :

- aux groupements méthyles de CH_3CO_2H protoné et non protoné ;
- aux groupements méthyles de $(CH_3CO)_2O$ protoné et non protoné ;
- aux méthyles de l'anhydride mixte acétique-trichloroacétique protoné :



L'examen des spectres ^1H RMN, des solutions I à VIII, dans cet ordre montre que les déplacements chimiques des pics moyens attribués aux entités protonées et non protonées de l'acide et de l'anhydride acétiques, augmentent progressivement avec la concentration initiale de $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$; ceci montre en fait que la population en espèces protonées est d'autant plus importante que la concentration de $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$ dans les mélanges est grande.

Par contre le déplacement chimique de l'anhydride mixte acétique-trichloroacétique reste pratiquement invariable lorsqu'on passe du mélange I à VIII, ce qui semble indiquer que l'anhydride mixte formé est instantanément et complètement protoné par les acides en présence.

Tableau III. Variation de la position des signaux R.M.N des groupes méthyles des entités présentes dans le système $[\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H} - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ en fonction de la composition des principales solutions.

Solutions	δ en ppm des méthyles de :		
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^*$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}^*$	A.M. protoné
I	2,06	2,20	2,36
IV	2,13	2,23	2,36
VIII	2,16	2,26	2,36

*: pic moyen de l'espèce protonée et non protonée. A.M. : anhydride mixte

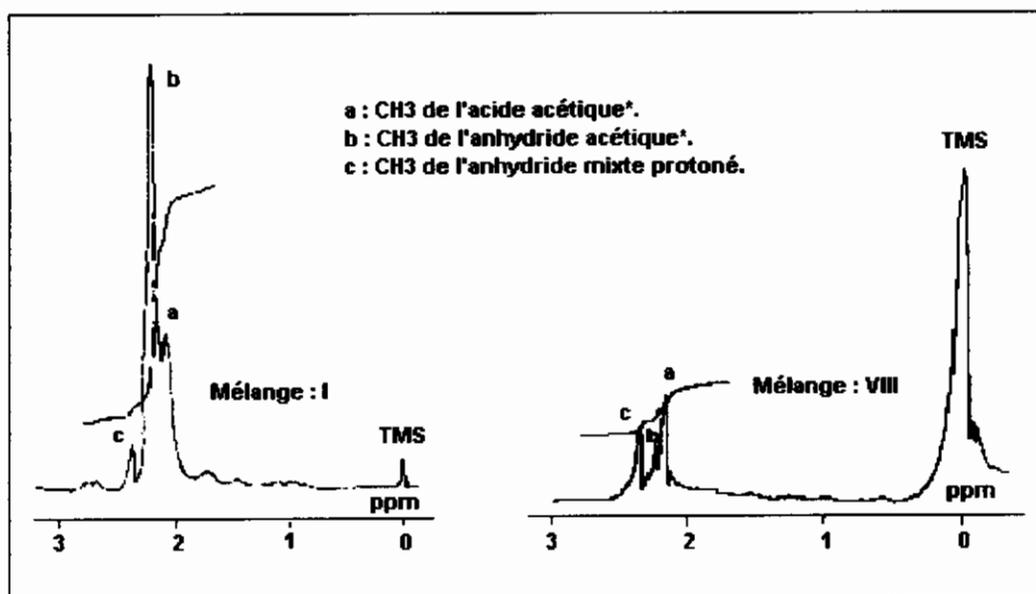
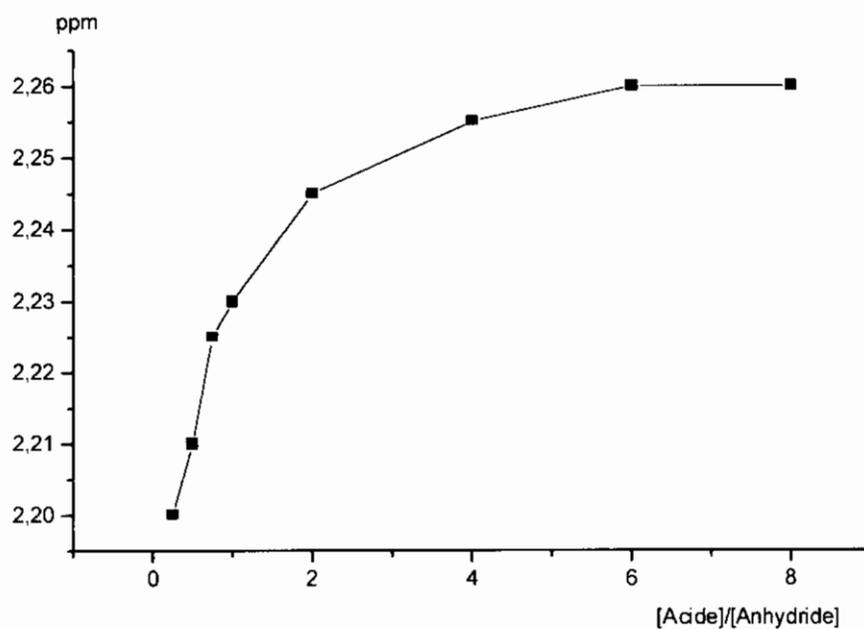
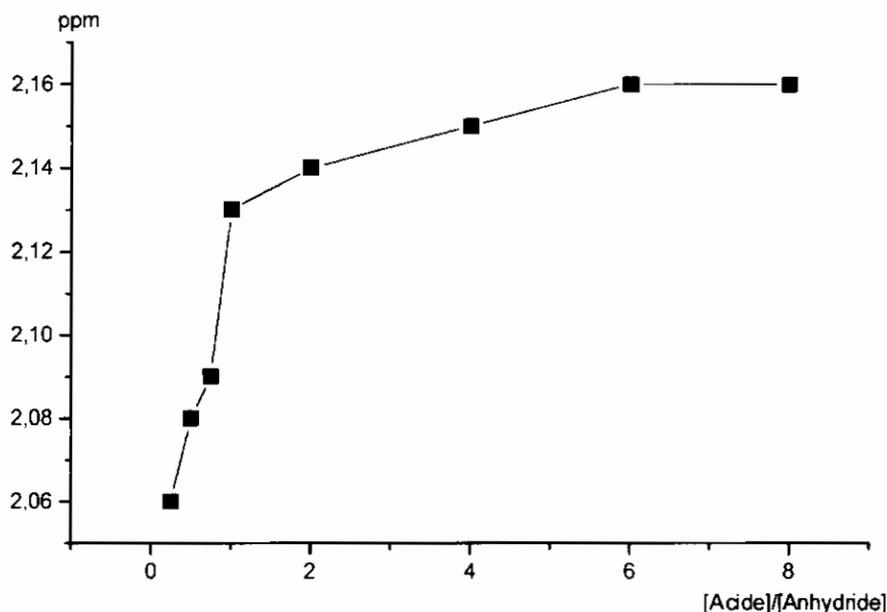


Figure 2. Signaux RMN - exceptés ceux des protons acides - des solutions I et VIII.



Courbe 1. Variation de la position des pics RMN des méthyles de l'acide acétique formé en fonction de la composition initiale des différentes solutions.

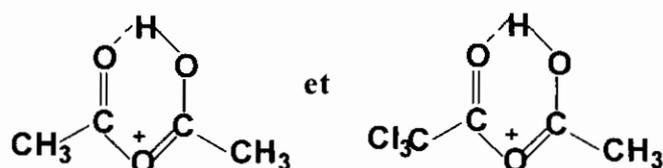


Courbe 2. Variation de la position des pics RMN des méthyles de l'anhydride acétique en fonction de la composition initiale des différentes solutions.

On remarque, en outre, que lorsqu'on passe dans l'ordre, du spectre de la solution I à VIII, les intensités respectives des bandes I.R. $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ et des pics RMN caractéristiques de l'anhydride mixte acétique-trichloroacétique protoné qui se forme vont en augmentant progressivement en fonction de la concentration en $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$, ce qui indique l'équilibre de formation de cette nouvelle entité est d'autant plus déplacé vers la droite que le rapport des concentrations initiales: $[\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}]_0 / [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0$ est plus élevé.

III. CONCLUSION.

Cette étude analytique d'identification et de caractérisation spectroscopique des espèces présentes dans les solutions du système: $[\text{CCl}_3\text{CCO}_2\text{H} - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ constitue un préalable indispensable à toute étude mécanistique de la réaction d'acylation proprement dite, où généralement la trichloroacétylation et l'acétylation, de substrats aromatiques et éthyléniques sont souvent compétitives. Les entités responsables de ces réactions sont probablement les espèces protonées sous forme de chélates cycliques :



Les rendement des deux réactions compétitives dépendent de la composition relative molaire initiale des deux composants des solutions du système considéré et des conditions opératoires expérimentales.

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

PRODUITS ET SOLVANTS UTILISES

Acide acétique.

Le produit Merck-Schuchardt 98 % est purifié par addition de 2 % d'anhydride acétique qui réagit avec les traces d'eau présentes, il est ensuite porté à reflux pendant trois heures sur sulfate de cuivre anhydre puis distillé [19,20].

Sulfate de cuivre anhydre.

Le sulfate de cuivre hydraté $[\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}]$ Prolabo initialement bleu, est chauffé pendant plusieurs heures jusqu'à devenir totalement blanc (anhydre).

Anhydride acétique.

Le produit Fluka de qualité purum 99 % est porté à reflux sur de la tournure magnésium pendant cinq jours pour éliminer les traces d'acide acétique ; il est ensuite bidistillé [21a,22].

Chlorure de méthylène.

On effectue trois lavages du produit successivement, avec l'acide sulfurique concentré, puis avec une solution de soude saturée et enfin avec l'eau. Le chlorure de méthylène ainsi obtenu est laissé sécher, pendant une nuit, sur du carbonate de potassium puis bidistillé [23].

Tétrachlorure de carbone.

Le produit Merck à 98 % est porté à reflux, sur P_2O_5 , pendant 18 heures puis bidistillé [23].

Acide trichloroacétique.

Le produit Merck-Schuchardt est purifié par cristallisation fractinée dans le chloroforme puis séché dans un dessiccateur contenant P_2O_5 [21].

PREPARATION DES MELANGES.

Les solutions des différents systèmes étudiés, sont préparées à température ambiante à l'intérieur d'une boîte à gants dans des flacons, à bouchons rodés, totalement en verre.

On utilise pour chasser les traces d'humidité dans la boîte à gants deux cristallisoirs à moitié remplis d'anhydride phosphorique dont l'un est suspendu au haut de la boîte et l'autre posé en surface.

On ajoute à chaque fois l'acide RCO_2H à l'anhydride acétique puis on laisse reposer le mélange pendant au moins 24 heures, en l'agitant de tant à autre, avant de procéder à l'analyse.

METHODES D'ANALYSE.

Spectroscopie infrarouge.

Les spectres IR sont enregistrés à l'aide des spectrophotomètres Perkin Elmer 177.

Les cellules utilisées sont à fenêtres en fluorure de calcium (CaF_2) avec des câbles en Téflon de 7 μ d'épaisseur.

Spectroscopie R.M.N.

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre Brüker WP-80SY opérant à une fréquence de 80 MHz. Les spectres des solutions sont enregistrés à la température de la sonde de l'appareil soit 32°C. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] H.M.R. Hoffman et O. Scraque, *Tetraedron Asymetry*, **1998**, 9 , (6) , 1051 .
- [2] T. Kenneth et G. Jones , *Synth.Comm.* , **1996** , 26, (14) , 2757 .
- [3] H. Graindorge, C. Roussel, *Bull.Soc.Chim. France*, **1986**, 123 , 454 .
- [4] C. Erre, B. Fouiade et C. Roussel, *Bull.Soc.Chim.France*, **1984**, 271 .
- [5] J. Cahiez, et B. Laboue, *Tetraedron Lett.*, **1992** , 33 , (31) , 4439 .
- [6] A. Loupy, A. Petit et Coll., *Bull.Soc.Chim.France*, **1994**, 131 , 642 .
- [7] S.M. Luk'yanov et A.V. Koblik, *Usp.Khim.*, **1996** , 65 , (1) , 3 .
- [8] C.V. Riesen, P.G. Jones et H.M.R. Hoffman, *Chem.Eur.J.*, **1996**, 2 , 673 .
- [9] A. Germain, A. Comeyras et A. Casadevall, *Bull.Soc.Chim.France*, **1973**, 2527 .
- [10] U. Anthoni, D.Christensen et Coll., *Acta.Chem.Scand.*, **1995**, 49 , 203 .
- [11] P. Paillous, *Bull.Soc.Chim.France*, **1977**, 5 , 415 .
- [12] P. Paillous, *Thèse de Doctorat ès-Sciences* , Montpellier , **1973** .
- [13] T.G. Bonner et E.G. Gabb, *J.Chem.Soc.*, **1963** , 3291 .
- [14] N.C. Marziano, C. Tortato et R. Bertani, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.*, 2 , **1992** , 955.
- [15] A. Bouchoul, P. Paillous, S. Bouaoud et D. Rouag, *Rev.Sci. et Tech.*,**1999** , Université Mentouri Constantine (Publication soumise et acceptée).
- [16] G.A. Olah et P. Shleyer, " *Carboniums Ions* " , Vol.V, Wiley Interscience, 1th.Ed., **1976** , p.2060.
- [17] G.A. Olah, K. Dunne, Y.K. Mo et P. Szilagyi, *J.Am.Chem.Soc.*, **1992** , 94 , 4200.
- [18] P. Paillous, *Bull, Soc, Chim, Fr.*, (**1977**), N° 5-6. 415.
- [19] J.A. Riddick and W.B. Bunger, « *Techniques of Chemistry* », Vol. II, « *Organic Solvents : Physical Properties and Methods of Purification* » John Wiley and Sons Inc., New York, 4^e Ed., (**1998**) pp. 967-969.
- [20] Monthard J.P., Camps M. et Benzaid A., *Bull, Soc, Chim, Fr.*, (**1981**), N°1, 33.
- [21] D.D. Perrin., W.L.F. Armarego and D.R. Perrin, « *Purification of Laboratory Chemicals* », Pergamon Press Ltd., 2nd Ed., (**1980**).
- [22] C .Barry, « *Chem. Abstracts* », (**1997**), Vol. 126, n°15, 199279 s., *Eur. Appl. EP. 759*, 421, (C.I.CO7C521/42), 26 Feb., (**1997**).
- [23] H. Becker, W. Berger and al. , « *ORGANICUM, Pratical Handbook of Organic Chemistry* », English Translation by Hazzard B.J., Pergamon Press Ltd., 1th Ed., (**1973**), pp. 671 et 682.



Chapitre.4

*ETUDE DES DEUX SYSTEMES :
ANHYDRIDE ACETIQUE – ACIDES
DI- ET MONOCHLOROACETIQUES.*
[(CH₃CO)₂O : Cl₂CHCO₂H] & [(CH₃CO)₂O : ClCH₂CO₂H]

I. ETUDE DU SYSTEME : ANHYDRIDE ACETIQUE – ACIDE DICHLOROACETIQUE.

Comme précédemment, une série de spectres infrarouges et R.M.N. concernant les mélanges I à VIII formés respectivement de 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 et 8 mole(s) d'acide dichloroacétique pour une mole d'anhydride acétique ont été également enregistrés et analysés en vue d'essayer d'identifier les entités potentielles constitutives à l'équilibre.

1. Analyse infrarouge.

Dans les spectres des solutions I à IV où la concentration initiale en acide dichloroacétique est inférieure ou égale à celle de l'anhydride acétique, on observe :

- les deux bandes carbonyles de l'anhydride acétique en excès à 1821 et 1760 cm^{-1} ;
- la bande carbonyle à 1831 cm^{-1} de l'anhydride acétique protoné (à peine visible dans le spectre du premier mélange) ;
- la bande CO de $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ dimère à 1752 cm^{-1} ;
- les deux bandes à 1735 et 1719 cm^{-1} de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$;
- deux bandes CO supplémentaires à 1844 (cette bande n'est pas visible dans le spectre du premier mélange) et à 1772 cm^{-1} ; par analogie avec les systèmes précédents , nous avons attribué ces deux nouvelles bandes à l'anhydride mixte acétique- dichloroacétique protoné $[\text{CHCl}_2\text{CO-O-COHCH}_3]^+$.

Dans le spectre le plus significatif du mélange VIII , nous remarquons que les bandes CO de l'anhydride acétique non protoné à 1821 et 1760 cm^{-1} sont peu intenses par rapport à celles correspondant respectivement à l'anhydride acétique protoné (1831 cm^{-1}), l'acide dichloroacétique (1752 cm^{-1}) et à l'espèce nouvelle qu'est l'anhydride mixte acétique-dichloroacétique protoné (1844 et 1772 cm^{-1}) .

De plus nous constatons l'absence des bandes de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 1735 et 1719 cm^{-1} , ce qui laisse penser que ce dernier est protoné par l'acide dichloroacétique en excès .

Comme dans les solutions des divers systèmes précédents , les spectres I.R des mélanges, I à VIII, que nous venons d'étudier semble indiquer l'existence d'équilibres réactionnels similaires.

Tableau 1. Fréquences ν_{CO} caractéristiques du système : $[\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H} - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$.

Mélanges		Espèces présentes	ν_{CO} en cm^{-1}
$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$: 0,25 mole + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$: 1 mole et $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$: 1mole + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$: 1mole	<i>[Acide] inférieur à [anhydride]</i>	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	1821 ; 1760
		$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ protoné	1831
		$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$	1752
		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ associé	1735 ; 1719
		$[\text{CHCl}_2\text{CO-O-COHCH}_3]^+$	1844 ; 1772
$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$: 8 moles + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$: 1 mole	<i>[Acide] supérieur à [anhydride]</i>	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ protoné	1831
		$[\text{CHCl}_2\text{CO-O-COHCH}_3]^+$	1844 ; 1772
		$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ (excès)	1752
		$\text{CHCl}_2\text{CO}_2^-$	1660 (C-O de valence)

De même, l'examen des spectres I. à VIII dans cet ordre, montre que les intensités des bandes carbonyles de l'anhydride acétique protoné et de l'anhydride mixte acétique – dichloroacétique protoné formés augmentent de manière régulière par rapport à celles de l'anhydride acétique non protoné, par conséquent les équilibres de formation de l'anhydride mixte et de protonation des espèces sont d'autant plus déplacés vers la droite que le rapport des concentration initiales $[\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}]_0 / [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0$ est élevé.

2. Analyse R.M.N.

L'examen des spectres R.M.N des mêmes solutions, montre une série de signaux, attribués dans l'ordre des champs décroissants :

- aux trois protons du groupement méthyle de l'acide acétique ;
- aux six protons des groupements méthyles de l'anhydride acétique ;
- au groupement méthyle de l'anhydride mixte acétique-dichloroacétique protoné $[\text{CH}_3\text{COH-O-COCHCl}_2]^+$;
- au proton du groupement dichlorométhyle de l'acide dichloroacétique ;
- au proton du groupement dichlorométhyle de l'anhydride mixte formé .

Nous constatons, en outre que, dans tous ces spectres, les intensités des pics des espèces présentes varient comme celles de leurs bandes carbonyles infrarouges.

Ces spectres de R.M.N confirment bien les résultats probables proposés lors de l'analyse spectroscopique infrarouge précédente.

De même si nous examinons les spectres des solutions I. à VIII., dans cet ordre, nous remarquons - comme pour le système $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ - que les déplacements chimiques des raies de résonances, que nous avons attribué respectivement au méthyle de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$ et à ceux de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ protoné et non protoné, augmente constamment avec la concentration initiale en acide dichloroacétique; ceci indique que la proportion en espèces protonées, qui résonnent à des fréquences plus basses, augmente du spectre de la solution I à celui de la solution VIII, c'est-à-dire que la protonation de l'acide et de l'anhydride acétiques est d'autant plus importantes que la concentration en acide dichloroacétique est élevée.

Par contre le déplacement chimique de l'espèce nouvelle, que nous avons considéré comme devant être l'anhydride mixte acétique-dichloroacétique protoné, reste pratiquement invariable (2,30 ppm) dans l'ensemble des spectres des solutions I à VIII; ceci semble montrer que, contrairement à l'acide et l'anhydride mixte formé dans ce système est totalement monoprotone par les acides en présence.

		<i>δ en ppm des groupes méthyles de :</i>		
		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^*$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}^*$	A.M protoné
Mélange	I	2,05	2,16	2,30
	IV	2,08	2,18	2,30
	VIII	2,13	2,23	2,30

* : espèce protonée et non protonée

A.M : anhydride mixte acétique-dichloroacétique.

II. ETUDE DU SYSTEME : ANHYDRIDE ACETIQUE – ACIDE MONOCHLOROACETIQUE.

1. Analyse infrarouge.

Nous avons préparé, comme précédemment, une série de huit solutions notées I. à VIII contenant respectivement 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 et 8 mole (s) d'acide monchloroacétique pour 1 mole d'anhydride acétique.

L'examen des spectres des solutions I et IV montre l'existence des espèces indiquées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2. Fréquences ν_{CO} caractéristiques des solutions I et IV.

Espèces présentes	ν_{CO} en cm^{-1}
$(CH_3CO)_2O$	1821 (épaulement) 1976
Ac_2O protoné	1831
AcOH associé	1735 ; 1719
$[CH_2ClCO-O-COHCH_3]^+$	1838 ; 1767 (épaulement)

Le spectre de la solution VIII, où la concentration relative d'acide est en grand excès par rapport à l'anhydride, montre essentiellement :

- la bande carbonyle de l'anhydride acétique protoné à 1831 cm^{-1} ;
- la bande de 1760 cm^{-1} (épaulement) commune à la fois à CH_3CO_2H et $(CH_3CO)_2O$ (protoné et non protoné) ;
- les deux bandes de l'anhydride mixte $[CH_2ClCO-O-COHCH_3]^+$ protoné à 1838 et 1767 cm^{-1} ;
- les deux bandes de l'acide monchloroacétique à 1740 et 1798 cm^{-1} ;
- une bande à 1655 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence des ions CH_2ClCOO^- .

2. Analyse R.M.N.

Nous avons analysé également les spectres de R.M.N des mélanges I à VIII du système $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$.

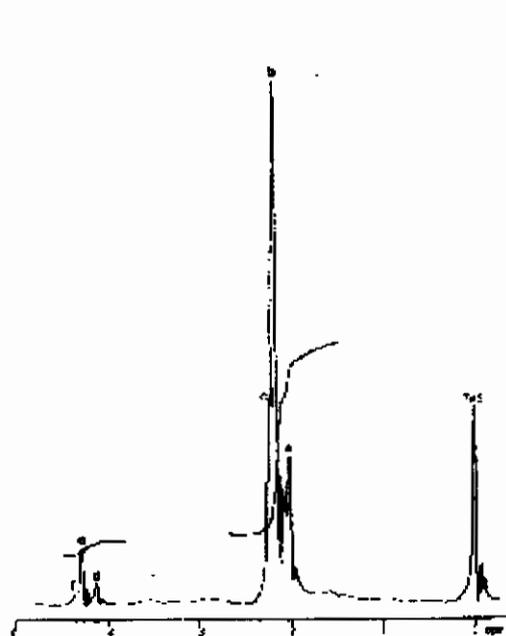
Les signaux de résonance, exceptés ceux des protons acides, observés dans les spectres des solutions I, IV et VIII formées respectivement de 0,25, 1 et 8 mole (s) d'acide monochloroacétique pour 1 mole d'anhydride acétique sont attribués par ordre de champs décroissants :

- aux trois protons du groupement méthyle de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$;
- aux six protons de l'anhydride acétique protoné et non protoné ;
- aux trois protons du groupement méthyle de l'anhydride mixte protoné $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{COHCH}_3]^+$;
- aux deux protons du groupement chlorométhyle de $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$;
- aux deux protons du groupement chlorométhyle de l'anhydride mixte protoné ;
- enfin aux quatre protons des deux groupements chlorométhyles de l'anhydride mixte protoné ;
- enfin aux protons des deux groupements chlorométhyles de l'anhydride symétrique $(\text{CH}_2\text{ClCO})_2\text{O}$ protoné et non protoné .

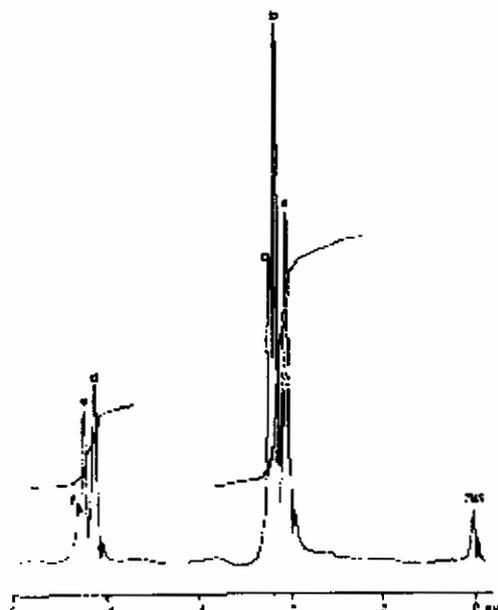
Comme dans les système précédemment étudiés, nous remarquons que le glissement chimique du pic du groupement méthyle de l'anhydride mixte reste pratiquement constant (2,20 ppm) dans les huit mélanges ; on en déduit que cette espèce est, dès sa formation, protoné par les acides en présence.

Par contre les glissements chimiques des méthyles de l'acide et de l'anhydride acétique (protonés et non protonés) subissent de faibles variations en fonction de la concentration initiale en acide monochloroacétique ; ce qui montre que la protonation par ce dernier, de l'acide et de l'anhydride acétique, est peu accentuée dans ce système .

D'autre part, la variation relative des intensité des pics R.M.N, lorsqu'on passe du spectre de la solution I à celui de la solution VIII, est semblable à celle des bandes carbonyles infrarouges c'est-à-dire que les différents équilibre du système $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ sont d'autant plus déplacés vers la droite que le rapport des concentrations initiales $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]_0 / [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0$ est élevé .



I : $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$



IV : $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

- a : CH_3 de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ *
- b : CH_3 de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ *
- c : CH_3 de l'anhydride mixte*
- d : CH_2Cl de $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$
- e : CH_2Cl de l'anhydride mixte*
- f : CH_2Cl de l'anhydride symétrique*

(* : pic moyen de l'espèce protonée et non protonée).



VIII : $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

Figure 1. Signaux R.M.N. – exceptés ceux des protons acides – du système : $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$.

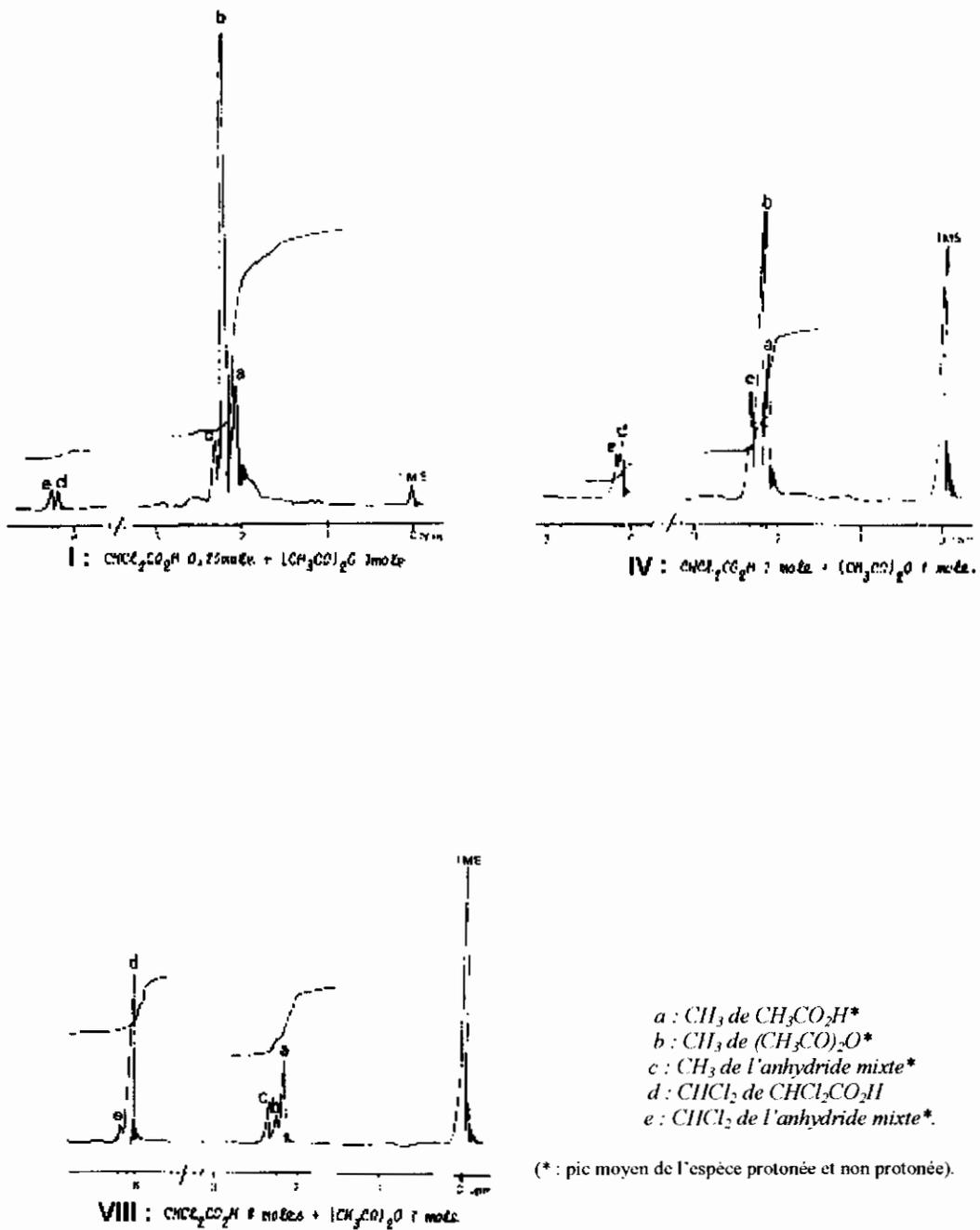


Figure 2 . Signaux R.M.N. – exceptés ceux des protons acides – du système : $[\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$.

III. PARTIE EXPERIMENTALE.

1. PURIFICATION DES PRODUITS.

** Acide monochloracétique.*

Le produit Merck-Schuchardt est recristallisé dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone puis séché pendant une nuit dans un dessiccateur contenant de l'acide sulfurique concentré (ou du pentoxide de phosphore) ; on termine la purification par une distillation sur du sulfate de magnésium [1.a].

** Acide dichloracétique.*

Le produit Merck-Schuchardt 98 % est séché sur du sulfate de magnésium puis bidistillé. [1.b].

[1]- D.D.Perrin, W.L.F. Armarego and D.R.Perrin, « Purification of Laboratory Chemicals », Pergamon Press Ltd., 2nd Ed., (1980), a) p.164 b) p.201.

2 . PREPARATION DES MELANGES ET TECHNIQUES D'ANALYSE.

Les techniques utilisées pour la préparation et l'analyse des différents mélanges sont identiques à celles décrites dans les chapitres précédents.



Chapitre 5 .

***CONSTANTE D'EQUILIBRE DE FORMATION
DES ANHYDRIDES MIXTES .CONCLUSION .***

I . CALCUL DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE DE FORMATION DES ANHYDRIDES MIXTES .

Dans le but de mieux connaître la structure des systèmes étudiés, nous avons envisagé de calculer les constantes d'équilibre de formation des anhydrides mixtes $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{COR}$ ($\text{R} = -\text{CF}_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) à partir des spectres de résonance magnétique nucléaire.

L'analyse R.M.N. précédente a montré que le phénomène de protonation d'une espèce faisait augmenter le glissement chimique de ses méthyles mais n'avait pas d'influence sur les intensités des signaux correspondants et que les pics d'un mélange d'une même espèce protonée et non protonée sont confondus (phénomène d'échange rapide).

Ainsi pour simplifier les calculs et les écritures nous ne ferons pas figurer dans les équations la protonation des espèces, nous représenterons tout simplement l'équation de formation des anhydrides mixtes par la réaction suivante :



Tableau 1. Valeurs des constantes d'équilibre de formation des anhydrides mixtes.

Système	R	K. 10^{-1} (t=32°C)
I	$-\text{CF}_3$	$K_I = 0,74$
II	$-\text{CCl}_3$	$K_{II} = 0,19$
III	$-\text{CHCl}_2$	$K_{III} = 1,00$
IV	$-\text{CH}_2\text{Cl}$	$K_{IV} = 1,32$
V	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$K_V = 1,10$

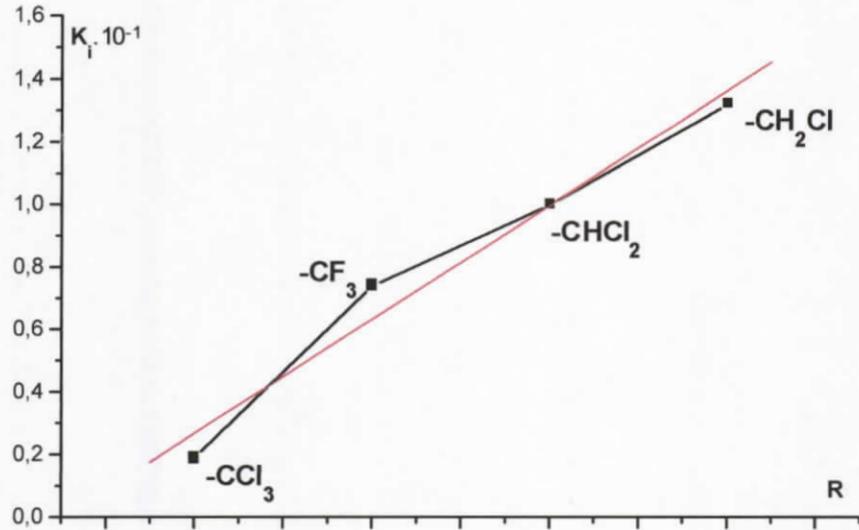
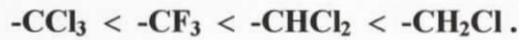


Figure 1. Variation de la constante d'équilibre en fonction du groupe R.
(avec R halogéné)

Nous constatons donc que la constante d'équilibre K_e relative à la formation de l'anhydride mixte résultant suit la séquence de classement décroissante suivante :



Ce qui peut s'illustrer de manière plus claire par le diagramme quantitatif

suivant :

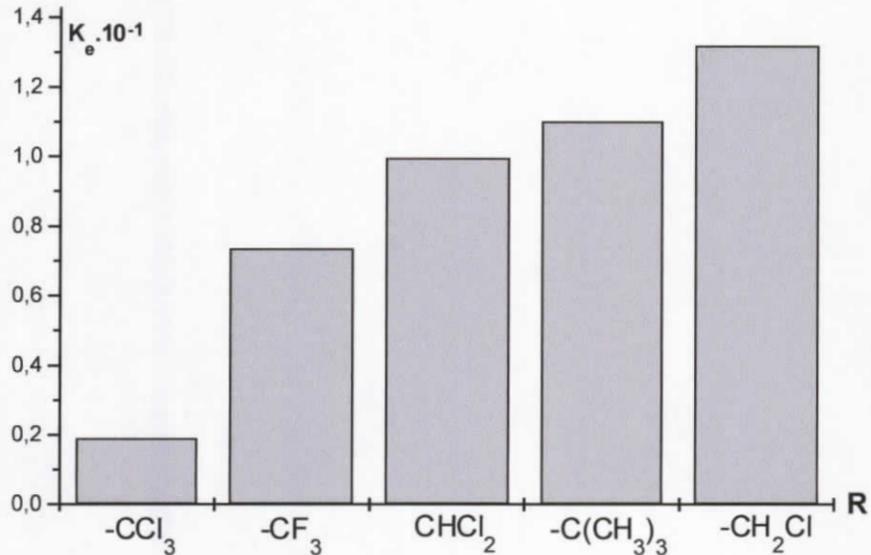


Figure 2 . Diagramme quantitatif de variation de K_e en fonction de R.

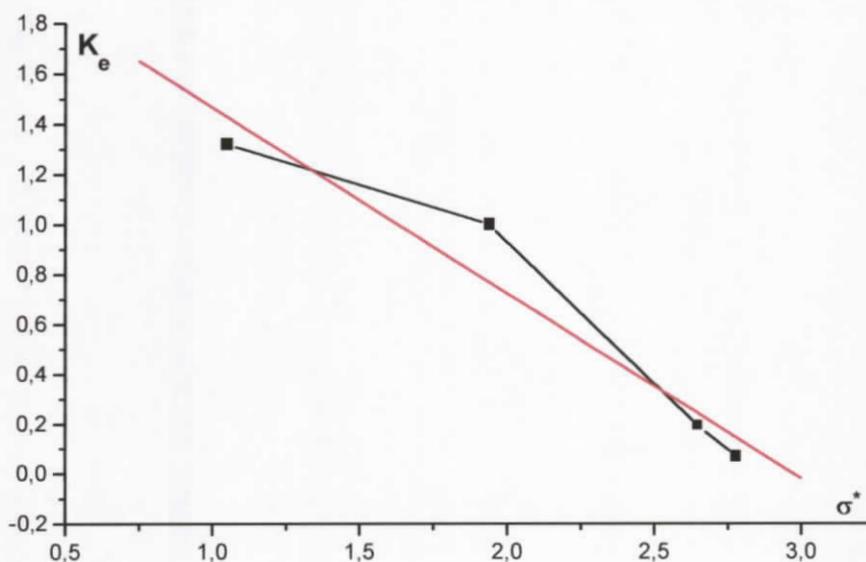
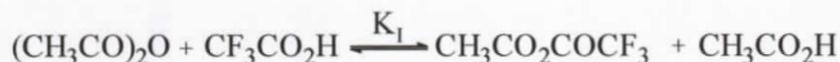


Figure 3 . Relation entre K_e et σ^* de R.

II. METHODE DE CALCUL UTILISEE POUR L'EVALUATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRES.

Nous indiquons ci-dessous la méthode détaillée utilisée pour le calcul des constantes d'équilibres K_1 des différents systèmes étudiés.

NB. Exemple de calcul de la constante K_1 de l'équilibre de formation de l'anhydride mixte acétique – trifluoroacétique .



Cet équilibre montre que :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{COCF}_3] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

et que :

$$[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}] = [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0 - [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{COCF}_3] = [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0 - [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

De même :

$$[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 = [\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 - [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{COCF}_3] = [\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 - [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

$[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0$ et $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]_0$ représentent les concentration molaires initiales connues en % des réactifs .

Soit R le rapport :
$$\frac{[(CH_3CO)_2O]_e}{[CH_3CO_2COCF_3]_e}$$
 où $[]_e$: désigne la concentration des

produits et des réactif à l'équilibre

On peut alors déterminer ce rapport R à partir des spectres de résonance magnétique nucléaire des mélanges du système $[(CH_3CO)_2O - CF_3CO_2H]$.

En effet $R = \frac{[(CH_3CO)_2O]_e}{[CH_3CO_2COCF_3]_e} = \frac{\text{aire du pic des 2méthyles de } (CH_3CO)_2O}{2.\text{aire du pic du méthyles de } CH_3CO_2COCF_3}$

Ce rapport R que l'on peut déterminer pour chacune des solutions, va nous permettre de calculer la valeur moyenne de la constante de l'équilibre de formation de l'anhydride mixte acétique – trifluoroacétique formé.

$$K_f = \frac{[CH_3CO_2COCF_3]_e \cdot [CH_3CO_2H]_e}{[(CH_3CO)_2O]_e \cdot [CF_3CO_2H]_e}$$

Chaque terme de ce rapport peut s'exprimer en fonction de R et des concentrations initiales connues en anhydride acétique et acide trifluoroacétique.

On a en effet :

$$[CH_3CO_2COCF_3]_e = \frac{[(CH_3CO)_2O]_e}{\frac{[(CH_3CO)_2O]_e}{[CH_3CO_2COCF_3]_e}}$$

par conséquent :

$$[(CH_3CO)_2O]_e = [(CH_3CO)_2O]_0 - \frac{[(CH_3CO)_2O]_e}{R}$$

Soit :

$$[(CH_3CO)_2O]_0 = [(CH_3CO)_2O]_e \cdot (1 + 1/R)$$

$$\text{donc : } [(CH_3CO)_2O]_e = (R/R+1) \cdot [(CH_3CO)_2O]_0$$

$$\text{d'où : } [CH_3CO_2COCF_3]_e = [CH_3CO_2H]_e = [(CH_3CO)_2O]_e / R = (1/R+1) \cdot [(CH_3CO)_2O]_0$$

$$\text{d'où : } [CH_3CO_2COCF_3]_e = [CH_3CO_2H]_e = (1/R+1) \cdot [(CH_3CO)_2O]_0$$

$$\text{et que : } [CF_3CO_2H]_e = [CF_3CO_2H]_0 - (1/R+1) \cdot [(CH_3CO)_2O]_0$$

III. CARACTERISTIQUES INFRAROUGES DES DIFFERENTS ANHYDRIDES MIXTES.

L'examen des deux fréquences respectives caractéristiques de chacun des anhydrides mixtes, montre que ces dernière sont dépendantes de la nature du groupe R (tableau 2).

Tableau 2 . Fréquences ν_{CO} des anhydrides mixtes.

R	ν_{CO} de l'anhydride mixte en cm^{-1} .
CF_3	1786 ; 1861
CCl_3	1775 ; 1848
CHCl_2	1772 ; 1844
CH_2Cl	1767 ; 1838.

On remarque, en effet, que les plus hautes fréquences I.R. des différents anhydrides mixtes formés sont en relation linéaire avec les basses fréquences respectives correspondantes (Figure 4).

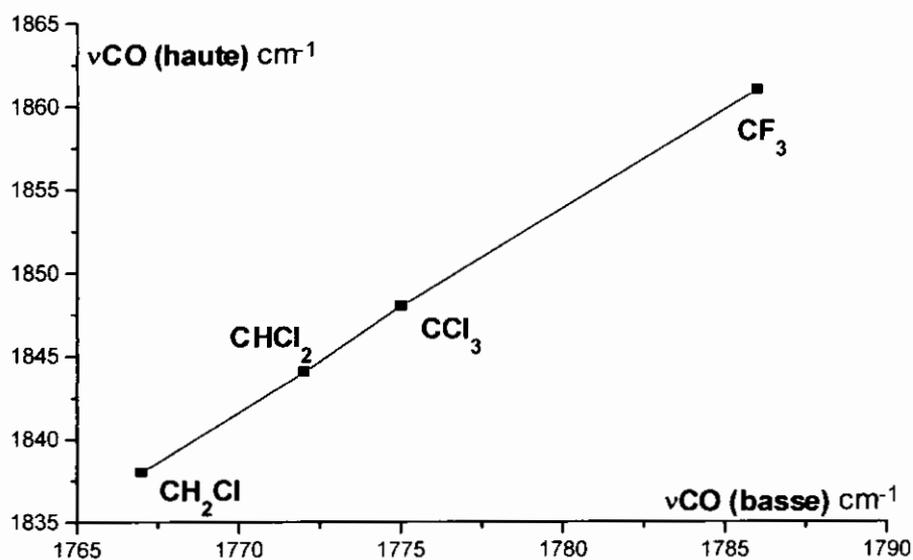


Figure 4 . Corrélation graphique entre la haute et la basse fréquence ν_{CO} des anhydrides mixtes formés.

IV . CONCLUSION .

L'analyse spectrographique I.R et R.M.N , a permis de mettre en évidence que toutes les solutions des système $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{RCO}_2\text{H}$ étudiés ($\text{R} = -\text{CF}_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$) présentait une structure commune constituée :

- d'une part, par l'équilibre générale suivant :



dans lequel une espèce nouvelle et particulière, l'anhydride mixte $\text{RCO}_2\text{COCH}_3$ est formée ;

- d'autre part, par des équilibres de protonation où à la fois $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, l'anhydride mixte $\text{RCO}_2\text{COCH}_3$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ sont protonés par l'acide RCO_2H utilisé ; la protonation étant d'autant plus accentué que l'acide RCO_2H est fort .



PARTIE . III .

*Essais de résolution structurale
par diffraction RX
d'azo-naphtols tinctoriaux.*

Analyse Structurale par Diffraction RX de Deux Dérivés d'azonaphtols.

1 . INTRODUCTION.

Dans cette partie, nous présenterons l'analyse structurale par diffraction des rayons X, de deux azo-composés tinctoriaux à savoir : le (1-phenylazo-2-naphtol) et le 1-(2-fluorophenylazo)-2-naphtol, obtenus par voie de synthèse au laboratoire de Chimie Moléculaire du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques de l'Université de Constantine.

Les enregistrements RX ont été obtenus grâce à la précieuse collaboration de MM. H. MERAZIG et N. BENALICHERIF du Laboratoire de Cristallogénie de l'Université de Constantine pour le premier composé et de Monsieur L. OUAHAB du Laboratoire LCSIM de Rennes I (France) pour le second produit, le traitement et l'interprétation des données cristallographiques ont été réalisés grâce à une collaboration collégiale des chercheurs du laboratoire LACMOM de l'Université de Constantine [1].

II . DETERMINATION DE STRUCTURES CRISTALLINES.

La détermination structurale par diffraction RX de molécules inorganiques et organiques connaissent un essor considérable et de nombreuses publications scientifiques sur ce thème paraissent régulièrement dans la plupart des revues internationales enrichissant sans cesse la littérature en chimie [2-5].

Le travail qui va suivre consiste à mesurer les intensités diffractées par un monocristal sur un diffractomètre automatique. L'examen des intensités permet de relever les extinctions systématiques afin de déterminer le type de réseau et les éléments de symétrie de positions. Les réflexions éteintes conformément aux conditions du groupe d'espace seront rejetées, un calcul d'intensités moyennes pour les réflexions équivalentes sera effectué pour ne conserver que les réflexions indépendantes.

Les intensités mesurées et corrigées du facteur Lorentz-polarisation au moyen du programme XCAD4 [6] ont constitué la base de données nécessaires pour notre résolution structurale, qui peut se faire par deux méthodes :

- 1- méthodes directes,
- 2- méthodes de Patterson.

Ces deux méthodes peuvent être utilisées conjointement avec les séries de Fourier-différence pour localiser tous les atomes. Pour la résolution structurale des deux colorants nous avons utilisé les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS [7-11].

III . AFFINEMENT DES STRUCTURES.

Les affinements des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotropiques et anisotropiques sont réalisés par la méthode de moindre carrés, au moyen du programme SHELXL [9].

La convergence de l'affinement des structures est contrôlée par les facteurs de reliabilité R_1 et ωR_2 et par l'estimée de variance GOF [11].

$$R_1 = \frac{\sum \| |F_{obs}| - |F_{cal}| \|}{\sum |F_{obs}|}$$

$$\omega R_2 = \left\{ \frac{\sum [\omega (F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2]}{\sum [\omega (F_{obs}^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

L'estimé de variance est donnée par :

$$GoF = S = \left\{ \frac{\sum [\omega (F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2} \quad (\text{GoF} = \text{Goodness of Fit})$$

avec :

n : le nombre de réflexions.

p : le nombre des paramètres affinés.

et ω : schéma de pondération donné par :

$$\omega = \frac{1}{\left[\sigma^2(F_{obs}^2) + (aP)^2 + bP \right]} \quad \text{où} \quad P = \frac{2F_{cal}^2 + \text{Max}(F_{obs}^2, 0)}{3}$$

Les étapes essentielles de cette séquence de programme sont résumées dans le schéma suivant :

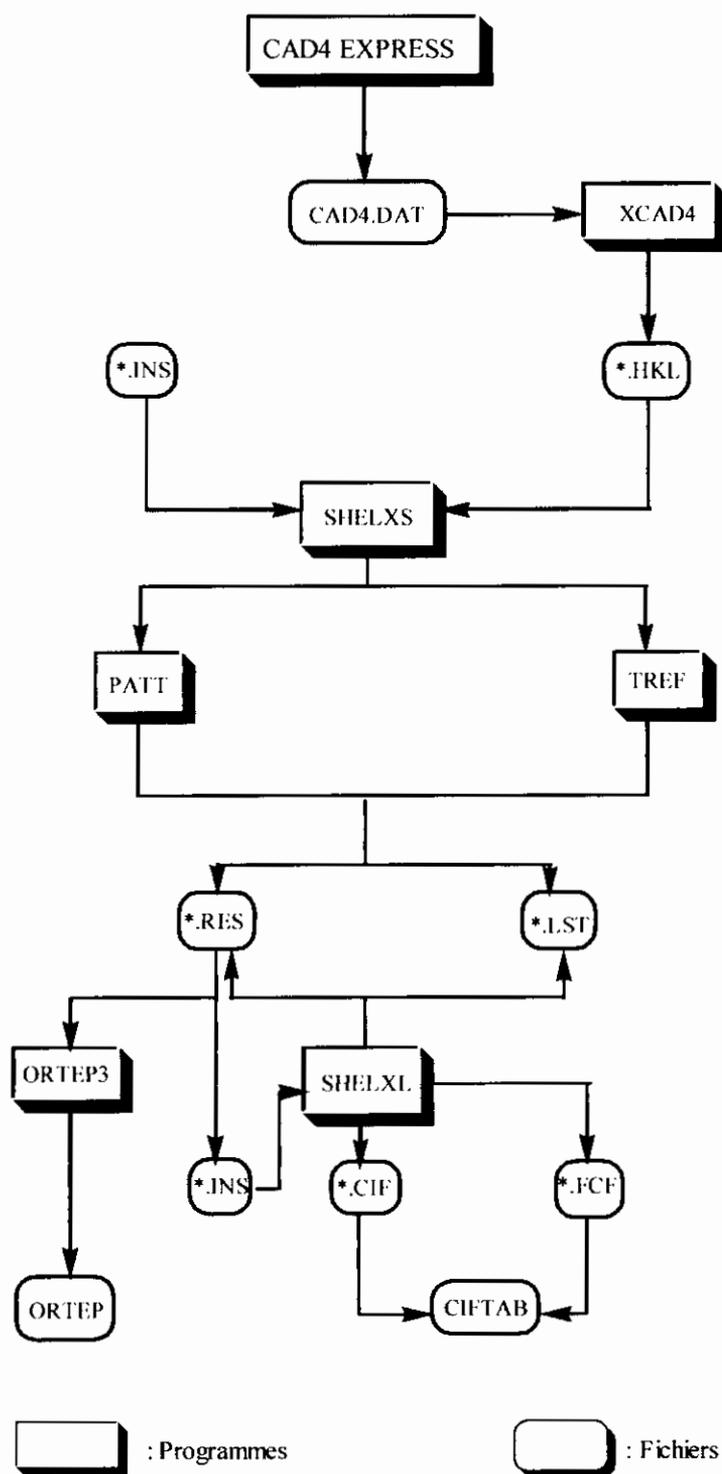


Figure 1. Schéma des séquences de programmes.

1 . Fonctions des différents programmes

- CAD4 express : détermination, optimisation des paramètres de maille et de la matrice d'orientation et collection des intensités diffractées (I_{obs}) [65].

- XCAD4 : conversion des données vers le format spécifique au SHELX. Ce programme donne directement les F^2_{obs} et $\sigma(F^2_{obs})$ corrigées du facteur de Lorentz-polarisation suivant les relations suivantes [11] :

$$F^2_{obs} = \frac{I_{raw}}{LP} ; \sigma(F^2_{obs}) = \frac{A\sqrt{C^2 + R^2}.B}{PNI.LP} \text{ avec :}$$

A : coefficient d'atténuation (ATN). A dépend du filtre et possède la valeur de 15.16 pour le zirconium.

C : nombre de coups par seconde.

R : rapport du temps de balayage.

B : somme des bruits de fonds.

LP : désigne le facteur de Lorentz et polarisation.

PNI : désigne le temps de balayage.

- SHELXS : Donne une première solution de la structure (contient PATT & TREF)

TREF, PATT : Détermination d'une hypothèse de structure par la méthode de l'atome lourd PATT ou par méthodes directes TREF.

- SHELXL : Affinement de la structure par la méthode des moindres carrées.

- ORTEP3 Sous Windows : Illustration graphique des structures [12].

- CIFTAB : Affichage des résultats en format CIF [13].

2. Contenu des différents fichiers.

- CAD4.DAT est un fichier créé par CAD4 express pour ranger une liste spécifique des réflexions

- *. hkl : Contient toutes les informations relatives à une réflexion ($h, k, l, F_{obs}, F_{calc}, \text{phase}$).

- *. ins : Contient toutes les instructions et données cristallographiques nécessaires pour la résolution et l'affinement.

- *. res : Contient les résultats d'affinement, les données cristallographiques et les synthèses de Fourier proposées.

- *. lst : Contient tous les résultats et les paramètres atomiques (coordonnées, distances, angles, facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope, G.O.F, facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré et la Fourier finale).

- *. fcf : contient tous les données nécessaire pour la création des tables.

- *. cif : contient tous les données nécessaire pour la création des tables sou la forme CIF.

- ORTEP : Illustration graphique des structures.

IV . ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE $C_{16}H_{12}N_2O$: (1-phenylazo-2-naphtol).

1. Partie expérimentale

Les cristaux ont été obtenus par recristallisation dans l'hexane, ils sont de couleur rouge - orangée et se présentent sous forme de plaquettes rectangulaires, stables à l'air.

L'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal a été effectué sur un diffractomètre automatique ENRAF-NONIUS MACH-3, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions.

Les valeurs de ces paramètres ainsi que certaines caractéristiques physiques sont reportés dans le **tableau 1**.

Tableau 1 .

Formule	$C_{16}H_{12}N_2O$
Masse moléculaire	248.28g/mol
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace, N°	C 2/c, 15
Paramètres de la maille	$a = 28.020(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 6.030(5) \text{ \AA}$ $\beta = 103.21(5)^\circ$ $c = 15.125(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	$2487.9(5) \text{ \AA}^3$
Nombre de motifs/maille (Z)	8
Densité calculée	1.326 Mg/m^3
coefficient d'absorption	0.085 mm^{-1}
F(000)	1040

2 . Enregistrement et traitement des intensités diffractées.

Un total de 2643 réflexions a été enregistré puis corrigé du facteur de Lorentz-polarisation à l'aide d'un programme XCAD4. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée $\mu_R = 0.074 \text{ mm}^{-1}$. Le nombre de motif par maille est égal à 8 pour une densité calculée de 1.160 g/cm^3 et une masse molaire de 248.28 g/mol.

Le contrôle de la stabilité du monocristal au cours de l'enregistrement, qui a duré 16.21 heures, se fait par la mesure périodique des intensités de trois réflexions dites standards. Les intensités diffractées ont été enregistrées et traitées selon les conditions décrites dans le tableau 2.

Tableau 2.

Température	293°K
Anticathode	Molybdène
Radiation λ - Mo	0.71073 Å
Monochromateur	Graphite
Angle de balayage	$\omega - 2\theta$
Limite en θ	2.77 - 26.03°
Limites de l'enregistrement	$-34 \leq h \leq 0, 0 \leq k \leq 7, -16$
Réflexions collectées	2463
Réflexions utilisées	821 [$I / \sigma(I) > 3$]
R(int)	0.0109

3 . Résolution et affinement de la structure.

La structure a été résolue dans le groupe d'espace C2/c à l'aide des méthodes directes au moyen du programme SHELXS de la chaîne de programmes SHELX-97 [14], sur la base de 821 réflexions indépendantes. Les atomes non hydrogènes manquants ont été placés par des séries de Fourier-différence.

Un premier affinement, par moindres carrés avec matrice complète sur les atomes non hydrogènes et leurs facteurs de température isotopiques, a conduit aux valeurs des facteurs de reliabilité suivantes : $R_1 = 13.85$ et $\omega R_2 = 34.42$. L'affinement des paramètres d'agitation thermique anisotrope de tous les atomes non hydrogènes conduit à : $R_1 = 11.8$ et $\omega R_2 = 33.00$. Les atomes d'hydrogènes sont positionnés par des séries de Fourier-différence, l'affinement de leurs coordonnées et des paramètres d'agitation thermique isotropes a conduit à des valeurs finales des facteurs de reliabilité et de l'estimé de variance (G.O.F) de : $R_1 = 3.91$, $\omega R_2 = 8.93$ et G.O.F = 1.097 tels que l'affinement est réalisé à l'aide de 821 réflexions pour lesquelles $I / \sigma(I) > 3$. Le calcul d'une Fourier-différence finale ne révèle aucun pic significatif (0.111 et -0.127 e.Å⁻³).

Le **tableau 3** présente les coordonnées fractionnaires de tous les atomes ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique avec les écarts-types entre parenthèses, les distances interatomiques et les angles de liaisons sont présentés dans le tableau 4.

La numérotation des atomes correspond à celle de la figure 1, vue en perspective de la molécules dessinée à l'aide du programme ORTEP3 sous WINDOWS [8].

La densité électronique de la molécules C₁₆H₁₂N₂O à partir des F_{obs}, est présentée dans **la figure 2**.

Tableau 3 : Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
N(1)	1279(1)	2363(5)	5382(2)	45(1)
C(16)	1120(1)	-799(6)	6192(2)	42(1)
N(2)	1578(1)	3680(5)	5085(2)	49(1)
C(1)	1383(2)	5503(6)	4535(2)	45(1)
C(7)	1468(2)	641(6)	5910(2)	44(1)
C(8)	1986(2)	151(7)	6174(2)	52(1)
C(15)	610(2)	-412(8)	5971(3)	53(1)
C(12)	954(2)	-4196(7)	6928(3)	55(1)
C(2)	1714(2)	6897(7)	4266(3)	57(1)
C(6)	887(2)	5915(7)	4279(3)	52(1)
C(4)	1048(2)	9166(7)	3490(3)	63(1)
O	2302(1)	1383(5)	5927(2)	70(1)
C(11)	1285(2)	-2723(6)	6691(2)	46(1)
C(5)	723(2)	7757(7)	3762(3)	61(1)
C(10)	1801(2)	-3128(8)	6949(3)	58(1)
C(9)	2133(2)	-1792(7)	6716(3)	60(1)
C(14)	290(2)	-1872(7)	6215(3)	60(1)
C(3)	1540(2)	8744(8)	3740(3)	65(1)
C(13)	462(2)	-3788(7)	6689(3)	61(1)
H(5)	361(15)	8068(64)	3565(26)	83(15)
H(2)	2064(13)	6541(58)	4411(23)	59(12)
H(11)	-72(14)	-1530(61)	6007(23)	76(13)
H(6)	657(12)	4901(59)	4515(22)	70(13)
H(3)	1789(13)	9593(62)	3576(23)	69(14)
H(10)	234(12)	-4803(61)	6843(23)	61(13)
H(4)	930(14)	10544(67)	3119(26)	90(14)
H(9)	1081(12)	-5552(59)	7253(23)	61(12)
H(12)	506(12)	812(63)	5659(24)	59(13)
H(8)	1916(12)	-4466(64)	7318(22)	64(12)
H(1)	1966(18)	3228(75)	5281(31)	113(17)
H(7)	2509(14)	-2141(58)	6898(24)	67(12)

**Tableau 4 . Résumé des distances inter-atomiques et des angles de liaisons
correspondants à la molécule C₁₆H₁₂N₂O.**

Atome	Distance interatomique (Å)	Atome	Distance interatomique (Å)
N(1)-N(2)	1.307(4)	C(2)-C(3)	1.391(5)
N(1)-C(7)	1.344(4)	C(2)-H(2)	0.98(3)
C(16)-C(11)	1.404(5)	C(6)-C(5)	1.375(5)
C(16)-C(15)	1.410(5)	C(6)-H(6)	1.01(3)
C(16)-C(7)	1.441(5)	C(4)-C(3)	1.368(6)
N(2)-C(1)	1.411(4)	C(4)-C(5)	1.374(6)
N(2)-H(1)	1.10(5)	C(4)-H(4)	1.01(4)
C(1)-C(6)	1.378(5)	C(11)-C(10)	1.430(5)
C(1)-C(2)	1.380(5)	C(5)-H(5)	1.01(4)
C(7)-C(8)	1.445(5)	C(10)-C(9)	1.337(6)
C(8)-O	1.276(4)	C(10)-H(8)	0.99(4)
C(8)-C(9)	1.435(5)	C(9)-H(7)	1.05(4)
C(15)-C(14)	1.366(5)	C(14)-C(13)	1.388(6)
C(15)-H(12)	0.89(4)	C(14)-H(11)	1.01(4)
C(12)-C(13)	1.365(5)	C(3)-H(3)	0.94(4)
C(12)-C(11)	1.389(5)	C(13)-H(10)	0.95(3)
C(12)-H(9)	0.98(4)		

Atome	Angle de liaison (degré)	Atome	Angle de liaison (degré)
N(2)-N(1)-C(7)	118.4(3)	C(14)-C(15)-C(16)	121.5(4)
C(11)-C(16)-C(15)	117.1(4)	C(13)-C(12)-C(11)	120.6(4)
C(11)-C(16)-C(7)	119.6(4)	C(1)-C(2)-C(3)	119.0(5)
C(15)-C(16)-C(7)	123.3(4)	C(5)-C(6)-C(1)	119.3(5)
N(1)-N(2)-C(1)	118.9(4)	C(3)-C(4)-C(5)	119.8(5)
C(6)-C(1)-C(2)	120.7(4)	C(12)-C(11)-C(16)	120.6(4)
C(6)-C(1)-N(2)	122.4(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.9(4)
C(2)-C(1)-N(2)	116.9(4)	C(16)-C(11)-C(10)	118.5(4)
N(1)-C(7)-C(16)	116.0(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120.8(5)
N(1)-C(7)-C(8)	123.9(4)	C(9)-C(10)-C(11)	123.1(4)
C(16)-C(7)-C(8)	120.0(3)	C(10)-C(9)-C(8)	121.1(4)
O-C(8)-C(9)	121.0(4)	C(15)-C(14)-C(13)	120.2(5)
O-C(8)-C(7)	121.4(4)	C(4)-C(3)-C(2)	120.5(5)
C(9)-C(8)-C(7)	117.6(4)		

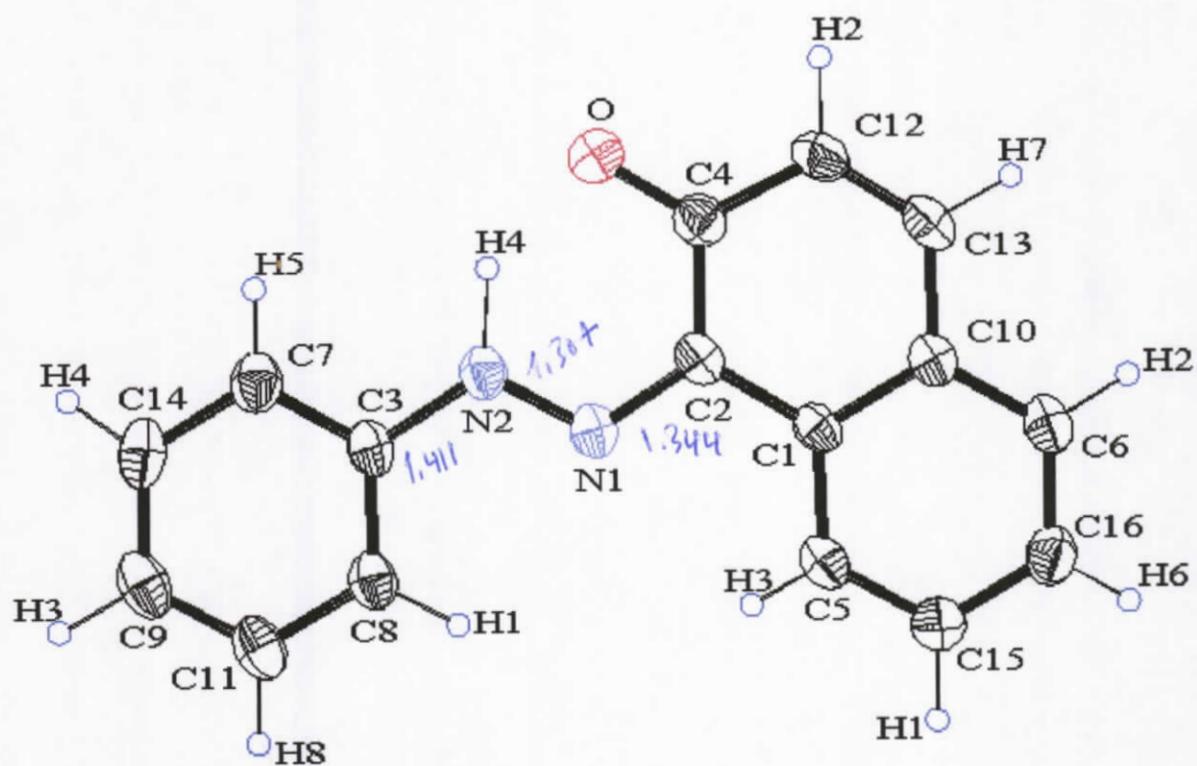


Figure 1: Vue en perspective de la molécule C16 H12 N2 O

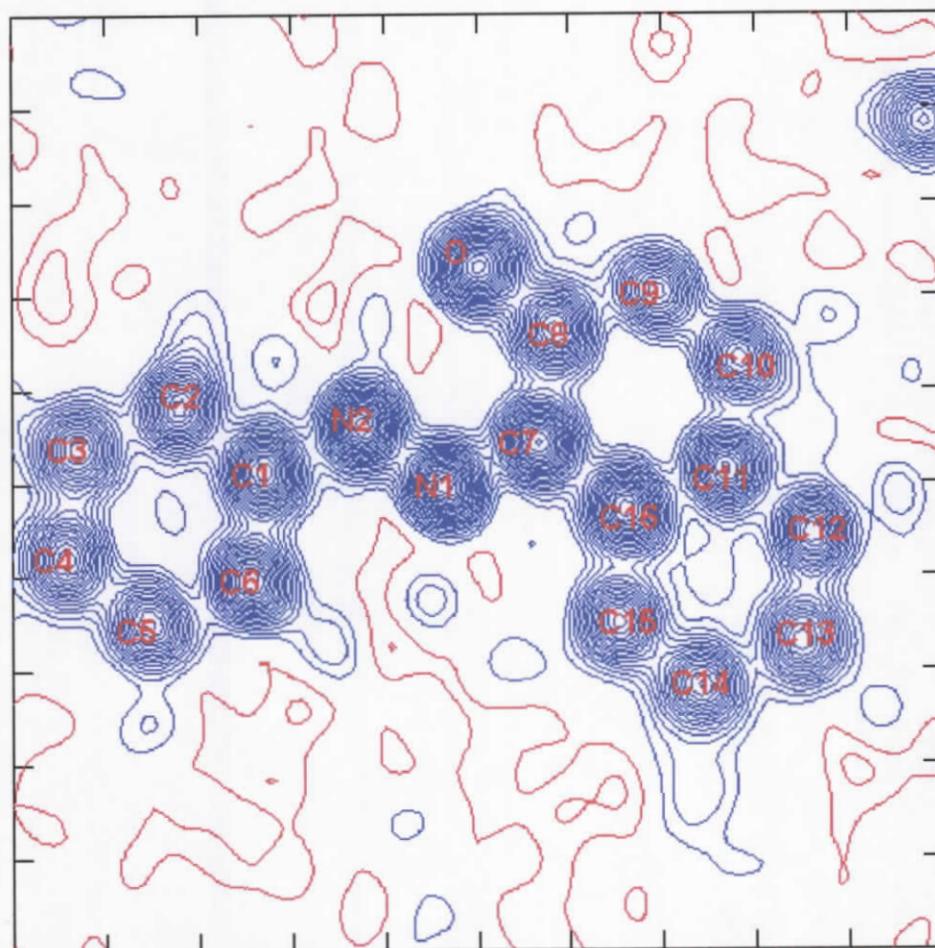


Figure 2 . Densité électronique de la molécule $C_{16}H_{12}N_2O$ à partir des F_{obs} .

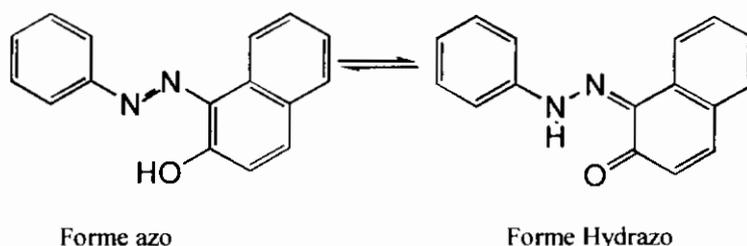
4 . Description de la structure et discussion

La figure 1 représente la structure moléculaire du composé $C_{16}H_{12}N_2O$ sous sa forme la plus stable c'est-à-dire la forme hydrazone. Les distances C-C au sein du cycle phénylique varient autour d'une moyenne de 1.377(5) Å.

Les angles formés par les différents carbones du cycle C-C-C ne sont pas trop écartés de leur valeur moyenne $120.01(5)^\circ$, ces valeurs ne sont pas très loin de celles trouvées dans la littérature [69].

Pour les deux cycles du β -naphtol, la distance moyenne C-C et l'angle moyen dans le premier cycle sont 1.415(5) Å et $119.98(4)^\circ$ respectivement.

Dans le deuxième cycle, la distance moyenne C-C est 1.387(5) Å et l'angle moyen est de $119.98(4)^\circ$. On remarque que la valeur moyenne des distances dans le premier cycle est plus grande que celle du deuxième cycle, cela est probablement dû à la résonance qui conduit à un équilibre entre les deux formes tautomères potentielles :



La liaison C_7-C_8 est une liaison simple, c'est pourquoi peut être que la moyenne des distances dans le premier cycle est plus grande que celle du deuxième cycle.

La distance N_1-C_7 [1.344(4) Å] correspond à une double liaison, le caractère de double liaison augmente pour la liaison N_1-C_7 et diminue pour la liaison $-N_1-N_2-$ [1.307 (4)Å] qui correspond à une simple liaison. La valeur de la liaison N_2-C_1 [1.411(4) Å] est un peu plus courte qu'une simple liaison, ceci est peut être dû à l'effet électrodonneur du cycle phénylique et à la délocalisation du doublet libre de l'azote.

Quant à la liaison $O-C_8$, elle a une valeur de 1.276(4) Å qui est un peu plus grande que la valeur de la double liaison et cela est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote. Les distances C-H varient autour d'une valeur moyenne de 0.986 Å, très proche de celle que l'on trouve habituellement par des affinements d'atomes d'hydrogènes à partir des données de diffraction des rayons X [16]. Pour la distance N-H, elle prend la valeur 1.10(5) Å. En effet, toutes les distances confirment le caractère privilégié de la forme hydrazone de la molécule.

Tableau 5. Distances en (Å) des atomes aux plans moyens de la molécule C₁₆H₁₂N₂O [17].

Plan 1 : Plan du cycle (N1-N2-C1-C2-C3-C4-C5-C6).

$$\text{Equation orthogonale : } 0.12470 X + 0.55276 Y - 0.82396 Z - 0.86022 = 0$$
$$(0.00142) \quad (0.00066) \quad (0.00057) \quad (0.00632)$$

Atome	X	Y	Z	d	Esd
N1	0.0000(0.0000)	1.0731(0.0030)	-0.0350(0.0055)	-0.0140	0.0030
N2	0.8647(0.0070)	2.0498(0.0038)	0.0413(0.0040)	0.0245	0.0031
C1	-0.5433(0.0048)	-1.2266(0.0039)	-0.0459(0.0048)	-0.0325	0.0033
C2	0.4577(0.0039)	-0.1906(0.0037)	-0.0049(0.0056)	-0.0367	0.0035
C3	0.3962(0.0112)	3.3804(0.0036)	0.0023(0.0152)	0.0402	0.0034
C4	1.8558(0.0042)	-0.5397(0.0068)	0.1033(0.0177)	-0.0251	0.0038
C5	-1.9229(0.0048)	-0.9650(0.0071)	-0.1708(0.0138)	-0.0636	0.0043
C6	-1.1083(0.0111)	-3.5815(0.0052)	0.1098(0.0098)	0.1158	0.0042

Plan 2 : Plan du cycle (O-C7-C8-C9-C10-C11-C12-C13-C14-C15-C16)

$$\text{Equation orthogonale : } 0.13644 X + 0.55155 Y - 0.82291 Z - 0.92616 = 0$$
$$(0.00067) \quad (0.00028) \quad (0.00021) \quad (0.00298)$$

Atome	X	Y	Z	d	Esd
O	0.0000(0.0000)	2.8414(0.0031)	0.0597(0.0196)	-0.0104	0.0028
C7	-3.4763(0.0042)	0.3712(0.0062)	0.0411(0.0107)	0.0222	0.0043
C8	-2.1834(0.0040)	-1.6439(0.0053)	-0.0188(0.0075)	0.0164	0.0040
C9	-4.5707(0.0046)	-1.7576(0.0073)	-0.0416(0.0056)	-0.0108	0.0041
C10	3.6178(0.0038)	0.8409(0.0055)	0.0150(0.0054)	0.0057	0.0035
C11	-3.3463(0.0049)	-2.3774(0.0061)	-0.0573(0.0125)	-0.0073	0.0042
C12	2.3585(0.0051)	2.9224(0.0053)	0.0534(0.0140)	-0.0115	0.0041
C13	3.5231(0.0048)	2.2678(0.0060)	0.0578(0.0085)	0.0127	0.0044
C14	-4.6391(0.0047)	-0.3926(0.0070)	0.0075(0.0090)	0.0041	0.0044
C15	3.7807(0.0046)	-1.9165(0.0061)	-0.1192(0.0185)	-0.0592	0.0044
C16	4.9358(0.0043)	-1.1556(0.0074)	0.0025(0.0147)	0.0470	0.0044



Figure 3 . Représentation de la molécule.

D'après cette figure et l'angle entre les deux plan qui est de 178.09° , on peut dire que la molécule est plane avec une petite déformation.

L'empilement moléculaire dans le cristal de $C_{16}H_{12}N_2O$ est représenté en vue perspective sur la figure 3. Il correspond à des interactions normales de Vander Waals, rassemblées dans le tableau suivant [72] :

Tableau 6. Distances (Å) intermoléculaires les plus courtes relativement à la molécule I : x, y, z.

N°	d(min)	At(I)	At(J)	Code de la symétrie
1	2.5700	H(6)	... H(1)	$1/2-x, 1/2-y, -z$
2	3.3530	N(2)	... C(13)	$x, -1+y, z$
3	3.3530	C(13)	... N(2)	$x, 1+y, z$
4	2.8500	C(6)	... H(5)	$x, -y, 1/2+z$
5	2.8900	C(9)	... H(2)	$x, 1-y, -1/2+z$
6	2.3900	H(11)	... H(3)	$-x, -y, -z$
7	2.3900	H(6)	... H(4)	$1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$
8	2.8900	H(2)	... C(9)	$x, 1-y, 1/2+z$
9	2.5700	H(12)	... H(11)	$-x, 1-y, -z$
10	2.3900	H(4)	... H(6)	$1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$
11	2.8500	H(5)	... C(6)	$x, -y, -1/2+z$

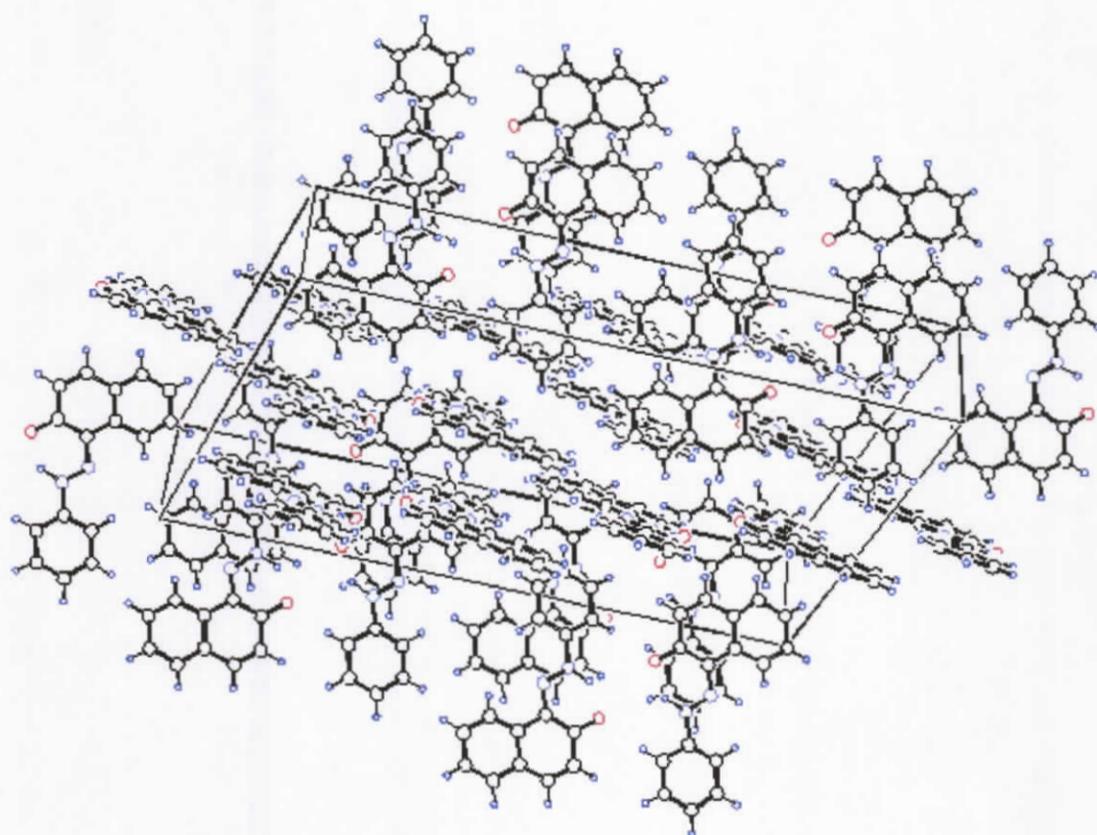


Figure 3: Empilement moléculaire de la molécule C16 H12 N2 O

V. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE : $C_{16}H_{11}FN_2O$.

1. Partie expérimentale

L'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal, qui se présente sous forme d'aiguille de couleur rouge-orangé, stable à l'air a été effectué sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel (CCD) au laboratoire L.C.S.I.M, UMR - CNRS, à l'Université de Rennes. Les données cristallographiques ainsi que certains caractéristiques physique sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 7.

Formule	$C_{16}H_{11}FN_2O$	
Masse moléculaire	266.27g/mol	
Température	293(2) K	
Radiation utilisée	0.71073 Å	
Système cristallin	Orthorhombique	
Groupe d'espace, N°	P c 2 ₁ b, 29	
Paramètres de la maille	a = 7.300(5) Å	α = 90.00°.
	b = 7.331(5) Å	β = 90.00°.
	c = 23.787(5) Å	γ = 90.00°.
Volume	1273.0(13) Å ³	
Nombre de motifs /maille(Z)	4	
Densité calculée	1.389 Mg/m ³	
Coefficient d'absorption	9.90 cm ⁻¹	
F000	552	

2. Enregistrement et traitement des intensités diffractées.

Après avoir déterminé les paramètres de la maille, l'enregistrement de 5285 intensités diffractées par le monocristal a été réalisé sous les conditions décrites dans le tableau 6. Le contrôle de la stabilité du monocristal au cours de l'enregistrement qui a duré 12 heures se fait par la mesure périodique des intensités de trois réflexions dites standards.

Tableau 8.

- Radiation utilisée :	Mo K α ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$)
- Monochromateur :	Lame de graphite
- Mode de balayage :	ω -2 θ
- Limite en θ :	de 2.77 à 27.5.
- Limites de l'enregistrement :	$-9 \leq h \leq 9, -8 \leq k \leq 9, -30 \leq l \leq 30$.
- Réflexions collectées :	5285
- Réflexions utilisées :	2817
- R(int)	0.0432
- Angle de balayage :	$1 + 0.35 \text{ tg}\theta$
- Ouverture du compteur (mm) :	$2 + 0.5 \text{ tg}\theta$

3 . Résolution et affinement de la structure.

Les 5285 réflexions indépendantes enregistrées et corrigées du facteur Lorentz-polarisation à l'aide d'un programme XCAD4, sont réduites en 2817 réflexions utilisées pour la détermination structurale du composé $C_{16}H_{11}FN_2O$, en se basant sur les méthodes directes. L'analyse systématique des extinctions des réflexions h, k, l a montré que cette structure peut appartenir au groupe d'espace $Pc2_1b$ ou Pcm du système orthorhombique mais, on n'a pu résoudre cette structure que dans le groupe d'espace $Pc2_1b$.

La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes au moyen du programme SHELXS. Des séries de Fourier-différences ont été utilisées pour placer les atomes manquants.

A l'aide d'un programme de moindres carrés SHELXL, l'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotropes donne aux facteurs de reliabilité pondéré ωR_2 la valeur 29.87 et non pondéré R_1 la valeur 11.25. L'affinement des paramètres d'agitation thermique anisotropes de ces atomes réduit les valeurs de ωR_2 à 19.77 et de R_1 à 7.23. Les atomes d'hydrogènes sont localisés à partir des cartes des Fourier-différence. Leurs positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ont été affinés pour donner des valeurs de $\omega R_2 = 8.31$ et $R_1 = 4.40$ avec une estimée de variance $G.O.F. = 0.993$. Le calcul d'une Fourier-différence finale ne révèle aucun pic significatif (0.117 et $-0.121 \text{ e.\AA}^{-3}$).

Le tableau 9 présente les coordonnées fractionnaires de tous les atomes ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique avec les écarts-types entre parenthèses, les distances interatomiques et les angles de liaisons sont présentés dans le **tableau 10**.

*La numérotation des atomes correspond à celle de la **figure 5**, vue en perspective de la molécule dessinée à l'aide du programme ORTEP3 (sous Windows) [15-20].*

*La densité électronique de la molécules $C_{16}H_{11}FN_2O$ à partir des F_{obs} , est présentée dans la **figure 6**.*

Tableau 9 . Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
N(1)	1552(3)	6888(2)	3259(1)	55(1)
N(2)	1097(3)	6935(3)	3790(1)	59(1)
O(3)	-2072(3)	8092(3)	3538(1)	79(1)
C(4)	2404(3)	6335(3)	4185(1)	55(1)
C(5)	2564(4)	6615(3)	2130(1)	61(1)
C(6)	279(3)	7390(3)	2881(1)	53(1)
C(7)	3013(5)	6453(4)	1569(1)	73(1)
C(8)	-466(4)	7669(3)	1873(1)	62(1)
C(9)	823(3)	7229(3)	2291(1)	54(1)
C(10)	-1540(4)	7981(3)	3028(1)	62(1)
F	-2(2)	6170(3)	4835(1)	102(1)
C(12)	4235(4)	6108(3)	4064(1)	63(1)
C(13)	1813(4)	5946(4)	4722(1)	67(1)
C(14)	-2770(4)	8442(3)	2572(1)	70(1)
C(15)	51(5)	7482(4)	1303(1)	75(1)
C(16)	-2247(4)	8288(4)	2037(1)	74(1)
C(17)	4777(5)	5038(4)	5000(1)	76(1)
C(18)	1743(5)	6874(4)	1157(1)	80(1)
C(19)	5424(4)	5461(4)	4468(1)	75(1)
C(20)	2955(5)	5279(4)	5131(1)	77(1)
H(8)	4135(46)	3587(41)	3947(14)	102(11)
H(11)	8456(34)	2173(34)	2573(11)	71(7)
H(10)	9205(45)	1859(48)	3555(13)	108(11)
H(7)	1921(42)	4490(41)	3294(12)	86(8)
H(9)	7078(38)	2579(40)	4261(14)	103(9)
H(1)	9663(31)	2155(31)	1312(10)	61(7)
H(4)	7360(49)	912(48)	-492(14)	113(11)
H(5)	4662(46)	3183(42)	1090(14)	110(11)
H(3)	10686(43)	444(37)	-317(12)	85(8)
H(2)	11811(46)	1270(43)	613(13)	102(10)
H(6)	968(39)	4697(35)	2317(10)	69(8)

Tableau
reproduit
en annexe

**Tableau 10 : Résumé des distances interatomiques et des angles de liaisons
correspondants à la molécule C₁₆H₁₁FN₂O.**

Atome	Distance interatomique (Å)	Atome	Distance interatomique (Å)
F(1)-C(6)	1.362(3)	C(8)-C(9)	1.447(4)
O(1)-C(8)	1.276(3)	C(15)-C(14)	1.378(3)
N(1)-N(2)	1.307(2)	C(15)-C(16)	1.402(4)
N(1)-C(1)	1.409(3)	C(15)-H(11)	0.98(3)
N(1)-H(5)	1.12(3)	C(16)-C(11)	1.407(3)
C(1)-C(2)	1.377(3)	C(4)-H(3)	1.06(3)
C(1)-C(6)	1.379(3)	C(12)-C(13)	1.358(5)
N(2)-C(7)	1.345(3)	C(12)-C(11)	1.414(4)
C(2)-C(3)	1.379(4)	C(12)-H(8)	0.91(3)
C(2)-H(1)	0.96(2)	C(14)-C(13)	1.385(4)
C(5)-C(6)	1.371(4)	C(14)-H(10)	0.97(3)
C(5)-C(4)	1.377(5)	C(11)-C(10)	1.431(4)
C(5)-H(4)	0.97(3)	C(13)-H(9)	1.03(3)
C(3)-C(4)	1.385(4)	C(9)-C(10)	1.334(4)
C(3)-H(2)	1.03(3)	C(9)-H(6)	1.00(3)
C(7)-C(8)	1.439(4)	C(10)-H(7)	1.03(3)
C(7)-C(16)	1.463(3)		

Atome	Angle de liaison (degré)	Atome	Angle de liaison (degré)
N(2)-N(1)-C(1)	117.6(2)	N(2)-N(1)-C(1)	117.6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	118.2(2)	C(2)-C(1)-C(6)	118.2(2)
C(2)-C(1)-N(1)	123.8(2)	C(2)-C(1)-N(1)	123.8(2)
C(6)-C(1)-N(1)	118.0(2)	C(6)-C(1)-N(1)	118.0(2)
N(1)-N(2)-C(7)	117.6(2)	N(1)-N(2)-C(7)	117.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	120.4(3)	C(1)-C(2)-C(3)	120.4(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.2(3)	C(6)-C(5)-C(4)	118.2(3)
F(1)-C(6)-C(5)	119.7(3)	F(1)-C(6)-C(5)	119.7(3)
F(1)-C(6)-C(1)	117.5(2)	F(1)-C(6)-C(1)	117.5(2)
C(5)-C(6)-C(1)	122.8(3)	C(5)-C(6)-C(1)	122.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.0(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.0(3)
N(2)-C(7)-C(8)	123.9(2)	N(2)-C(7)-C(8)	123.9(2)
N(2)-C(7)-C(16)	115.6(2)	N(2)-C(7)-C(16)	115.6(2)
C(8)-C(7)-C(16)	120.5(2)	C(8)-C(7)-C(16)	120.5(2)
O(1)-C(8)-C(7)	122.0(2)	O(1)-C(8)-C(7)	122.0(2)
O(1)-C(8)-C(9)	120.5(3)	O(1)-C(8)-C(9)	120.5(3)
C(7)-C(8)-C(9)	117.5(2)	C(7)-C(8)-C(9)	117.5(2)
C(14)-C(15)-C(16)	120.6(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.6(2)

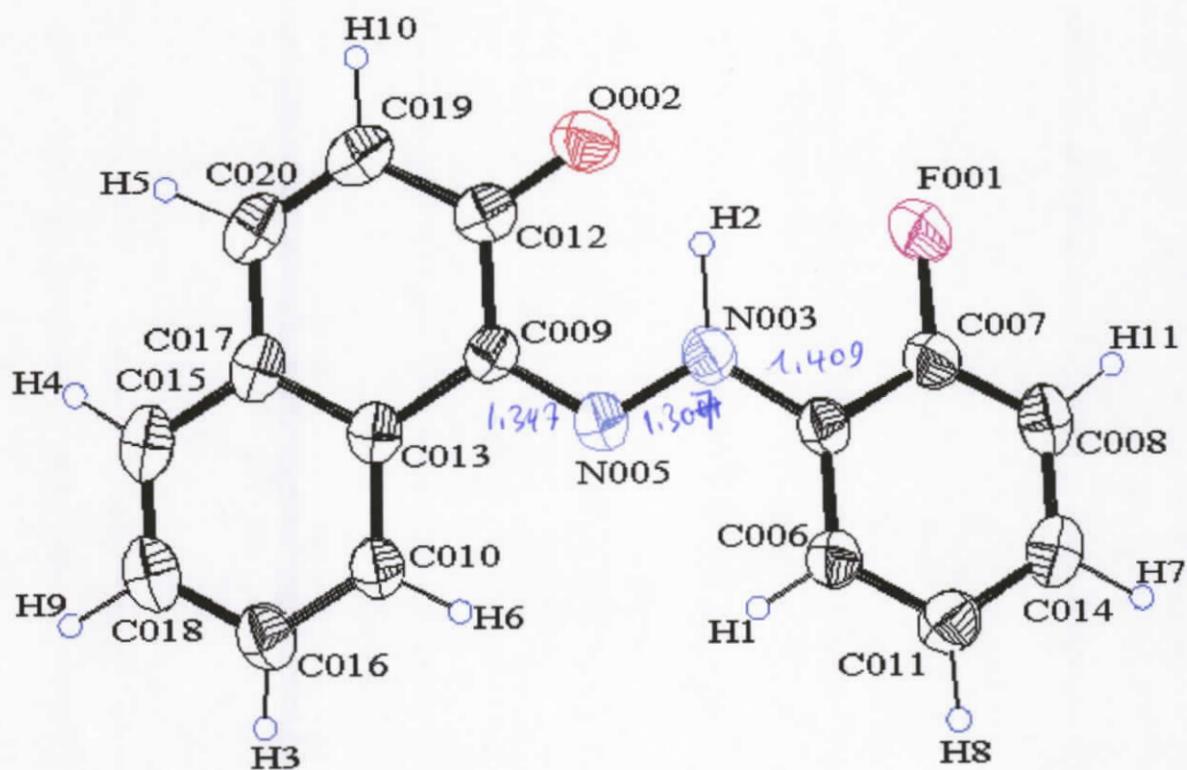


Figure 5 : Vue en perspective de la molécule C₁₆ H₁₁ N₂ F O

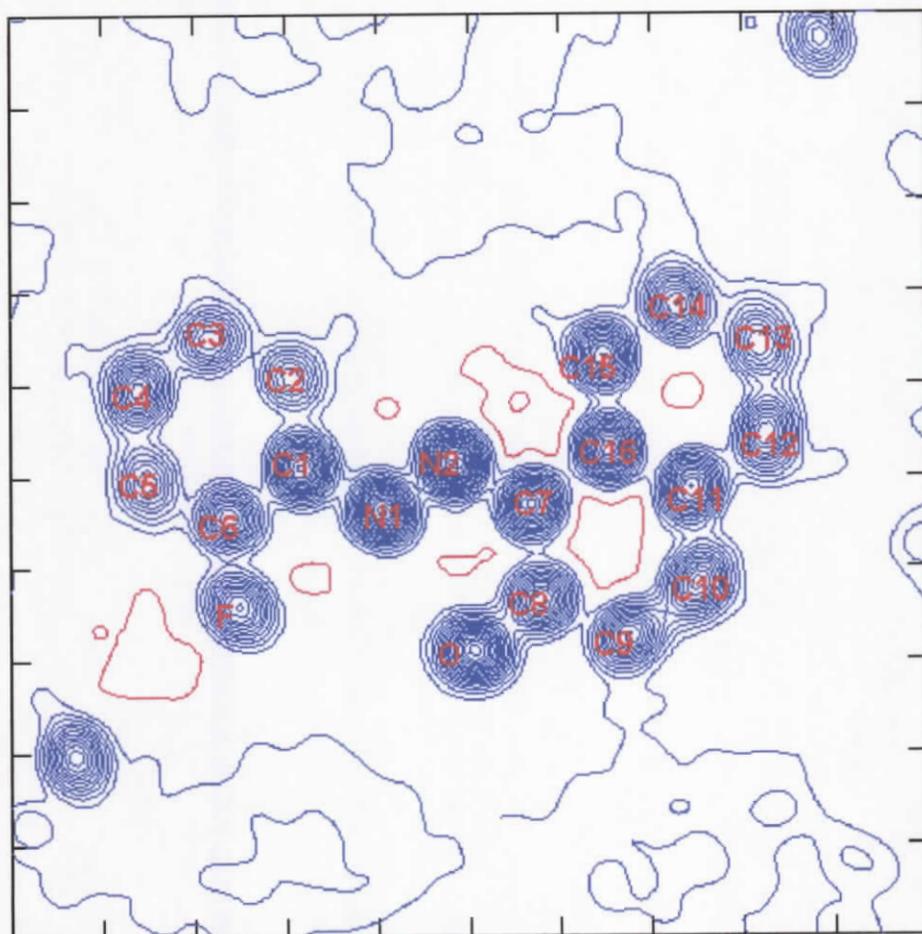


Figure 6 : Densité électronique de la molécule C₁₆H₁₁FN₂O à partir des F_{obs}.

4 . Description de la structure et discussion.

La structure moléculaire de $C_{16}H_{11}FN_2O$ est représentée sur la *figure 4*. sous sa forme hydrazone. Cette figure montre que la molécule est constituée d'un cycle benzénique et d'un noyau β - naphtholique liés entre eux à l'aide d'un pont formé par les deux atomes d'azotes N_1 et N_2 . Les longueurs de liaisons C-C dans le cycle phénylique varient de 1.371 Å à 1.385 Å autour d'une valeur moyenne de 1.378 Å. Elles sont comparables à celles trouvées dans la première structure (1.377 Å). Les angles internes de ce cycle ont une valeur moyenne de 120.01°.

La longueur de liaison moyenne dans les deux cycles du noyau naphthalénique est de 1.420 Å, dans le premier cycle, et de 1.391 Å dans le deuxième cycle. Pour les angles internes, les valeurs moyennes dans le premier et le deuxième cycle sont 120.01° et 120.00° respectivement.

La distance F_1-C_6 a une valeur normale de 1.362 Å, la liaison C_8-O_1 [1.276 Å] est plus grande qu'une double liaison $C=O$ et cela est du probablement à la résonance qui conduit aux deux formes azo et hydrazo. La distance N_1-N_2 [1.307 Å] a une valeur d'une simple liaison $N=N$, ainsi la distance N_1-C_1 qui est de 1.409 Å, pour la distance N_2-C_7 [1.345 Å], elle correspond à une double liaison, ce qui confirme la forme hydrazo.

Les distances C-H ont une valeur moyenne de 0.994(3) Å et N-H de 1.12(3) Å, très proches de celles que l'on trouve habituellement par des affinements d'atomes d'hydrogènes à partir des données de diffraction des rayons X [70].

Tableau 12. Distances en (Å) des atomes aux plans moyens de la molécule :



Plan 1 : Plan du cycle (C1-C2-C3-C4-C5-C6-F1)

Equation orthogonale : $0.18873 X + 0.93771 Y - 0.29170 Z - 1.96479 = 0$

(0.00073) (0.00034) (0.00095) (0.00414)

Atome	X	Y	Z	d	Esd
C1	0.0000(0.0000)	1.2417(0.0021)	0.0076(0.0018)	-0.0085	0.0021
C2	1.3326(0.0032)	0.8941(0.0036)	-0.0068(0.0020)	0.0042	0.0025
C3	1.7082(0.0030)	-0.4327(0.0042)	-0.0055(0.0021)	0.0037	0.0028
C4	0.7421(0.0040)	-1.4253(0.0033)	0.0083(0.0021)	-0.0076	0.0028
C5	-0.5956(0.0038)	-1.0973(0.0031)	0.0043(0.0021)	-0.0019	0.0030
C6	-0.9368(0.0026)	0.2304(0.0029)	-0.0139(0.0021)	0.0155	0.0026
F1	-2.2506(0.0023)	0.5892(0.0050)	0.0059(0.0019)	-0.0025	0.0023

Plan 2 : (C7-C8-C9-C10-C11-C12-C13-C14-C15-C16-N1-N2-O1)

Equation orthogonale : $0.33232 X + 0.94296 Y - 0.01991 Z - 3.38454 = 0$

(0.00045) (0.00016) (0.00032) (0.00210)

Atome	X	Y	Z	d	Esd
C7	0.0000(0.0000)	1.1060(0.0024)	-0.0322(0.0021)	0.0353	0.0022
C8	1.4196(0.0040)	1.3409(0.0037)	-0.0009(0.0021)	0.0097	0.0023
C9	2.2880(0.0028)	0.1832(0.0056)	-0.0025(0.0023)	0.0087	0.0024
C10	1.7888(0.0034)	-1.0542(0.0049)	-0.0046(0.0024)	0.0034	0.0027
C11	0.3849(0.0037)	-1.3307(0.0025)	-0.0066(0.0020)	-0.0005	0.0021
C12	-0.1250(0.0056)	-2.6492(0.0027)	0.0161(0.0024)	-0.0310	0.0028
C13	-1.4617(0.0062)	-2.8902(0.0039)	0.0272(0.0026)	-0.0476	0.0030
C14	-2.3567(0.0047)	-1.8335(0.0054)	-0.0072(0.0024)	-0.0111	0.0029
C15	-1.9010(0.0029)	-0.5331(0.0045)	-0.0291(0.0021)	0.0183	0.0025
C16	-0.5258(0.0024)	-0.2590(0.0028)	-0.0334(0.0019)	0.0283	0.0020
N1	-0.4974(0.0071)	3.3177(0.0021)	0.0492(0.0020)	-0.0374	0.0019
N2	-0.9233(0.0047)	2.0833(0.0028)	-0.0106(0.0017)	0.0152	0.0018
O1	1.9096(0.0053)	2.5187(0.0040)	0.0346(0.0018)	-0.0187	0.0019

D'après l'angle entre les deux plans qui est de $162.23(0.08)^\circ$, on peut dire que la planéité de la molécule est un légèrement déformée.

Cette déformation est présentée dans la figure suivante :



Figure 7 : Représentation de la molécule

L'empilement moléculaire dans le cristal de $C_{16}H_{11}FN_2O$ est représenté en perspective sur la figure 6. Les distances intermoléculaires entre les différentes molécules, sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 13. Distances (Å) intermoléculaires les plus courtes relativement à la molécule I : x, y, z.

Nr	d(min)	At(I)	At(J)	Code de la symétrie
1	2.6200	F(1)	... H(9)	-1+x,y,z
2	2.6600	F(1)	... H(6)	1-x,y,-1/2+z
3	2.7300	O(2)	... H(8)	1-x,1/2+y,-z
4	3.3600	N(3)	... C(15)	x,-1/2+y,1/2-z
5	2.9500	C(6)	... H(11)	2-x,1/2+y,-z
6	2.6200	H(9)	... F(1)	1+x,y,z
7	3.3600	C(15)	... N(3)	x,1/2+y,1/2-z
8	2.9500	H(11)	... C(6)	2-x,-1/2+y,-z
9	2.5900	H(2)	... H(10)	1+x,-1/2+y,1/2-z
10	2.6600	H(6)	... F(1)	1-x,y,1/2+z
11	2.4700	H(6)	... H(11)	2-x,y,1/2+z
12	2.7300	H(8)	... O(2)	1-x,-1/2+y,-z
13	2.5900	H(10)	... H(2)	-1+x,1/2+y,1/2-z
14	2.4700	H(11)	... H(6)	2-x,y,-1/2+z

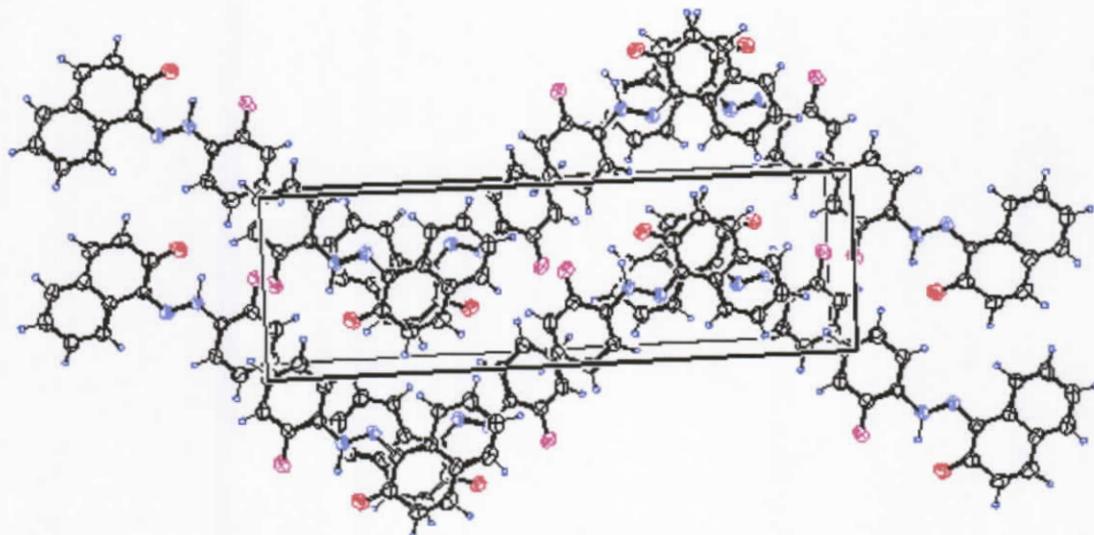


Figure 8 : Empilement moléculaire de la molécule C16 H11 N2 F O

VI. CONCLUSION

A partir de l'étude cristallographique de ces deux structures, on a confirmé que la forme la plus stable est la forme trans et l'équilibre entre la forme azo et quinonehydrazone est déplacé vers la forme hydrazone, sur laquelle nos produits sont cristallisés. On a montré aussi que le degré de la déformation de la planéité de la molécule est plus accentué par la présence du fluor. Cette étude a montré aussi que la stabilité du cristal est assurée par des liaisons intermoléculaires de types Vander Waals.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1]- C. Rihane, Thèse de Magister, **2000**, Université Mentouri, Constantine (Algérie).
- [2]- A. Castaldo, R. Centore, A. Peluso, A. Sirigu and A. Tuzi, *Structural Chemistry*, Vol.13, (1), **2002**, pp. 27-36.
- [3]- P. Braunstein, L.A. Oro, and P.R. Raithby, « Metal Clusters in Chemistry », Vol.1, Wiley VCH Ed., **1999**, pp. 270-307.
- [4]- R. Bender, S.E. Bouaoud, N. Merabet, D. Rouag, P. Zanello and M. Fontani, *New.J.Chem.*, 23, **1999**, pp. 1045-1047.
- [5]- C. Archambault, R. Bender, P. Braunstein, S.E. Bouaoud, D. Rouag, S. Golhen, and L. Ouahab, *Chem.Comm.*, 23, **2001**, pp. 849-850.
- [6]- R. Baumeler, P. Rys and H. Zillinger, *Helv.Chim.Acta*, **1973**, 56, pp. 2460-2465.
- [7]- E.F. Paulus, *Z.Kristallogr.*, **1984**, 160, pp.235-238.
- [8]- A.M.Z. Slawin, M. Wainwright and J. D. Wollins, *J.Chem.Dalton Trans.*, N°4, **2002**, pp. 513 – 519.
- [9]- A.L. Gavrilova, C. Jinkin, R.D. Sommer, A.L. Rheingold and B. Bosnich, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol. 124 , N°8, **2002**, pp. 1714 – 1722.
- [10]- *Encyclopedia Universalis Collection*, Vol. 6, **1989**, Paris, pp. 125 – 130.
- [11]- A. Townshend : « *Encyclopedia of Analytical Sciences* », Academic Press Inc., NewYork, **1995**, pp. 794 – 803.
- [12]- K. Harms and S. Wocadlo, *XCAD4 - CAD4 Data Reduction.*, University of Marburg, Marburg, Germany. **1995**.
- [13]- G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, **1990**, 46, pp. 467- 473.
- [14]- G. M. Sheldrick, « *SHELXL93 : Program for Crystal Structure Refinement* », Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1993**.
- [15]- *Manuel de Shelx*, **1997**.
- [16]- “*CAD4 Express Software*”, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, **1994**.
- [17]- L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, 30, 565.
- [18]- S.R. Hall, F.H. Allen and I.D. Brown, *Acta Crystallogr.*, Sect.A **1991**, 47, pp. 655-685.

[19]- G. M. Sheldrick, « Crystal Structure Analysis (Release 97-2) », Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998.

[20]- M.R. Churchill. *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 1213.

≈≈≈

Annexe RX.

Structure du 1-phenylazo-2-naphtol.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₆H₁₂N₂O.

Identification code	Stuct.1	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	
Formula weight	248.28	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 28.020(5) Å	α = 90.000(5)°.
	b = 6.030(5) Å	β = 103.206(5)°.
	c = 15.125(5) Å	γ = 90.000(5)°.
Volume	2487.9(23) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	0.331 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.021 mm ⁻¹	
F(000)	260	
Theta range for data collection	2.77 to 26.03°.	
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 7, -16 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	835	
Independent reflections	821 [R(int) = 0.0112]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	821 / 0 / 220	
Goodness-of-fit on F ²	1.148	
Final R indices [I > 3σ(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0890	
R indices (all data)	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0890	
Largest diff. peak and hole	0.108 and -0.129 e.Å ⁻³	

Table 2. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

Atom	Distance (\AA)	Atom	Distance (\AA)
N(1)-N(2)	1.307(4)	C(2)-C(3)	1.391(5)
N(1)-C(7)	1.344(4)	C(2)-H(2)	0.98(3)
C(16)-C(11)	1.404(5)	C(6)-C(5)	1.375(5)
C(16)-C(15)	1.410(5)	C(6)-H(6)	1.01(3)
C(16)-C(7)	1.441(5)	C(4)-C(3)	1.368(6)
N(2)-C(1)	1.411(4)	C(4)-C(5)	1.374(6)
N(2)-H(1)	1.10(5)	C(4)-H(4)	1.01(4)
C(1)-C(6)	1.378(5)	C(11)-C(10)	1.430(5)
C(1)-C(2)	1.380(5)	C(5)-H(5)	1.01(4)
C(7)-C(8)	1.445(5)	C(10)-C(9)	1.337(6)
C(8)-O	1.276(4)	C(10)-H(8)	0.99(4)
C(8)-C(9)	1.435(5)	C(9)-H(7)	1.05(4)
C(15)-C(14)	1.366(5)	C(14)-C(13)	1.388(6)
C(15)-H(12)	0.89(4)	C(14)-H(11)	1.01(4)
C(12)-C(13)	1.365(5)	C(3)-H(3)	0.94(4)
C(12)-C(11)	1.389(5)	C(13)-H(10)	0.95(3)
C(12)-H(9)	0.98(4)		

Atom	Angle ($^\circ$)	Atom	Angle ($^\circ$)
N(2)-N(1)-C(7)	118.4(3)	C(14)-C(15)-C(16)	121.5(4)
C(11)-C(16)-C(15)	117.1(4)	C(13)-C(12)-C(11)	120.6(4)
C(11)-C(16)-C(7)	119.6(4)	C(1)-C(2)-C(3)	119.0(5)
C(15)-C(16)-C(7)	123.3(4)	C(5)-C(6)-C(1)	119.3(5)
N(1)-N(2)-C(1)	118.9(4)	C(3)-C(4)-C(5)	119.8(5)
C(6)-C(1)-C(2)	120.7(4)	C(12)-C(11)-C(16)	120.6(4)
C(6)-C(1)-N(2)	122.4(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.9(4)
C(2)-C(1)-N(2)	116.9(4)	C(16)-C(11)-C(10)	118.5(4)
N(1)-C(7)-C(16)	116.0(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120.8(5)
N(1)-C(7)-C(8)	123.9(4)	C(9)-C(10)-C(11)	123.1(4)
C(16)-C(7)-C(8)	120.0(3)	C(10)-C(9)-C(8)	121.1(4)
O-C(8)-C(9)	121.0(4)	C(15)-C(14)-C(13)	120.2(5)
O-C(8)-C(7)	121.4(4)	C(4)-C(3)-C(2)	120.5(5)
C(9)-C(8)-C(7)	117.6(4)	C(1)-N(1)-H(5)	123.0(17)
N(2)-N(1)-H(5)	119.2(17)	C(16)-C(15)-H(11)	118.2(14)
C(14)-C(15)-H(11)	121.2(14)	C(13)-C(14)-H(10)	117.3(18)
C(15)-C(14)-H(10)	122.2(18)	C(3)-C(2)-H(1)	119.8(14)
C(1)-C(2)-H(1)	119.5(14)	C(8)-C(9)-H(6)	116.3(14)
C(10)-C(9)-H(6)	122.6(13)	C(11)-C(12)-H(8)	114.1(21)
C(13)-C(12)-H(8)	124.4(21)	C(11)-C(10)-H(7)	114.1(16)
C(9)-C(10)-H(7)	122.7(16)	C(3)-C(4)-H(3)	120.5(16)
C(5)-C(4)-H(3)	119.0(16)	C(14)-C(13)-H(9)	120.1(16)
C(12)-C(13)-H(9)	119.9(16)	C(4)-C(3)-H(2)	119.9(18)
C(2)-C(3)-H(2)	119.9(18)	C(4)-C(5)-H(4)	127.5(20)
C(6)-C(5)-H(4)	114.3(21)		

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	57(2)	38(2)	42(2)	-3(2)	13(2)	2(2)
C(16)	51(3)	38(2)	36(2)	-2(2)	10(2)	10(2)
N(2)	55(2)	42(2)	52(2)	2(2)	14(2)	2(2)
C(1)	62(3)	34(2)	40(2)	-3(2)	13(2)	2(2)
C(7)	53(3)	40(2)	36(2)	-3(2)	5(2)	4(2)
C(8)	53(3)	49(3)	51(3)	-2(2)	5(2)	2(2)
C(15)	61(3)	45(3)	51(3)	5(2)	12(2)	11(3)
C(12)	70(3)	45(3)	53(3)	7(2)	19(2)	7(3)
C(2)	67(3)	53(3)	57(3)	1(2)	23(3)	1(3)
C(6)	65(3)	40(3)	52(3)	2(2)	16(2)	4(2)
C(4)	93(4)	47(3)	49(3)	3(2)	17(3)	16(3)
O	52(2)	68(2)	89(2)	14(2)	12(2)	-4(2)
C(11)	55(3)	42(2)	40(2)	-2(2)	11(2)	4(2)
C(5)	82(4)	47(3)	53(3)	1(2)	12(3)	10(3)
C(10)	62(3)	50(3)	56(3)	9(2)	3(2)	14(3)
C(9)	49(3)	64(3)	60(3)	10(2)	-2(2)	10(3)
C(14)	55(3)	60(3)	65(3)	5(2)	15(2)	2(3)
C(3)	92(4)	52(3)	56(3)	6(2)	32(3)	-7(3)
C(13)	68(3)	54(3)	68(3)	5(3)	29(3)	-4(3)

Table 4. Torsion angles [°] for $C_{16}H_{12}N_2O$.

C(7)-N(1)-N(2)-C(1)	-179.6(3)
N(1)-N(2)-C(1)-C(6)	-1.7(5)
N(1)-N(2)-C(1)-C(2)	177.6(3)
N(2)-N(1)-C(7)-C(16)	-178.0(3)
N(2)-N(1)-C(7)-C(8)	0.1(5)
C(11)-C(16)-C(7)-N(1)	175.5(3)
C(15)-C(16)-C(7)-N(1)	-2.7(4)
C(11)-C(16)-C(7)-C(8)	-2.6(5)
C(15)-C(16)-C(7)-C(8)	179.1(3)
N(1)-C(7)-C(8)-O	1.3(5)
C(16)-C(7)-C(8)-O	179.3(3)
N(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-177.9(3)
C(16)-C(7)-C(8)-C(9)	0.1(5)
C(11)-C(16)-C(15)-C(14)	-1.4(5)
C(7)-C(16)-C(15)-C(14)	176.9(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.8(5)
N(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.6(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.0(5)
N(2)-C(1)-C(6)-C(5)	178.2(3)
C(13)-C(12)-C(11)-C(16)	-0.7(6)
C(13)-C(12)-C(11)-C(10)	179.3(4)
C(15)-C(16)-C(11)-C(12)	1.8(5)
C(7)-C(16)-C(11)-C(12)	-176.6(3)
C(15)-C(16)-C(11)-C(10)	-178.1(3)
C(7)-C(16)-C(11)-C(10)	3.5(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.3(6)
C(1)-C(6)-C(5)-C(4)	0.8(6)
C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	178.2(4)
C(16)-C(11)-C(10)-C(9)	-1.9(6)
C(11)-C(10)-C(9)-C(8)	-0.7(6)
O-C(8)-C(9)-C(10)	-177.6(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	1.6(5)
C(16)-C(15)-C(14)-C(13)	-0.1(6)
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	0.1(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.3(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.9(6)
C(15)-C(14)-C(13)-C(12)	1.3(6)

Tableau 5 : Fourier finale.

	x	y	z	e/Λ^3
Q1	0.2872	0.6611	0.3104	0.05
Q2	-0.0003	0.5874	0.0800	0.05
Q3	-0.1214	0.8066	0.4397	0.05
Q4	-0.2072	0.5777	0.1304	0.05
Q5	0.0010	0.7509	0.0700	0.05
Q6	-0.2065	0.8267	0.1404	0.05
Q7	0.0086	0.6276	0.5400	0.05
Q8	0.4123	0.5341	0.5704	0.05
Q9	0.2198	0.6843	0.0097	0.05
Q10	0.1989	0.6539	0.0197	0.05
Q11	-0.1045	0.6701	0.0903	0.05
Q12	-0.1643	0.7267	0.4397	0.05
Q13	-0.2264	0.7460	0.1204	0.05
Q14	-0.1919	0.8470	0.1003	0.05
Q15	0.4071	0.6012	0.2496	0.05
Q16	-0.0171	0.8664	0.0402	0.05
Q17	0.2769	0.5259	0.3104	0.05
Q18	0.0374	0.7107	0.0400	0.05
Q19	-0.2950	0.9758	0.3396	0.05
Q20	0.7239	0.3971	0.4296	0.05

Structure du 1-(2-fluorophenylazo)-2-naphtol.

Table 6. Crystal data and structure refinement for C₁₆H₁₁FN₂O.

Identification code	struc.2	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₁ F N ₂ O	
Formula weight	266.27	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P c 21 b	
Unit cell dimensions	a = 7.300(5) Å	α = 90.000(5)°.
	b = 7.331(5) Å	β = 90.000(5)°.
	c = 23.787(5) Å	γ = 90.000(5)°.
Volume	1273.0(13) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.389 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.099 mm ⁻¹	
F(000)	552	
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.71 to 27.50°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 9, -30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	5285	
Independent reflections	2817 [R(int) = 0.0432]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2816 / 1 / 225	
Goodness-of-fit on F ²	0.990	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0911	
R indices (all data)	R1 = 0.0966, wR2 = 0.1117	
Absolute structure parameter	2.18(119)	
Largest diff. peak and hole	0.117 and -0.121 e.Å ⁻³	

Table 7. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}$.

Atom	Distance (\AA)	Atom	Distance (\AA)
F(1)-C(6)	1.362(3)	C(8)-C(9)	1.447(4)
O(1)-C(8)	1.276(3)	C(15)-C(14)	1.378(3)
N(1)-N(2)	1.307(2)	C(15)-C(16)	1.402(4)
N(1)-C(1)	1.409(3)	C(15)-H(11)	0.98(3)
N(1)-H(5)	1.12(3)	C(16)-C(11)	1.407(3)
C(1)-C(2)	1.377(3)	C(4)-H(3)	1.06(3)
C(1)-C(6)	1.379(3)	C(12)-C(13)	1.358(5)
N(2)-C(7)	1.345(3)	C(12)-C(11)	1.414(4)
C(2)-C(3)	1.379(4)	C(12)-H(8)	0.91(3)
C(2)-H(1)	0.96(2)	C(14)-C(13)	1.385(4)
C(5)-C(6)	1.371(4)	C(14)-H(10)	0.97(3)
C(5)-C(4)	1.377(5)	C(11)-C(10)	1.431(4)
C(5)-H(4)	0.97(3)	C(13)-H(9)	1.03(3)
C(3)-C(4)	1.385(4)	C(9)-C(10)	1.334(4)
C(3)-H(2)	1.03(3)	C(9)-H(6)	1.00(3)
C(7)-C(8)	1.439(4)	C(10)-H(7)	1.03(3)
C(7)-C(16)	1.463(3)		

Atom	Angle ($^\circ$)	Atom	Angle ($^\circ$)
N(2)-N(1)-C(1)	117.6(2)	N(2)-N(1)-C(1)	117.6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	118.2(2)	C(2)-C(1)-C(6)	118.2(2)
C(2)-C(1)-N(1)	123.8(2)	C(2)-C(1)-N(1)	123.8(2)
C(6)-C(1)-N(1)	118.0(2)	C(6)-C(1)-N(1)	118.0(2)
N(1)-N(2)-C(7)	117.6(2)	N(1)-N(2)-C(7)	117.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	120.4(3)	C(1)-C(2)-C(3)	120.4(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.2(3)	C(6)-C(5)-C(4)	118.2(3)
F(1)-C(6)-C(5)	119.7(3)	F(1)-C(6)-C(5)	119.7(3)
F(1)-C(6)-C(1)	117.5(2)	F(1)-C(6)-C(1)	117.5(2)
C(5)-C(6)-C(1)	122.8(3)	C(5)-C(6)-C(1)	122.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.0(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.0(3)
N(2)-C(7)-C(8)	123.9(2)	N(2)-C(7)-C(8)	123.9(2)
N(2)-C(7)-C(16)	115.6(2)	N(2)-C(7)-C(16)	115.6(2)
C(8)-C(7)-C(16)	120.5(2)	C(8)-C(7)-C(16)	120.5(2)
O(1)-C(8)-C(7)	122.0(2)	O(1)-C(8)-C(7)	122.0(2)
O(1)-C(8)-C(9)	120.5(3)	O(1)-C(8)-C(9)	120.5(3)
C(7)-C(8)-C(9)	117.5(2)	C(7)-C(8)-C(9)	117.5(2)
C(14)-C(15)-C(16)	120.6(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.6(2)

Table 8. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
F(1)	76(1)	163(2)	66(1)	-7(1)	-17(1)	3(1)
O(1)	65(1)	91(1)	81(1)	1(1)	-13(1)	-1(1)
N(1)	60(1)	66(1)	52(1)	1(1)	-3(1)	-5(1)
C(1)	60(2)	57(1)	48(1)	3(1)	-1(1)	-6(1)
N(2)	58(1)	53(1)	53(1)	0(1)	-1(1)	-10(1)
C(2)	58(2)	74(2)	57(1)	2(1)	0(1)	-4(1)
C(5)	92(3)	85(2)	55(2)	-4(1)	3(2)	-7(2)
C(6)	59(2)	84(2)	59(1)	3(1)	-5(1)	-4(1)
C(3)	67(2)	80(2)	77(2)	1(1)	6(1)	1(1)
C(7)	49(2)	49(1)	59(1)	-5(1)	5(1)	-8(1)
C(8)	59(2)	54(1)	74(2)	-1(1)	1(1)	-9(1)
C(15)	66(2)	65(2)	53(1)	-2(1)	2(1)	-10(1)
C(16)	59(2)	48(1)	56(1)	-4(1)	5(1)	-13(1)
C(4)	89(3)	71(2)	68(2)	-2(1)	18(2)	0(2)
C(12)	95(3)	69(2)	62(2)	-10(1)	21(2)	-12(2)
C(14)	82(2)	77(2)	61(2)	3(1)	-2(1)	-11(2)
C(11)	70(2)	50(1)	66(2)	-6(1)	16(1)	-11(1)
C(13)	107(3)	75(2)	57(2)	-1(1)	1(2)	-14(2)
C(9)	57(2)	60(2)	93(2)	-7(1)	8(2)	2(1)
C(10)	72(2)	60(2)	89(2)	-13(1)	24(2)	-7(1)

Table 9. Torsion angles [°] for C₁₆H₁₁F N₂O.

N(2)-N(1)-C(1)-C(2)	-15.6(3)
N(2)-N(1)-C(1)-C(6)	164.2(2)
C(1)-N(1)-N(2)-C(7)	-177.3(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.7(4)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)-F(1)	-178.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-1.8(4)
C(2)-C(1)-C(6)-F(1)	179.8(2)
N(1)-C(1)-C(6)-F(1)	0.0(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	2.6(4)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-177.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.1(4)
N(1)-N(2)-C(7)-C(8)	-0.4(3)
N(1)-N(2)-C(7)-C(16)	177.1(2)
N(2)-C(7)-C(8)-O(1)	-0.8(3)
C(16)-C(7)-C(8)-O(1)	-178.2(2)
N(2)-C(7)-C(8)-C(9)	178.8(2)
C(16)-C(7)-C(8)-C(9)	1.4(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0.4(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(7)	-178.9(2)
N(2)-C(7)-C(16)-C(15)	0.8(3)
C(8)-C(7)-C(16)-C(15)	178.3(2)
N(2)-C(7)-C(16)-C(11)	-177.7(2)
C(8)-C(7)-C(16)-C(11)	-0.2(3)
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	0.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.8(4)
C(16)-C(15)-C(14)-C(13)	0.8(4)
C(15)-C(16)-C(11)-C(12)	0.4(3)
C(7)-C(16)-C(11)-C(12)	178.9(2)
C(15)-C(16)-C(11)-C(10)	-179.7(2)
C(7)-C(16)-C(11)-C(10)	-1.2(3)
C(13)-C(12)-C(11)-C(16)	-0.7(3)
C(13)-C(12)-C(11)-C(10)	179.3(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.1(4)
C(15)-C(14)-C(13)-C(12)	-1.1(4)
O(1)-C(8)-C(9)-C(10)	178.3(2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.4(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.0(4)
C(16)-C(11)-C(10)-C(9)	1.3(4)
C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	-178.8(2)

Tableau 10 : Fourier finale.

	x	y	z	e/A ³	
Q1	1	0.2204	-0.2043	-0.1225	0.05
Q2	1	0.2500	0.2500	0.0000	0.05
Q3	1	0.1803	1.0793	0.3182	0.05
Q4	1	0.0803	-0.0670	-0.0197	0.05
Q5	1	0.0300	-0.0281	-0.1122	0.05
Q6	1	0.1704	0.2561	0.1858	0.05
Q7	1	0.1196	-0.3188	-0.1989	0.05
Q8	1	0.1697	0.3860	0.1362	0.05
Q9	1	0.0196	0.6326	0.2363	0.05
Q10	1	0.2203	0.1095	-0.0523	0.05
Q11	1	0.0196	-0.2756	-0.0792	0.05
Q12	1	0.1998	-0.4692	-0.0807	0.05
Q13	1	0.1003	0.1401	0.0441	0.05
Q14	1	0.0104	0.2240	0.0076	0.05
Q15	1	0.0303	-0.0848	-0.0291	0.05
Q16	1	-0.0103	0.8970	0.2041	0.05
Q17	1	0.2203	-0.1291	0.0053	0.05
Q18	1	0.0403	0.9304	0.2340	0.05
Q19	1	0.0196	0.2723	0.1122	0.05
Q20	1	0.0797	-0.3541	-0.0407	0.05

Références Des Articles Publiés.

1. **A. BOUCHOUL, P. PAILLOUS, D. ROUAG, S.E. BOUAOUD**
An.Acad. Univ. Constantine, N°2, (2000).
2. **A. BOUCHOUL, P. PAILLOUS, D. ROUAG, S.E. BOUAOUD**
Rev.Sciences & Technologie, N° 13, Juin (2000), pp .35-42 .
3. **A. BOUCHOUL, P. PAILLOUS, S.E. BOUAOUD,**
J.Soc. Alger. Chim., Vol.11, N°2, (2001), pp.193-203.
4. **A. BOUCHOUL, P. PAILLOUS, S.E. BOUAOUD ,**
J. Soc. Chim. Tunisie, Vol.4 N°10, (2001), pp. 1245-1251.
5. **A. BOUCHOUL, P. PAILLOUS, S.E. BOUAOUD,**
J.Soc. Alger. Chim., Article soumis et accepté pour 2002.

ملخص

يتناول هذا البحث دراسات تحليلية و بنيوية لبعض المركبات " الأزو " و بعض المحاليل المستعملة في تفاعلات الاسلة حيث ينقسم الى ثلاثة فصول اساسية:

* **الفصل الاول** يتعلق بتحضير وتحليل خواص المركبات " الأزو " عند امتصاص الاشعة المرئية و فوق البنفسجية .

* **الفصل الثاني** يتناول دراسة تحليلية لعدة محاليل مكونة من أحماض كربوكسيلية و الهيدريدات المناسبة حيث تم شرح ظاهرة التبادل البروتوني و التبادل الجذور الأسيل .

* **الفصل الثالث** و الأخير خصص للتعرف على الصيغ البنيوية لمركبين " أزو " باستعمال الأشعة السينية .

كلمات المفتاح: مركب أزو ، كروموفور ، التماكب التوتوميري، جذر أسيل، التبادل البروتوني، التوازن، الأشعة السينية .

SUMMARY

This work titled : « Spectrometric characterization of acylant systems and tinctorial azo-compounds », present and treats a whole of structural analytic and synthetic studies for a set of chromogen azo-compounds and potential acylant solutions.

It is constituted of three essential parts as follows:

- *The first part carried on an organic synthesis of chromogen donor-acceptor azo-compounds by a classic way. These products have been used like initial substrate for the survey of their UV-visible electronic absorption properties that permitted to put in evidence the existence of tautomer equilibrium between azo and quinonehydrazone shapes, analytic characterization has especially been put in relief by original graphic illustrations. The results are discussed and interpreted.*
- *The second part concerns the structural analysis by the I.R , Raman and NMR of potential acylant species generated by the interaction of carboxylic acids and anhydrides. Proton and acyl group transfer mechanisms involved have been studied and interpreted.*
- *X-ray diffraction is used to study and resolve structural constitution of two azo-naphthol crystalline compounds in the third part.*

Key words.

Azo-compounds, chromophore, chromogen, tautomerism, acyl, solvatochromism, hydrazo, prototropic, equilibrium, X-ray .