

mir hedayatullah

---

# les colorants synthétiques

puf

---

le chimiste

Les colorants synthétiques

153  
oct. 77

Les colorants  
synthétiques

PAR M. G. G. G. G.

1977

16°R  
1H18H  
(15)

PAR M. G. G. G. G.

COLLECTION DIRIGÉE PAR JACQUES BÉNARD

222A  
1811A  
(21)

54  
16

52295-3791506-10

LE CHIMISTE

---

# Les colorants synthétiques

MIR HEDAYATULLAH

*Docteur-Ingénieur*

*Docteur ès Sciences Physiques*

*Maître de Recherche au C.N.R.S.*



---

PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

DL-30-12-1976-29532

Les colorants  
synthétiques



Dépôt légal. — 1<sup>re</sup> édition : 4<sup>e</sup> trimestre 1976  
© 1976, Presses Universitaires de France  
Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation  
réservés pour tous pays

## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	9
CHAPITRE PREMIER. — <i>Couleur et états électroniques des molécules organiques</i> .....	11
1. Couleur .....	11
2. Absorption .....	13
3. Excitation électronique des molécules par absorption .....	15
4. Influences structurales .....	21
CHAPITRE II. — <i>Classification des colorants et leur importance économique</i> .....	27
Importance économique des colorants .....	30
CHAPITRE III. — <i>Les matières premières et les produits intermédiaires</i> .....	33
A) <i>Les matières premières</i> .....	33
B) <i>Les produits intermédiaires</i> .....	34
1. Sulfonation .....	35
2. Nitration .....	36
3. Halogénéation .....	38
4. Amination .....	41
5. Hydroxylation .....	45
6. Réactions diverses .....	50
CHAPITRE IV. — <i>Les colorants azoïques</i> .....	54
1. Généralités .....	54
2. Diazotation .....	54
3. Copulation diazoïque .....	61
4. Autres méthodes de formation des composés azoïques .....	64
5. Structure et réactivité des composés azoïques .....	66
6. Colorants monoazoïques .....	71
7. Colorants disazoïques .....	74
8. Colorants polyazoïques .....	75
9. Colorants azoïques insolubles formés sur fibres .....	75

10. Colorants azoïques utilisés comme pigments . . . .	77
11. Colorants azoïques pour fibres artificielles et synthétiques . . . . .	80
12. Colorants azoïques à usage pharmaceutique et alimentaire . . . . .	84
CHAPITRE V. — <i>Les colorants carbonylés</i> . . . . .	90
A) <i>Les colorants anthraquinoniques</i> . . . . .	90
1. Colorants acides . . . . .	95
2. Colorants basiques . . . . .	95
3. Colorants dispersés . . . . .	96
4. Colorants à mordants . . . . .	96
5. Colorants de cuve . . . . .	97
B) <i>Les colorants indigoïdes et thioindigoïdes</i> . . . . .	100
1. Les colorants indigoïdes . . . . .	100
2. Les colorants thioindigoïdes . . . . .	106
C) <i>Colorants carbonylés divers</i> . . . . .	108
CHAPITRE VI. — <i>Les colorants au soufre</i> . . . . .	111
CHAPITRE VII. — <i>Colorants de di- et triarylcationium et colorants apparentés</i> . . . . .	115
A) <i>Structures</i> . . . . .	115
B) <i>Synthèses et propriétés</i> . . . . .	118
1. Colorants du diphenylméthane . . . . .	118
2. Colorants du triphenylméthane . . . . .	120
3. Colorants d'acridine . . . . .	126
4. Colorants du xanthène . . . . .	127
5. Colorants quinone-iminiques . . . . .	128
6. Noir d'aniline . . . . .	129
7. Colorants aziniques . . . . .	129
8. Colorants oxaziniques . . . . .	130
9. Colorants thiaziniques . . . . .	131
CHAPITRE VIII. — <i>Colorants divers</i> . . . . .	133
1. Colorants méthiniques, polyméthiniques ou cyanines . . . . .	133
2. Les phtalocyanines . . . . .	135
3. Colorants stilbéniques . . . . .	141
4. Colorants quinoléiniques . . . . .	142
5. Colorants nitrés . . . . .	143
6. Colorants nitrosés . . . . .	143
CHAPITRE IX. — <i>Les colorants réactifs</i> . . . . .	145
1. Généralités . . . . .	145
2. Constitution des colorants réactifs . . . . .	146

3. Nature des groupes réactifs .....	147
4. Colorants réagissant par substitution .....	148
5. Colorants réagissant par élimination suivie d'addition .....	153
6. Les naphthols réactifs.....	159
7. Preuves de l'établissement d'une liaison covalente entre les colorants réactifs et le substrat .....	161
INDEX .....	165



Depuis sa découverte, les colorants réactifs ont été l'objet de nombreuses études de nature fondamentale et appliquée. Ils ont été utilisés dans de nombreux domaines et ont permis de réaliser des synthèses nouvelles et de découvrir de nouvelles applications de ces produits colorants.

Ainsi, dans le domaine de la chimie organique, on a pu étudier de nombreux aspects de leur chimie, de leur réactivité et de leur stabilité à l'égard de l'oxygène, de la lumière et de l'eau.

En ce qui concerne leur utilisation industrielle, on les emploie dans les teintures, les colorants pour les textiles, les colorants pour les papiers, les colorants pour les plastiques, les colorants pour les encres, les colorants pour les produits alimentaires et les produits pharmaceutiques.

Les études récentes ont permis de préciser les mécanismes de leur action sur les substrats et de leur stabilité dans les conditions d'utilisation. Elles ont permis également de découvrir de nouvelles familles de colorants réactifs et de leur chimie fondamentale et appliquée.

La chimie des colorants réactifs est devenue une discipline importante et de plus en plus étendue. Elle a permis de découvrir de nouvelles applications de ces produits colorants et de leur chimie fondamentale et appliquée.

En fait, de nos jours, on peut dire que la chimie des colorants réactifs est devenue une discipline importante et de plus en plus étendue. Elle a permis de découvrir de nouvelles applications de ces produits colorants et de leur chimie fondamentale et appliquée.



## Introduction

Depuis un siècle environ, plusieurs dizaines de milliers de publications scientifiques et de brevets ont été consacrés à la chimie et aux applications des matières colorantes.

Aussi, dans le cadre de cet ouvrage, serait-il vain de vouloir donner un aperçu complet des bases expérimentales et théoriques d'un domaine aussi vaste et aussi difficile à exposer.

En neuf chapitres, nous nous contenterons de présenter une vue d'ensemble sur les relations entre la couleur et les états électroniques des molécules organiques, la classification des colorants au point de vue chimique et tinctorial, leur importance économique, les matières premières et les principaux mécanismes réactionnels intervenant dans la préparation des produits intermédiaires et des colorants eux-mêmes ainsi que sur la structure et le mode d'obtention des différentes familles de matières colorantes synthétiques classées d'après leur constitution chimique.

Le dernier chapitre est consacré aux colorants réactifs qui constituent incontestablement le domaine le plus travaillé durant ces vingt dernières années et dont l'importance ne cesse de croître. Ce chapitre, qui est loin d'englober tous les travaux réalisés dans ce domaine, représente néanmoins un résumé fidèle d'une partie importante des tendances actuelles de la chimie des colorants.

Au point de vue applications, il faut signaler que si l'industrie des fibres textiles naturelles, artificielles et synthétiques consomme la plus grande partie des colorants fabriqués dans le monde, on leur connaît aussi de nombreux autres emplois importants notamment dans la coloration du papier, du cuir, des matières plastiques, des vernis, des peintures, des encres, des cosmétiques, des fourrures, des cheveux, des produits alimentaires et pharmaceu-

tiques ainsi qu'en photographie et en biologie. Nous nous bornerons à parler succinctement de ces utilisations à propos de chaque type de colorants sans entrer bien entendu dans le détail des différentes techniques permettant de réaliser la coloration de tel ou tel substrat.

L'auteur remercie très vivement MM. les Professeurs L. Denivelle (CNAM, Paris) et P. Le Hénaff (IUT d'Orléans) qui ont formulé d'intéressantes suggestions pour la rédaction de ce livre.

## CHAPITRE PREMIER

# Couleur et états électroniques des molécules organiques

### 1. COULEUR

La couleur est une manifestation de l'interaction entre la lumière visible et la matière, qui nous paraîtra alors colorée par elle-même. Le phénomène de la vision, lui aussi, résulte d'une absorption de la lumière par la rétine, absorption modifiant par une série de réactions chimiques la structure des protéines du système visuel et provoquant une suite de réponses chimiques ayant pour effet de transmettre les signaux reçus le long du nerf optique jusqu'au cerveau.

L'irradiation d'une matière par la lumière blanche se traduit, selon la structure de cette matière et l'état de sa surface, par les phénomènes suivants :

- a) Toutes les radiations incidentes sont réfléchies ou diffusées, la matière nous apparaît alors blanche;
- b) Toutes les radiations sont absorbées, la matière nous apparaît noire;
- c) Une partie des radiations est absorbée sélectivement, la matière nous apparaît colorée.

Il faut préciser que la lumière blanche émise par le soleil couvre les radiations électromagnétiques localisées dans la région de 400 à 800 nm (1 nm = nanomètre =  $10^{-9}$  m =  $10^{-7}$  cm).

Au-delà et en deçà du spectre visible, la lumière est composée de radiations invisibles pour l'œil humain. Pour les longueurs d'onde supérieures à 800 nm, on se trouve dans le domaine de l'infrarouge (IR) et pour celles inférieures à 400 nm dans celui de l'ultraviolet (UV). La couleur d'une substance n'est donc qu'un cas particulier d'un phénomène beaucoup plus général, celui de l'absorption sélective.

A l'intérieur du domaine visible, des bandes plus étroites de longueurs d'onde correspondent à des couleurs bien définies. Ces couleurs peuvent s'obtenir, non seulement en produisant de la lumière d'une longueur d'onde bien déterminée, mais aussi à partir de la lumière blanche, par absorption de la radiation ne possédant pas les longueurs d'onde de la couleur désirée. C'est ainsi que par absorption de « couleurs complémentaires » apparaissent les couleurs perçues des substances qui nous entourent. Le tableau suivant indique les couleurs absorbées et perçues en fonction de la longueur d'onde de la lumière absorbée :

<i>Longueur d'onde absorbée en nm</i>	<i>Couleur perçue</i>	<i>Couleur absorbée</i>
400-435	Jaune-vert	Violet
435-480	Jaune	Bleu
480-490	Orangé	Vert-bleu
490-500	Rouge	Bleu-vert
500-560	Pourpre	Vert
560-580	Violet	Jaune-vert
580-595	Bleu	Jaune
595-605	Vert-bleu	Orangé
605-750	Bleu-vert	Rouge

## 2. ABSORPTION

Lorsqu'une radiation traverse une épaisseur  $dl$  de substance absorbante homogène, elle subit un affaiblissement répondant à l'équation :

$$\frac{dI}{I} = -K dl = \text{affaiblissement}$$

où  $K$  est une constante caractéristique de la substance et de la longueur d'onde de la radiation. Il s'ensuit que, si  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente, après la traversée d'une épaisseur  $l$ , cette intensité se trouve réduite à la valeur  $I$  qui décroît géométriquement quand l'épaisseur  $l$  augmente arithmétiquement. Par intégration de l'équation précédente, on obtient en effet :

$$I = I_0 e^{-Kl}$$

Comme un spectre d'absorption dans le visible ou dans l'UV se prend habituellement dans un solvant (non absorbant), il faut introduire un facteur tenant compte de la concentration de la substance. C'est la loi de Lambert-Beer qui exprime cette relation :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda cl} \quad \text{ou} \quad \varepsilon_\lambda cl = \log_{10} \frac{I_0}{I} = D_\lambda$$

où  $I$  = intensité de la lumière transmise;

$I_0$  = intensité de la lumière incidente;

$\varepsilon_\lambda$  = constante inhérente à la substance appelée coefficient d'extinction moléculaire ou absorption molaire (sa valeur varie avec la longueur d'onde de la lumière utilisée);

$c$  = concentration de l'absorbant en molécules-grammes/litre;

$l$  = épaisseur de la solution traversée en centimètres.

La quantité  $\log_{10} \frac{I_0}{I} = D_\lambda$  représente la densité optique ou intensité de l'absorption mesurée couramment dans l'intervalle de 0 à 2.

Il existe actuellement des appareils perfectionnés (spectrophotomètres) qui permettent d'enregistrer directement

les courbes d'absorption  $D_\lambda = f(\lambda)$ . Les courbes obtenues se présentent d'habitude sous la forme d'une ou plusieurs bandes d'absorption généralement caractérisées par la position et l'intensité de leur maximum.

Exemple :

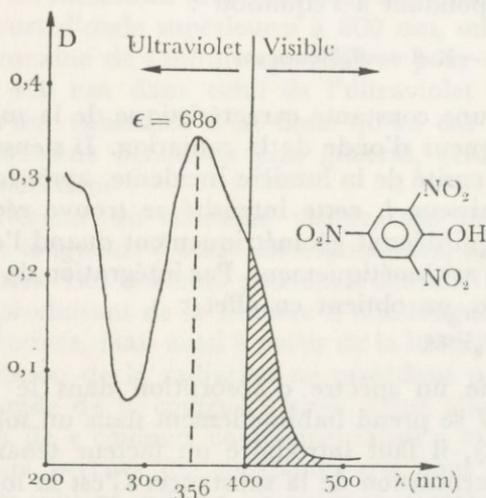


Fig. 1. — Spectre d'absorption de l'acide picrique (en solution aqueuse à un pH avoisinant 5,6), d'après J.-A. GAUTIER, J.-G. KRIGER, J.-L. KRIGER et F. PELLERIN, *Les colorants naturels et de synthèse à usage pharmaceutique et alimentaire*, Paris, Masson, 1964, p. 79.

Il est intéressant de noter que le fait pour un composé d'être coloré n'entraîne pas nécessairement que son maximum d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) soit situé dans le domaine visible. Il existe en effet de nombreuses substances dont le maximum d'absorption se trouve dans l'ultraviolet, mais qui sont néanmoins colorées, car ces bandes débordent sur la région visible du spectre. Ceci est illustré par l'exemple de l'acide picrique qui est jaune mais dont le maximum d'absorption est situé dans l'ultraviolet à 356 nm.

### 3. EXCITATION ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES PAR ABSORPTION

A l'heure actuelle, on admet que la lumière possède à la fois une nature corpusculaire et ondulatoire. Un faisceau lumineux polychromatique est considéré comme un flux de particules qui auraient toutes la même vitesse mais des longueurs d'onde, donc des énergies différentes. Selon la théorie quantique, l'absorption d'énergie lumineuse par un atome ou une molécule se fait par quantités discrètes appelées photons ou quanta dont l'énergie est donnée par la relation bien connue :

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

où  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre l'état excité (E) et l'état fondamental ( $E_0$ ),  $\Delta E = E - E_0$ ;

$h$  est la constante de Planck =  $6,62 \cdot 10^{-27}$  ergs/seconde;

$\nu$  est la fréquence de la radiation incidente (en cycles/seconde ou hertz);

$\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière et C la vitesse de la lumière =  $3 \cdot 10^{10}$  cm/s.

Par ailleurs, on sait que dans une molécule les électrons se répartissent dans les orbitales <sup>(1)</sup> correspondant à différents niveaux d'énergie.

<sup>(1)</sup> On appelle orbitale le volume de l'espace, entourant le noyau, dans lequel il y a la plus grande probabilité de trouver un électron d'un atome.

Le mouvement de l'électron autour du noyau est décrit par une fonction d'onde  $\varphi(x, y, z)$  où  $x, y, z$  représentent les coordonnées spatiales de l'électron. Le volume V à l'intérieur duquel on a par exemple 95 chances sur 100 de trouver l'électron est relié à la fonction d'onde par la relation.

$$\int_V |\varphi|^2 dV = P$$
 P étant la probabilité de trouver l'électron dans le volume V, c'est-à-dire ici 0,95.

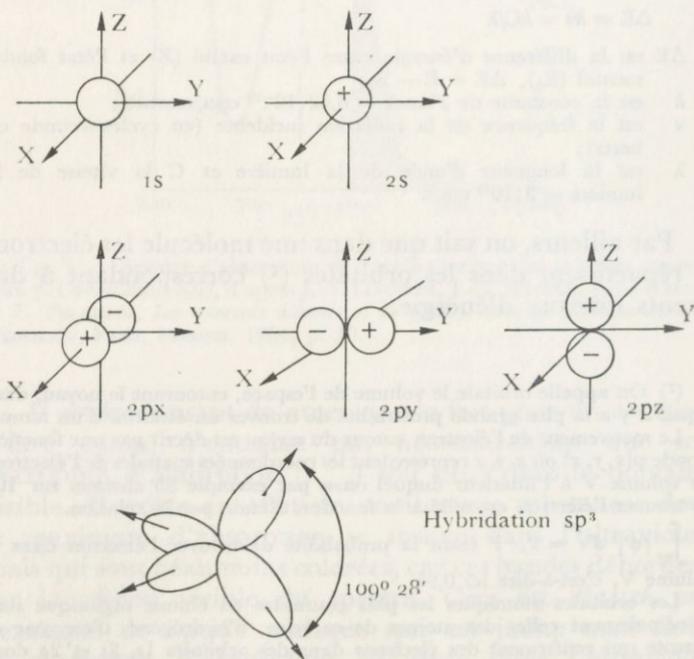
Les orbitales atomiques les plus courantes en chimie organique sont principalement celles des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote qui renferment des électrons dans des orbitales 1s, 2s et 2p dont

En absence de tout apport extérieur d'énergie, la molécule se trouve dans son état électronique fondamental. Tout état de la molécule qui a un électron situé dans un niveau électronique supérieur à celui qu'il occupe dans l'état fondamental constitue un état électroniquement

(Suite de la note 1 de la page précédente.)

le mode de garnissage est indiqué par les règles de Hund et le principe d'exclusion de Pauli compte tenu du spin électronique.

Pour rationaliser la structure des composés carbonés, Pauling a imaginé le concept de l'hybridation des orbitales selon lequel, dans le cas du carbone par exemple, une combinaison des quatre orbitales  $2s$  et  $2p$  conduit à quatre orbitales équivalentes appelées  $sp^3$ , et dont les axes font entre eux un angle de  $109^\circ 28'$  (angle du tétraèdre régulier).

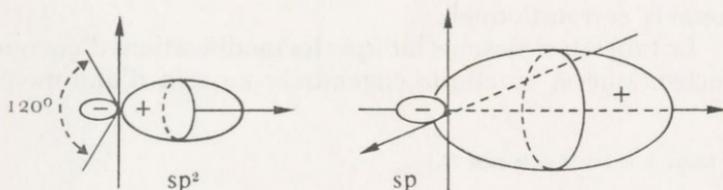


(Voir suite de la note 1, page 17.)

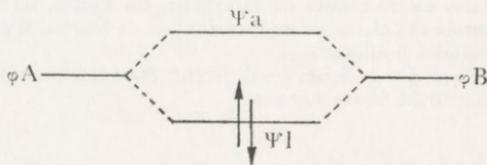
excité d'énergie supérieure à celle de la molécule à l'état fondamental. Le passage d'un état électronique à un autre s'appelle transition électronique et la différence d'énergie correspondante est désignée par énergie de transition.

(Suite de la note 1 de la page 15.)

Dans le cas des liaisons doubles et triples, on parle respectivement d'hybridations  $sp^2$  et  $sp$ .



La combinaison linéaire des orbitales atomiques ( $\varphi$ ) permet de décrire d'une façon satisfaisante les orbitales moléculaires qui apparaissent comme étant des fonctions d'onde moléculaires ( $\psi$ ). Pour une molécule diatomique A-B, la combinaison des orbitales atomiques  $\varphi_A$  et  $\varphi_B$  conduit à deux orbitales moléculaires  $\psi_l$  et  $\psi_a$  dont les énergies sont représentées par le diagramme suivant :



$$\psi_l = \varphi_A + \varphi_B \text{ orbitale liante}$$

$$\psi_a = \varphi_A - \varphi_B \text{ orbitale antiliante.}$$

Pour des molécules complexes, le raisonnement peut être aisément étendu.

**Orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$ .** — L'orbitale moléculaire  $\sigma$  résultant de la combinaison additive ( $\varphi_A + \varphi_B$ ) prend naissance en combinant deux orbitales atomiques  $s$  ou une orbitale atomique  $s$  avec une orbitale atomique  $p$  ou encore en combinant deux orbitales atomiques hybridées ( $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ ).

L'orbitale antiliante  $\sigma^*$  ( $\sigma$  étoile) résultant de la combinaison soustractive

(Voir suite de la note 1, page 18.)

A l'heure actuelle, la plupart des matières colorantes, quelle que soit leur destination, sont des composés organiques de synthèse obtenus au départ de la houille et du pétrole. Le but de cet ouvrage est de présenter, sous une forme concise, un tableau des relations entre la couleur et les états électroniques des molécules organiques et des produits intermédiaires, un panorama de la structure, du mode d'obtention et des applications des principales familles de matières colorantes synthétiques.

Tous les chapitres comportent une bibliographie sommaire qui renvoie à des ouvrages spécialisés.

L'auteur, maître de recherche au C.N.R.S., poursuit ses travaux au Laboratoire de Chimie organique du C.N.A.M.



Participant d'une démarche de transmission de fictions ou de savoirs rendus difficiles d'accès par le temps, cette édition numérique redonne vie à une œuvre existant jusqu'alors uniquement sur un support imprimé, conformément à la loi n° 2012-287 du 1<sup>er</sup> mars 2012 relative à l'exploitation des Livres Indisponibles du XX<sup>e</sup> siècle.

Cette édition numérique a été réalisée à partir d'un support physique parfois ancien conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal. Elle peut donc reproduire, au-delà du texte lui-même, des éléments propres à l'exemplaire qui a servi à la numérisation.

Cette édition numérique a été fabriquée par la société FeniXX au format PDF.

La couverture reproduit celle du livre original conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal.

\*

La société FeniXX diffuse cette édition numérique en accord avec l'éditeur du livre original, qui dispose d'une licence exclusive confiée par la Sofia – Société Française des Intérêts des Auteurs de l'Écrit – dans le cadre de la loi n° 2012-287 du 1<sup>er</sup> mars 2012.

Avec le soutien du

