

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Université 20 Août 1955 – Skikda
Faculté des Sciences
Département de Chimie



جامعة 20 أوت 1955 - سكيكدة
كلية العلوم
قسم الكيمياء

Habilitation Universitaire

Synthèse des colorants



Présenté par Docteur : MELAIS Nedjema (Maître de Conférence B)

Cours de Master en chimie organique (S3)

Octobre 2020

Sommaire

L'histoire des couleurs.....	p2
Chapitre I : Généralités sur les matières premières des colorants.....	p9
Chapitre II : Couleur et état de transition électronique.....	p27
Chapitre III : Colorants azoïques.....	p33
Chapitre IV : Colorants arylméthaniques.....	p44
Chapitre V : Colorants Arylaminiques « Quinon-iminiques».....	p54
Chapitre VI : Colorants Anthraquinones.....	P60
Chapitre VII : Colorants indigoïdes.....	p67
Chapitre VIII : Colorants Phtalocyanines.....	p72
Chapitre IX : Colorants Réactifs.....	p79

"Une couleur ne brille que dans un certain environnement, de la même façon que les yeux ne sourient que dans un visage."

Ludwig Wittgenstein, philosophe

L'histoire des couleurs

Aborder l'Histoire des couleurs est **difficile**. Il faut se plonger dans « *Poétique & Société des Couleurs* », ou dans « *A history of Color* » pour sentir qu'il s'agit là d'un monde passionnant et complexe. Nous ne ferons qu'effleurer le sujet.

Nous allons nous tourner vers **La grotte Chauvet** pour apercevoir les premières peintures humaines colorées, et nous terminerons en évoquant les personnages virtuels de notre présent.

Préhistoire

Dans le noir d'une faible lumière on se rend compte du pouvoir de la couleur et de son impact sur l'esprit des artistes.



Grotte Chauvet

Main négative rouge et contour partiel de mammouth

30.000 ans

Il y a **plus de 15000 ans** des groupes d'hommes ont laissé l'empreinte de leur passage dans de nombreuses grottes de France ou d'Espagne. On retrouve leur art au travers des peintures qu'ils laissèrent sur les parois ou les plafonds. Le **Grand Panneau** d'Altamira regroupe de nombreux bisons polychromes rouges et noirs. Ce travail magnifique fut réalisé grâce à un mélange de gravure et de peinture. Cette dernière fut possible car l'artiste utilisa différents pigments. Les deux couleurs qui prédominent nettement sont **le rouge et le noir**.

Le **rouge** provient d'un oxyde de fer Fe_2O_3 appelé **hématite** qu'on trouve à l'état naturel dans le sol. Le **noir** est issu du charbon de bois ou d'os, du charbon minéral ou bien de l'oxyde de manganèse MnO_2 . Ces pigments étaient mélangés avec un matériau incolore, la **charge**, pour donner une certaine consistance, faciliter l'étalement sur la paroi et améliorer la conservation. Cette charge était de l'argile, du talc ou des feldspaths. Un **liant** à base de graisse ou d'eau était généralement nécessaire pour améliorer la qualité du mélange.

Ces pigments étaient appliqués sur les parois grâce à l'utilisation de pochoirs, de pinceaux en poils d'animaux, ou bien seulement avec la main.

Antiquité

La Mythologie et l'Antiquité sont dirigées par les **couleurs**.

L'Egypte entre bleu et vert, entre Nil et papyrus

Les Egyptiens utilisaient beaucoup de couleurs pour peindre leurs tissus, leurs temples et leurs sarcophages. L'Egypte est en effet le **pays de la couleur**, bien que l'aspect extérieur actuel des temples ne garde que peu de souvenirs de ce temps. "Il n'existe pas d'art pharaonique sans couleur".



Deux couleurs dominent l'Art égyptien, le bleu et le vert égyptiens.

En plus de la poudre de **lapis-lazuli** qui donne un bleu profond, les Egyptiens se servaient d'un colorant bleu dont le secret de fabrication était transmis de bouche à oreille, le **bleu égyptien**.

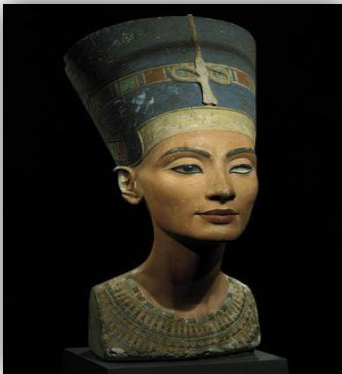
Ce colorant correspond à la cuisson dans des fours de potier, pendant plusieurs heures, de mélanges de silice, de produits calcaires, de cuivre et d'un fondant, à l'époque le natron (sesquicarbonate de sodium naturel). C'est sans doute le **premier colorant synthétique** fabriqué par l'homme, il y a environ **4500 ans**. Il s'agit d'un silicate double de calcium et de cuivre (**CaCuSi₄O₁₀**). En fonction du chauffage l'intensité des bleus est variable, s'étendant du bleu pâle au bleu le plus sombre. Le pigment est ensuite broyé et était étendu sur les sarcophages ou les murs. L'intensité du broyage va aboutir à des tons différents de bleus, et les artistes égyptiens l'ont bien compris et utilisé. Ils ont parfois joué avec les différentes tailles des particules de broyage, pour donner des aspects différents.

Le **bleu** est le souffle divin et décore donc la coiffure de ceux qui sont partis dans l'Eternité. Ces décorations sont fréquentes dans les tombes et sont encore aujourd'hui toujours **éclatantes** et **coruscantes**.

Au vu de sa composition, il n'est pas étonnant que le bleu égyptien soit apparu en même temps que le verre, vers 3 000 avant notre ère. Le vert de la **malachite** (carbonate naturel de cuivre) qui est une pierre d'un **beau vert diapré**, il était fabriqué

Synthèse des colorants

comme le bleu égyptien, mais en changeant les proportions des composants, avec un appauvrissement en cuivre et un enrichissement en sodium (CaSiO_3).



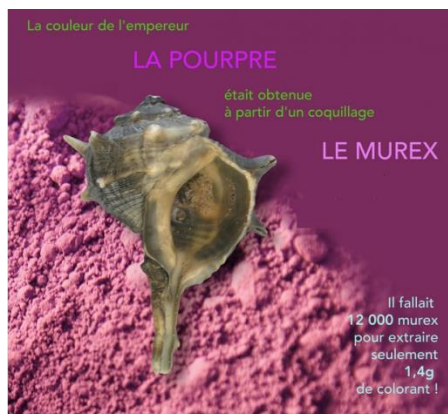
Buste de la reine Nefertiti



Déesse Nekhbet, au temple d'Hatchepsout, en Egypte

Rome :

A Rome, environ 25 ans avant Jésus Christ, des colorants naturels comme le sirop de figue ou le safran sont utilisés dans la présentation des plats qui a une grande importance. Plus tard, durant le Moyen Age (500-1500 après Jésus Christ), les romains utilisent des colorants issus de coquillages tels que le murex ou le purpura pour obtenir la couleur pourpre qui était très recherchée (**symbole du pouvoir**). Ainsi, pour obtenir 1.4g de colorant pourpre, 1200 murex étaient utilisés.



Murex

La ville la plus célèbre pour ses colorants pourpres était la ville de Tyr en phénicie. Il reste encore aujourd'hui des traces de la place de la Domus Transitoria (la maison dorée) construite par Néron après l'incendie de Rome en 64. Cette demeure possède des peintures colorées. La pourpre disparaît avec la chute de l'empire de Byzance en 1453 qui marquera en même temps de façon symbolique la fin du Moyen âge.



La « maison dorée » de Néron

En Europe, la chevalerie découvre l'azur et l'or qui sont associés aux couleurs chrétiennes. Ces couleurs correspondent alors au commandement et à la dignité. Cette couleur bleu représente le royaume de Dieu et est obtenue grâce à une plante, le **pastel** (pâte formée à partir des feuilles que l'on moule en boule (coque)). Ainsi, le pastel bleu est une coloration naturelle issue de *l'isatis tinctoria*. En effet son cycle de préparation d'environ deux ans est très long et sa préparation est complexe. Cependant, la région de Toulouse devient très célèbre grâce à ce colorant. Cette couleur **bleue** était déconsidérée pendant toute la période romaine et il faut attendre la fin du XII^{ème} siècle pour la voir adopter par les puissants.



Le pastel



Gaston Phébus, comte de Foix

Le Moyen Age

En Inde, on fabrique un colorant appelé **Indigo**. Ce colorant provient de l'indigotier (*Indigofera tinctoria*), beaucoup moins cher que le pastel. Ainsi, l'utilisation de cette plante va entraîner la fin de l'industrie européenne du pastel qui disparaît en 1562. L'Indigo est utilisé pour teindre les tissus d'un bleu profond.

D'autres colorants sont utilisés pendant le Moyen Age comme le **rouge** écarlate obtenu d'un insecte appelé le **kermès** qui se trouve sur les chênes, ou le carmin, issu des cochenilles du nopal, mais aussi le sépia produite par la sèche et enfin le **jaune** Indien

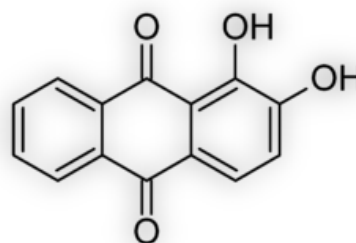
Synthèse des colorants

tiré de l'urine de vaches nourries avec des feuilles de manguier. Le jaune, lui, est obtenu grâce à des plantes comme le genêt, la gaude ou la sarrette des teinturiers. La découverte de l'Amérique par Christophe Colomb en 1492 apporte encore de nouvelles teintes comme le **noir-violet** obtenu grâce au bois de campêche, **le rouge-orangé** tiré du mûrier ou du rocou. Le rouge issu de la racine de garance est également connu depuis cette époque. La racine de garance est une plante herbacée (*rubia tinctorum*) des régions chaudes et tempérées.

La racine de garance contient un colorant résistant dérivé de l'antraquinone, l'alizarine. Pour extraire ce colorant il faut récolter des racines, les broyer et les bluter pour extraire le colorant. On dit alors que la garance est robée.



La garance



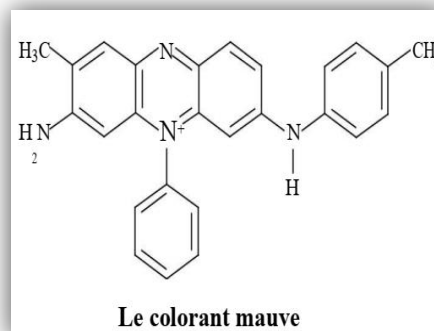
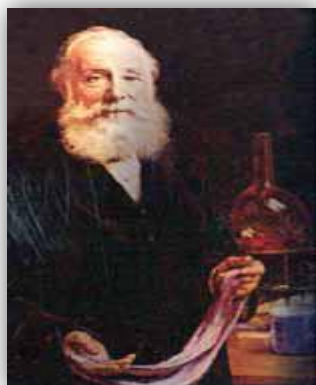
Alizarine

L'arrivée des colorants artificiels

La 1^{ère} révolution industrielle a commencé en Grande-Bretagne à la fin du XVIII^{ème} siècle. Elle a été permise grâce aux profits de l'agriculture. Le charbon et la machine à vapeur (créée en 1769 par James Watt) ont permis la mécanisation de nombreuses industries comme la sidérurgie ou encore le textile. Au XIX^{ème} siècle, d'autres pays comme la France, l'Allemagne ou les Etats-Unis vont, à leur tour, entrer dans la révolution industrielle.

En **1856**, un jeune chimiste, **William Henry Perkin (1838-1907)** essaya de synthétiser la quinine pour combattre le paludisme qui touchait les troupes anglaises stationnées en Inde. Ces essais l'amènèrent à oxyder un dérivé de l'aniline, l'allyltoluidine. Il obtient un précipité rouge-brun qui n'avait rien à voir avec la quinine mais qui éveilla la curiosité du chimiste. Il venait de découvrir un colorant de bonne qualité pour les textiles, qu'il appela pourpre d'aniline, ou mauvéine. Ce fut la gloire et la

richesse pour Perkin. Il venait d'inventer le premier colorant synthétique utilisable par l'industrie.



Perkin tient un écheveau teint à la mauvéine

Puis l'Allemagne développa une importante industrie de chimie organique qui conçut plusieurs autres colorants. La France, qui ne croyait pas en le développement de cette chimie et dont le chimiste Berthelot ne croyait pas aux atomes, fût fortement retardé dans ce domaine.

Les chimistes Allemands réussissent à synthétiser l'alizarine (à partir de la garance), puis ils réussissent à synthétiser l'indigo. Cette nouvelle découverte ruine tous les producteurs d'indigo. En effet, ce colorant envahi le marché et le gouvernement ne peut lutter contre le progrès. Le colorant de synthèse a définitivement vaincu l'indigo naturel.

Les méthodes de fabrication des colorants sont aujourd'hui similaires à celles introduites au début du XX^{ème} siècle, mais la matière première, comme dans le cas de tous les colorants à base d'hydrocarbures aromatiques, est désormais le pétrole plutôt que le charbon. Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne, et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an.

Chapitre I : Généralités sur les matières premières des colorants

"La couleur n'est que le produit de notre cerveau. L'œil humain fonctionne de manière telle qu'il ne peut recevoir qu'une gamme limitée de fréquences, qui consiste le spectre lumineux visible."

1. Généralités sur les colorants :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable (les tissus, cuirs ou papiers). Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm).

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques

2. Exemples de structures de colorants :

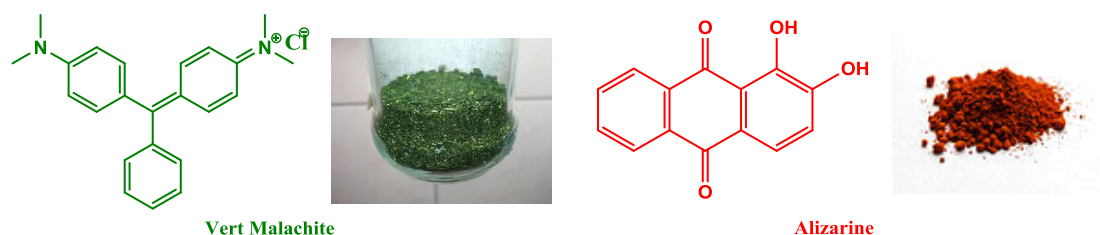


Figure I-1: Structure chimique de quelques colorants

3. Terminologie

Les termes suivants sont souvent employés lors de la discussion d'effets structuraux et quelques définitions.

Un colorant est une espèce chimique colorée soluble dans le milieu qu'elle colore.

Une teinture est un colorant « dissous » dans une fibre : tissu, cheveu, aliment...)



Un **pigment** (mot vient du latin *pigmentum*) est une poudre colorée finement broyée (petites particules de l'ordre du μm) et dispersée dans le milieu qu'elle colore. Le pigment est insoluble dans le milieu. Ce sont des poudres finement divisées), insolubles dans le milieu.



On appelle **chromophore** (de $\chi\rho\omega\mu\alpha$, *couleur* et $\phi\omicron\rho\rho\epsilon\iota\nu$, *porter*) le groupement insaturé éventuellement conjugué responsable de l'absorption.

On appelle **auxochrome** (de $\alpha\nu\xi\epsilon\iota\nu$, *croître*) un substituant qui modifie l'absorption du chromophore, sans présenter, à l'état isolé, d'absorption dans cette région.

4. Les substances responsables de la couleur

Dans une molécule, des **liaisons conjuguées** résultent d'une **alternance entre liaisons simples et liaisons doubles**. Cet ensemble forme un **chromophore**. Une propriété des chromophores est de pouvoir **absorber sélectivement certaines longueurs d'onde**. Il en résulte que les **molécules porteuses de chromophores sont potentiellement colorées (molécules chromogènes)**.

Évolution du maximum d'absorption des polyènes en fonction du nombre n de liaisons conjuguées.

polyène	n	λ_{max} (nm)	couleur perçue
	1	165	incolore
	2	217	incolore
	3	268	incolore
	4	304	incolore
	5	334	incolore
	6	364	incolore
	7	405	Jaune-vert
	8	440	Jaune
	11	485	Jaune-orangé

De manière générale, la longueur d'onde absorbée croît avec le nombre n de doubles liaisons du chromophore. Il y a ainsi un **lien entre la structure de la molécule et la longueur d'onde absorbée** (théorie de Witt 1876). Mais, des **auxochromes** sont des groupements susceptibles de modifier la longueur d'onde absorbée d'un chromophore.

Tableau: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

5. Classification des colorants :

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre (classification technique ou tinctoriale).

✓ *Classification chimique :*

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes : colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, polyméthaniques, colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane, phtalocyanines, colorants nitrés et nitrosés. Ces colorants seront expliqués dans les chapitres qui suivent.

✓ *Classification technique :*

Cette classification se révèle fort utile pour les coloristes dont le rôle est de teindre un textile particulier avec la plus grande efficacité. Au sein de chaque classe, les molécules de colorants démontrent une affinité accrue pour un type de fibres et des propriétés tinctoriales définies. Les classes tinctoriales sont les suivantes : colorants acides, directs, basiques, azoïques, de cuve, au soufre, réactifs, dispersés, pigments ou complexes métalliques.¹

La nomenclature moderne des colorants est insuffisante car chaque firme cherche à donner son propre nom commercial, il y a une tendance générale qui désigne le nom de leur couleur suivi par le groupe de leur emploi, exemple : le rouge acide.

¹ R.M. Christie, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2

6. Relation entre colorant organique et support

Les fibres cellulosiques (fibres d'origine végétales) peuvent être teintées au moyen d'une large gamme de colorants, à savoir :

- réactifs,
- directs,
- de cuve,
- au soufre,
- azoïques (naphtols).

La laine et la soie (Fibres d'origine animale (protéiques)) peuvent être teintées avec les colorants suivants :

- acides (sans métaux),
- à mordant,
- réactifs.

Les fibres de polyamide sont facilement teintées avec divers types de colorants. Les fibres appelées polyacryliques sont hydrophobes et contiennent des groupes anioniques dans leur molécule. Il en résulte qu'elles peuvent être teintées avec des colorants dispersés et basiques.

a) Colorants réactifs : Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement.

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine. Ces colorants ont les structures suivantes :

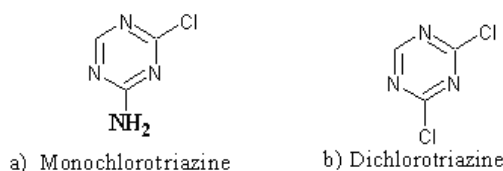
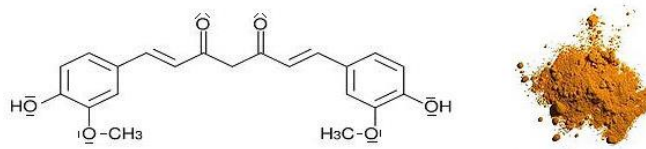


Figure I-2 : les groupes réactifs du colorant réactif

b) Colorants directs : Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché.

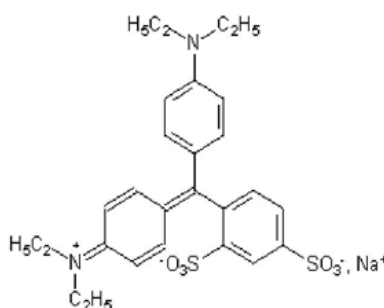


La curcumine est extraite du curcuma

Figure I-3 : Exemple de colorant direct

c) Colorants dispersés : Les colorants en solution ou en émulsion et les pigments – donc des solides- sont introduits et se dispersent dans la matière à colorer. Il faut souvent ajouter un "véhiculeur" pour faciliter la pénétration ; les éléments colorants sont simplement emprisonnés.

d) Les colorants acides ou anioniques : Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.



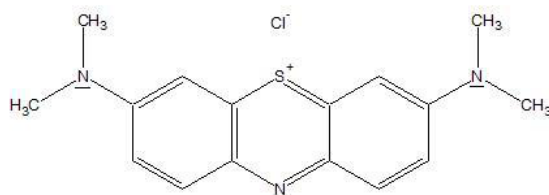
Le bleu patenté V
(colorant alimentaire)

Figure I-4 : Exemple de colorant acide.

e) Les colorants basiques ou cationiques : Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont

Synthèse des colorants

bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.



le bleu de méthylène

Figure I-5: Exemple de colorant cationique.

f) Les colorants à mordants : Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. La couleur finale dépend du mordant, du temps de teinture, de la température...

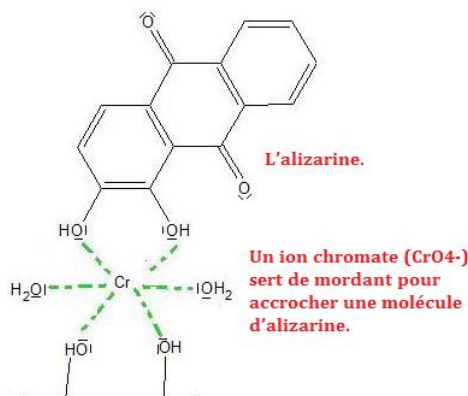


Figure I-6: Exemple de colorant à mordant

g) Colorants de cuve : Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière.

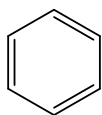
7. Matières premières :

Les matières premières organiques nécessaire à la fabrication des colorants sont peu nombreuses, les plus importants d'entre elles sont : le benzène, le toluène, l'exylène, le naphthalène et l'anthracène qui après une série de transformation telle que la sulfonation, la nitration, l'halogénéation, l'amination, l'hydroxylation, l'oxydation ou la réduction conduisant à beaucoup de produits intermédiaires (1200) entrant dans la composition de plusieurs dizaines de milliers de colorants synthétiques qui correspond à quelques 6000 espèces chimiques différents.

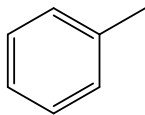
Le pétrole et le goudron de houille sont la principale source des matières premières aromatiques pour l'industrie des colorants.

L'anthracène obtenu à partir de la houille est utilisé pour la production industrielle d'antraquinone telle que l'alizarine, un pigment rouge naturel d'origine végétale. Donc après traitement de la ressource naturelle (goudron de houille et pétrole) on obtient les principales matières de base pour la fabrication des produits intermédiaires des colorants qui sont :

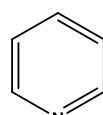
1. Benzène et ses dérivés :



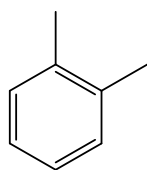
Benzène



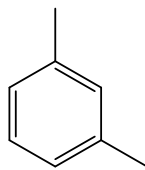
Toluène



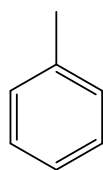
pyridine



ortho-xylène

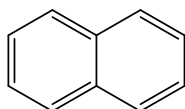


méta-xylène



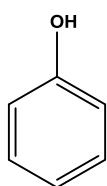
para-xylène

2. Naphtalène :

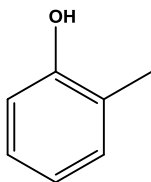


Naphtalène

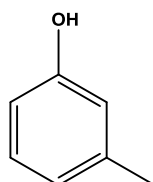
3. Phénol et ses dérivés :



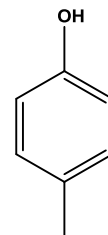
Phénol



ortho-crésol

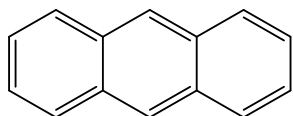


méta-crésol



para-crésol

4. Anthracène :



Anthracène

7.1- Propriétés des matières premières principales :

➤ Benzène :

Formule brute : C_6H_6

Masse molaire : $78,1118 \pm 0,0052$ g/mol

T°fusion : $5,5^\circ C$

T°ébullition : $80,1^\circ C$

Solubilité : dans l'eau à $25^\circ C$: 1,79 g/L

Apparence : Liquide incolore, d'odeur caractéristique.

➤ Toluène :

Formule brute : C_7H_8

Masse molaire : $92,1384 \pm 0,0062$ g/mol

T°fusion : $-95^\circ C$

T°ébullition : $110^\circ C$

Solubilité : $0,53$ g.l⁻¹ dans l'eau infinie dans l'éthanol, l'acétone, l'hexane, le dichlorométhane.

Apparence : Liquide incolore, d'odeur caractéristique.

➤ Naphtalène :

Formule brute : $C_{10}H_8$

Synthèse des colorants

Masse molaire : $128,1705 \pm 0,0086$ g/mol

T°fusion : 80,2°C

T°ébullition : 217,96°C

Solubilité : 32 mg·l⁻¹ eau à 20 °C. Sol dans éthanol, éther, benzène, chloroforme, acide acétique, acide chlorhydrique, et dans les huiles.

Apparence : Cristaux incolores sous forme d'écailles.

➤ **Phénol :**

Formule brute : C₆H₆O

Masse molaire : $94,1112 \pm 0,0055$ g/mol

T°fusion : 43°C

T°ébullition : 182°C

Solubilité : 76,04 g·l⁻¹ d'eau.

Apparence : cristaux incolores à jaunes ou rose clair, d'odeur caractéristique.

7.2- Matières auxiliaires :

Se sont les composés minéraux et organiques qui accompagnent les matières principales :

Quelques produits minéraux:

H₂SO₄, HCl, HNO₃, NaOH, KOH, Na₂CO₂, NaHSO₄, Na₂S, NaNO₂, Na₂SO₄, NaHSO₃, CuSO₄.5H₂O, AlCl₃, KMnO₄, Cl₂, Br₂, S, CS₂.

Quelques produits organiques:

CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃COOH, H₂CO, C₂H₅Cl, C₄H₃Br, C₆H₅Cl, Ph-CH=CH₂ (styrène).

8. Produits intermédiaires (semi- produits) :

La synthèse des colorants dans l'industrie s'effectue en deux étapes successive :

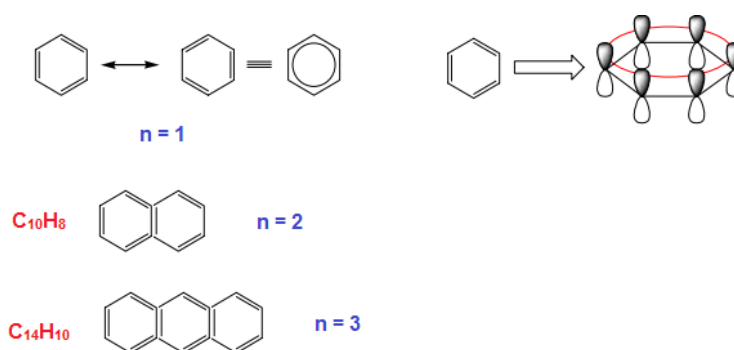
Matière de base → **Produits intermédiaires** → **Colorants**

La matière de base les plus utilisés sont : benzène, toluène, naphtalène et anthracène.

8.1- Structures et propriétés des produits aromatiques :

Les composés aromatiques sont des composés cycliques formés à partir du benzène et de ses dérivés. Le benzène est un carbure d'hydrogène liquide vendu parfois dans le commerce sous le nom de benzine. Il est peu abondant dans la nature. On le trouve en faible quantité dans certains pétroles. C'est un produit industriel très important ; ses nombreux dérivés trouvent des applications aussi bien dans le domaine des insecticides que dans ceux des fibres textiles synthétiques, des produits pharmaceutiques, des détergents, des explosifs... On le prépare à partir des pétroles ou des houilles.

Le benzène possède bien $4n+2$ électrons π (la règle de Hückel) avec $n=1$ et de plus tous ses électrons π sont bien dans un même plan.



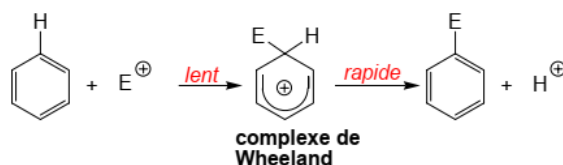
8-2- Les principales réactions dans la synthèse des produits intermédiaires :

Avant d'être transformé en colorant, les matières de base subissent une série de transformation chimique pour conduire aux produits intermédiaires généralement incolores ou très peu colorés.

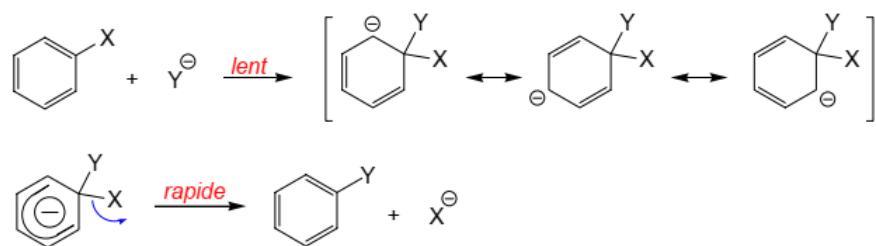
Les principales réactions chimiques mise en jeu pour la fabrication des produits intermédiaires sont les suivants :

Substitutions électrophiles SEAr :

Mécanisme général de la réaction de substitution électrophile : ici l'électrophile est noté E . La première étape est lente, alors que la seconde étape est rapide, l'intermédiaire réactionnel est appelé complexe de Wheeland. Lors de la seconde étape on regagne l'aromaticité.

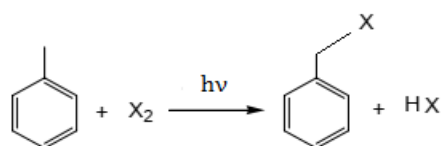


Substitutions nucléophiles aromatiques S_NAr :

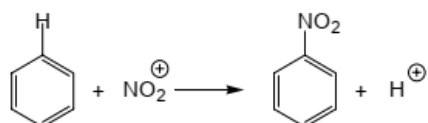


Substitution radicalaire :

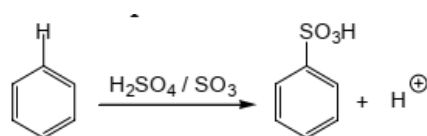
La position de l'électron libre du radical carboné se déplace par mésomérie et augmente la stabilité de la forme. La position benzylique est donc favorisée.



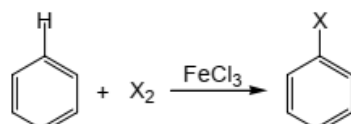
➤ **Nitration** : La réaction de nitration permet d'introduire le groupement NO₂ sur un cycle aromatique. Pour cela on utilise un mélange de HNO₃ et H₂SO₄ ce qui permet de former l'entité électrophile NO₂⁺.



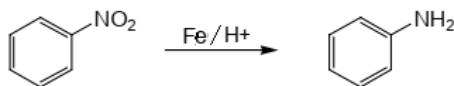
➤ **Sulfonation** : Pour faire une sulfonation on a besoin de former l'entité électrophile HSO₃⁺, obtenue par le mélange de H₂SO₄ et de SO₃. Cette réaction est réversible (H₂O, H⁺ catalytique, 100°C).



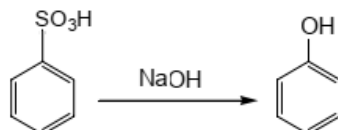
➤ **Halogénéation** : Les halogènes ne sont pas assez électrophiles pour pouvoir "rompre" l'aromaticité. On rajoute donc dans le milieu un acide de Lewis (FeCl₃, AlCl₃, ...) qui rend l'halogène plus électrophile.



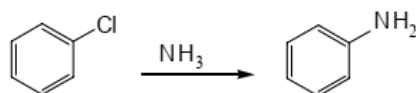
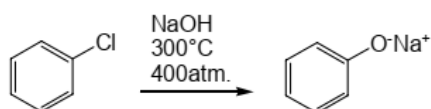
➤ **Réduction du groupe NO₂ en NH₂** : Le nitrobenzène est réduit en sel d'aniline par Sn/HCl concentré. Au lieu de Sn, le Zn ou Fe peut également être utilisé pour réduire le nitrobenzène en aniline.



- **Substitution du groupe SO₃H par OH :**



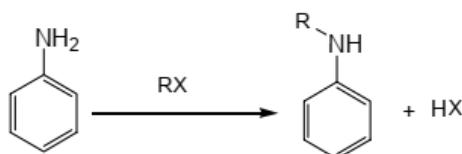
- **Substitution de Cl par OH ou NH₂ :**



Concernant les groupes partant, on peut établir le classement suivant : F > NO₂ > OTs > SO₂Ph > Cl, Br, I > N₃ > NR₃⁺ > OAr, OR, SR, NH₂. Alors qu'en série aliphatique NO₂, OR, OH, SO₂R, SR, sont de très mauvais groupes partant, lorsqu'ils sont liés à un aromatiques, ils deviennent de très bons nucléophiles.

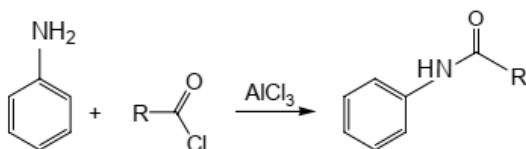
Concernant les nucléophiles, on peut établir le classement suivant : NH₂⁻ > Ph₃C⁻ > PhNH⁻ > ArS⁻ > RO⁻ > R₂NH > ArO⁻ > OH⁻ > ArNH₂ > NH₃ > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > H₂O > ROH. Curieusement CN⁻ qui est un bon nucléophile en version aliphatique devient un très mauvais nucléophile en série aromatique.

➤ **Alkylation du groupe amines :** La méthode a priori la plus simple pour alkyler l'atome d'azote d'une amine consiste à la faire réagir avec un dérivé halogéné. Avec une amine primaire ou secondaire il y a substitution d'un atome H par un groupe alkyle.

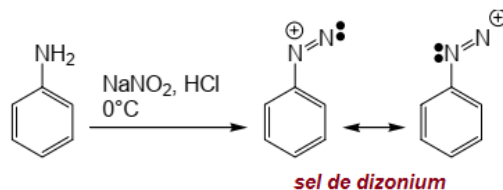


➤ **Acylation :** Cette réaction permet d'introduire un groupement acyle. Dans toutes ces réactions, on introduit un composé en quantité catalytique (AlCl₃). Ici c'est différent, on doit introduire AlCl₃ en **quantité stœchiométrique** car il va se complexer avec le produit formé et ne réagira plus. D'où l'obligation d'introduire une quantité stœchiométrique.

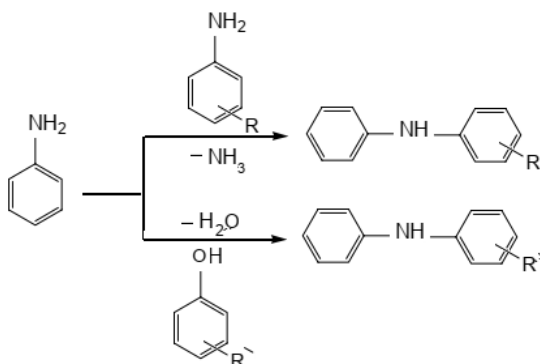
Synthèse des colorants



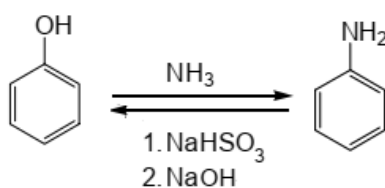
➤ **Diazotation des amines** : La diazotation permet de faire des couplages. Cette réaction est utilisée notamment pour la préparation de colorants. L'énorme inconvénient de ces réactions réside dans les conditions opératoires. En effet, il ne faut pas dépasser les 5°C, car au-dessus de 5°C le produit se dégrade et libère de l'azote.



➤ **Arylaminon** : dans le but d'obtention d'amines aromatiques secondaires.

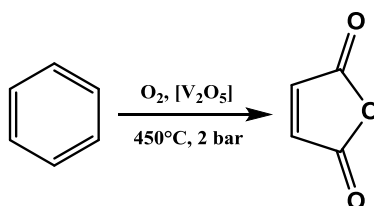


➤ **Substitution de NH₂ par OH et inversement** : La réaction de Bucherer est une réaction organique réversible qui permet de convertir un phénol en amine par réaction avec l'ammoniaque et le bisulfite de sodium.



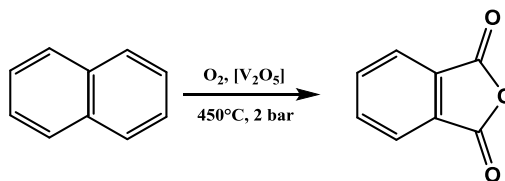
➤ **Oxydation** :

✓ L'oxydation du benzène est une réaction d'intérêt essentiellement industriel. On obtient l'**anhydride maléique**.

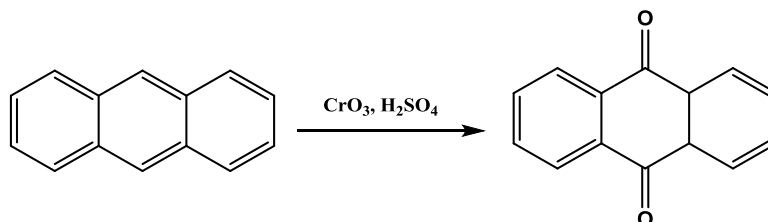


Synthèse des colorants

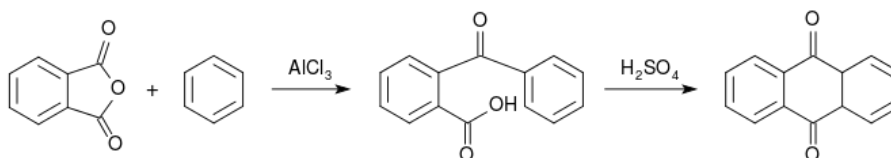
✓ Dans les mêmes conditions, le naphthalène conduit à l'**anhydride phtalique**.



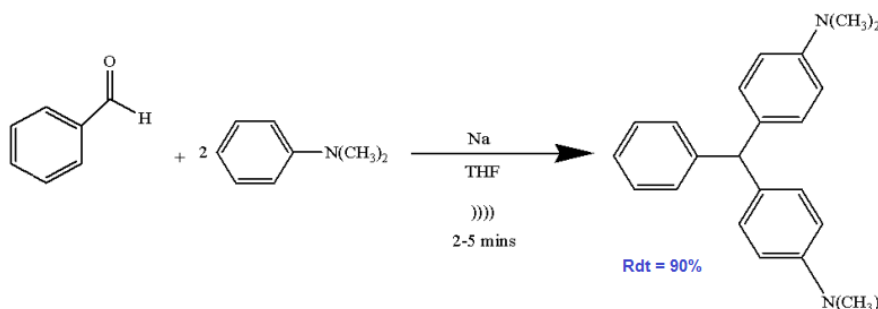
✓ Elle conduit à la formation d'une **quinone**, l'antraquinone, ce qui témoigne du faible caractère aromatique du cycle central de cette molécule.



➤ **Réaction de condensation** : il existe plusieurs réactions de ce type, la condensation du benzène avec l'acide phtalique en présence d' $AlCl_3$ (substitution de Friedel et Crafts). Le produit de cette réaction est l'acide o-benzoylbenzoïque, qui subit ensuite une nouvelle condensation, cette fois intramoléculaire, pour former l'antraquinone.



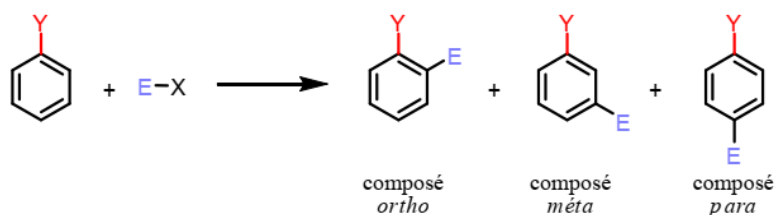
La condensation du benzaldéhyde avec le N-N-diméthylaniline (condensation de Baeyer) dans des conditions sonores donne un rendement élevé d'un colorant du méthane et la réaction se termine en 2 à 5 minutes.



➤ **Polysubstitution** : La majorité des composés aromatiques présentent au moins deux substituants sur le noyau aromatique. La réaction SEAr étant l'une des réactions

Synthèse des colorants

les plus employées pour l'introduction de groupes fonctionnels, sur les noyaux aromatiques, il est nécessaire d'étudier la réactivité des aromatiques substitués ainsi que des règles d'orientation (régiosélectivité)



Deux questions importantes:

- 1) Le composé portant le substituant Y sera-t-il plus ou moins réactif que le benzène?
- 2) En fonction de Y, observe-t-on une sélectivité en faveur d'un (ou plus) isomère *ortho-méta-para*?

Vitesses de nitration (HNO₃, H₂SO₄) de benzènes monosubstitués

	 1.0 1.0 1.0	 43 3 55	 8 4 75	 0.03 0.0 0.14	 0.0025 0.022 0.004
V _{tot}	6	147	99	0.2	0.022
V _{rel}	1.0	24.5	16.5	0.033	0.004

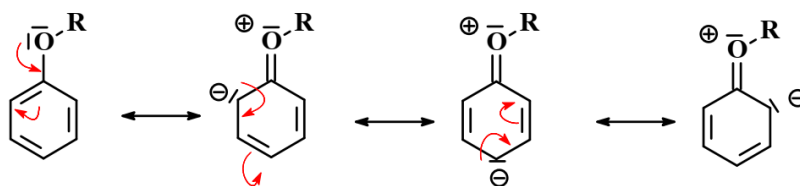
- ✓ Les deux groupes donneurs accélèrent la réaction et orientent en (ortho)-para.
- ✓ Le groupe accepteur ester ralentit la réaction et oriente (par défaut) en méta.
- ✓ Le chlore ralentit la réaction et oriente en (ortho)-para

La régiochimie de la substitution électrophile :

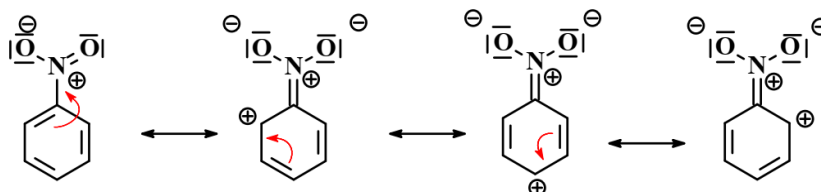
Les substituants possédant une ou plusieurs paires électroniques libres sur l'atome porté par le noyau aromatique sont donneurs d'électrons par effet mésomère : **effet +M**.

Comme le montrent les formules de résonance, les positions **ortho et para** sont enrichies en électrons: elles seront donc attaquées préférentiellement par un réactif électrophile.

Synthèse des colorants



Les substituants dont l'atome porté par le cycle ne possède pas de pair libre peuvent être capteurs d'électrons π du noyau par effet mésomère : **effet -M**.



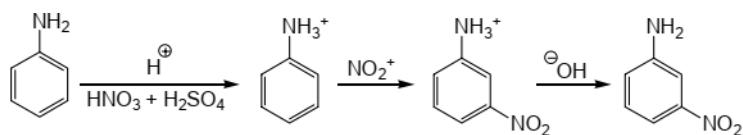
Les formules de résonance montrent que les positions ortho et para sont appauvries en électrons: les positions **méta** seront attaquées préférentiellement par un réactif électrophile.

Règle d'orientation de Holleman

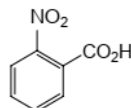
Substituant	Activation	Orientation
-NH ₂ amines -NHR -NHRR' -OH phénols -OR éthers -NHCOR amides (anilides) -OCOR esters de phénols -aryle -alkyle	activant	<i>ortho-para</i>
-F -Cl -Br -I	désactivant	<i>ortho-para</i>
-COH aldehydes -COR cétones -COOR esters -COOH acides -CN nitriles -SO ₃ H acides sulfoniques -CF ₃ trifluorométhyle -NH ₃ ⁺ ammoniums -NO ₂ nitro	désactivant	<i>méta</i>

Modification du "pouvoir directeur" : Il est souvent nécessaire de modifier le sens de l'effet d'orientation des substituants.

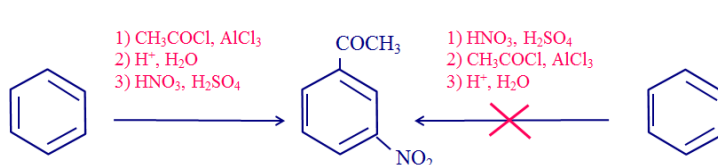
Synthèse des colorants



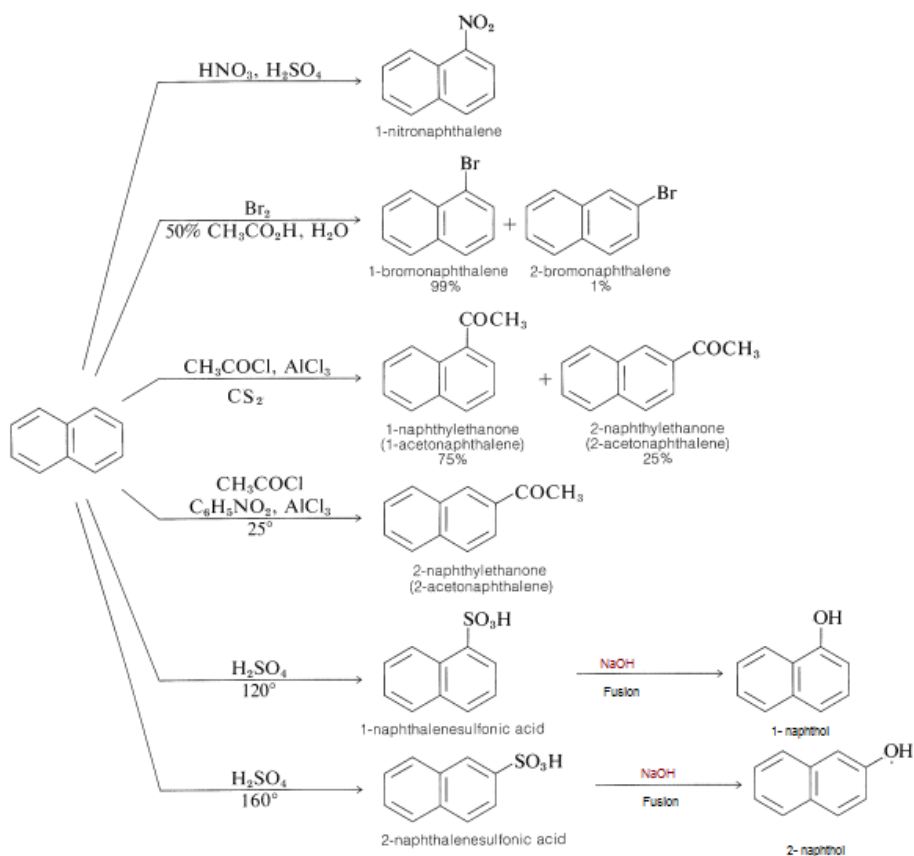
Exercice : 1) proposer une voie de synthèse du composé suivant à partir du benzène.



2) Expliquez le résultat suivant:

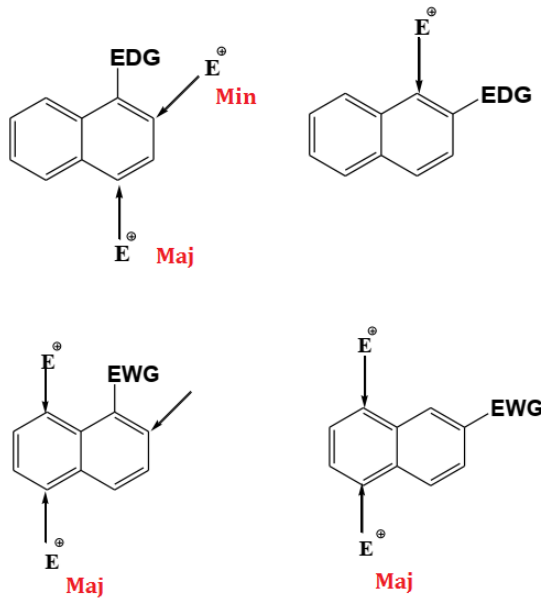


Exemples de quelques réactions de substitution électrophile des polycycliques:

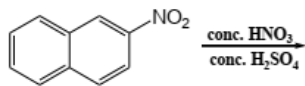
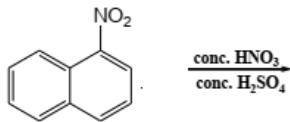
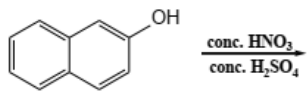
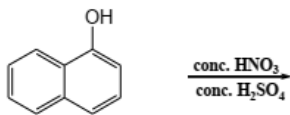


Les groupes activant (**Electrodonating group (EDG)**) Ex : **NH₂, OR, alkyl**..... dirigent l'électrophile vers le même anneau, tandis que les groupes désactivant (**Electrowithdrawing group (EWG)**) Ex : **NO₂, CO, COOH, CN, SO₃H**..... le dirigent vers l'autre anneau.

Synthèse des colorants



Exemple : compléter les réactions suivantes :



Chapitre II : Couleur et état de transition électronique

1. Introduction :

La lumière est une forme particulière de l'énergie qui se propage sous forme d'ondes électromagnétiques. Les différentes grandeurs qui permettent de la caractériser sont :

- La distance parcourue pendant une ondulation appelée longueur d'onde (λ)
- Le nombre d'ondulations par unité de longueur ou nombre d'onde ($\bar{\nu}$)
- Le nombre de longueurs d'onde parcourues par unité de temps ou fréquence ($\nu = c\bar{\nu}$ où c est la célérité de la lumière).
- L'énergie transportée par l'onde lumineuse et qui peut être reliée aux grandeurs précédentes par les relations : $E = h\nu = hc\bar{\nu} = hc/\lambda$, où h est la constante de Planck.

Le spectre des radiations électromagnétiques est très large, et bien qu'il y ait une continuité dans les valeurs de λ , on peut y distinguer plusieurs domaines particuliers (**Figure II.1**). Le domaine de la lumière visible, qui est le seul auquel l'œil humain est sensible, n'est en fait constitué que par une bande très étroite de longueur d'onde comprise entre l'infrarouge et l'ultraviolet. A l'intérieur de ce domaine la valeur de la longueur d'onde caractérise la lumière perçue. Une lumière blanche est formée par la juxtaposition de toutes les longueurs d'onde du domaine visible avec une égale intensité. En plus de son aspect ondulatoire, on peut décrire un rayonnement comme un flux de particules appelées photons ; ils représentent la quantité minimale d'énergie pouvant être échangée avec la matière.

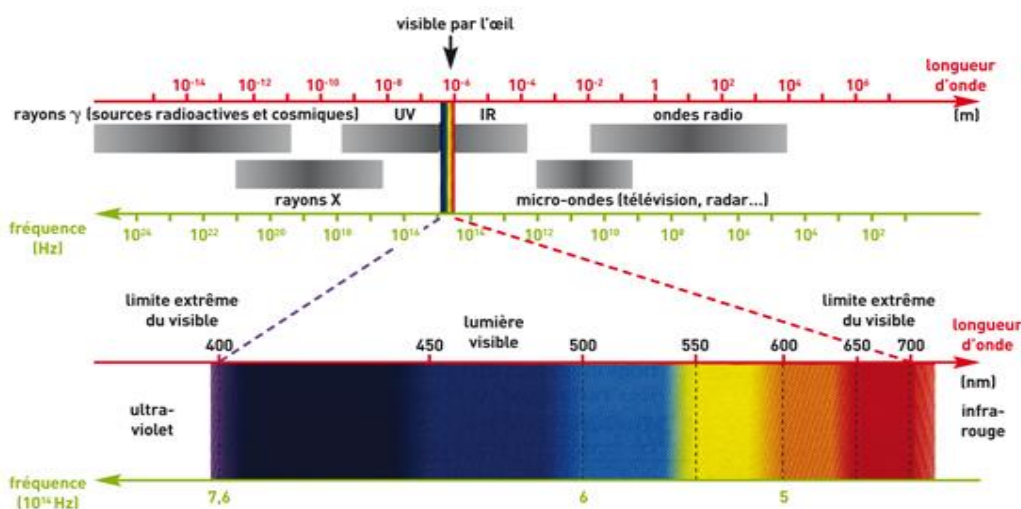
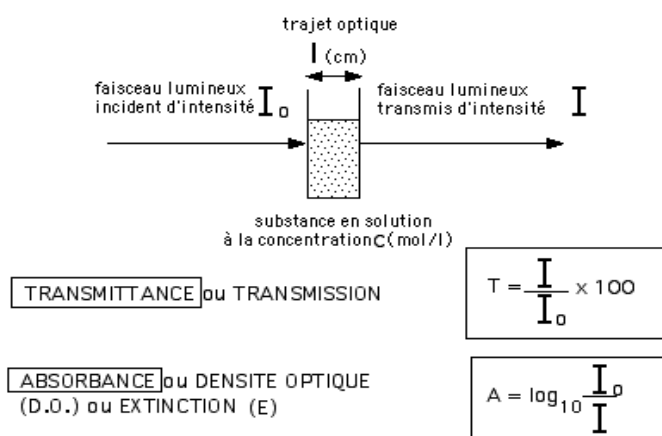


Figure II.1 : Domaines des radiations électromagnétiques.

Lorsque la lumière entre en interaction avec la matière, elle peut être réfléchiée, transmise, absorbée ou diffusée. L'absorption d'une radiation lumineuse par les atomes ou les molécules provoque une transition entre un niveau d'énergie faible (état fondamental) et un niveau d'énergie plus élevé (état excité), Cet état, dit excité, est toujours instable et sa durée de vie est très courte. Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon.

2. Loi d'absorption :

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).



Variations de I , T et A

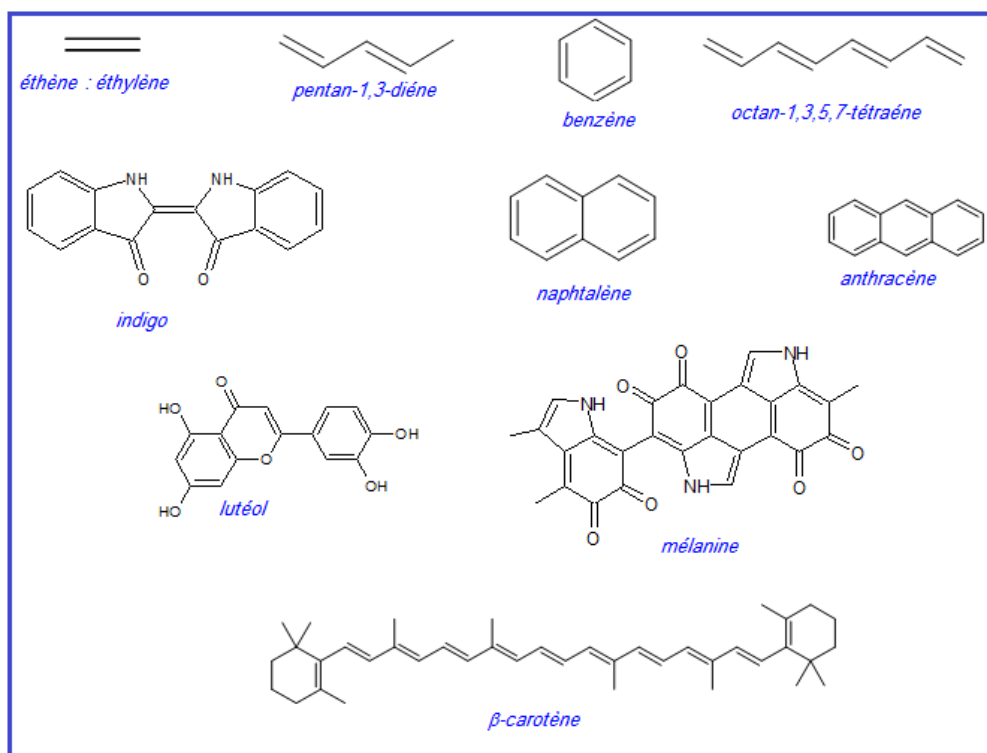
	I	T	A
Milieu transparent	I_0	100%	0
milieu opaque	0	0%	infinie

Généralement la couleur des substances organiques a pour origine la présence d'une ou de plusieurs liaisons insaturées. Ces liaisons ou les groupes de liaisons responsables de la couleur sont appelés chromophores (ex : C=C, C=O, C=N, N=N). Les groupements qui ne participent pas directement à la couleur mais qui ont la faculté d'augmenter les propriétés d'un chromophore sont appelés auxochromes (ex : Cl, NH₂, OH).

Synthèse des colorants

Exercice : 1) Compléter le tableau suivant :

	Nb de liaisons conjuguées	Couleur	Longueur d'onde de la radiation la plus absorbée (λ)
éthylène	0	incolore	165 nm
pentan-1,3-diène	2	incolore	220 nm
benzène	3	incolore	254 nm
octan-1,3,5,7-tétraène	4	incolore	305 nm
naphtalène	5	incolore	314 nm
anthracène	7	incolore	380 nm
Lutéol	8	jaune	550 nm
indigo	9	bleu	480 nm
b-carotène	11	orange	600 nm
mélanine	15	brun à noir	750 nm

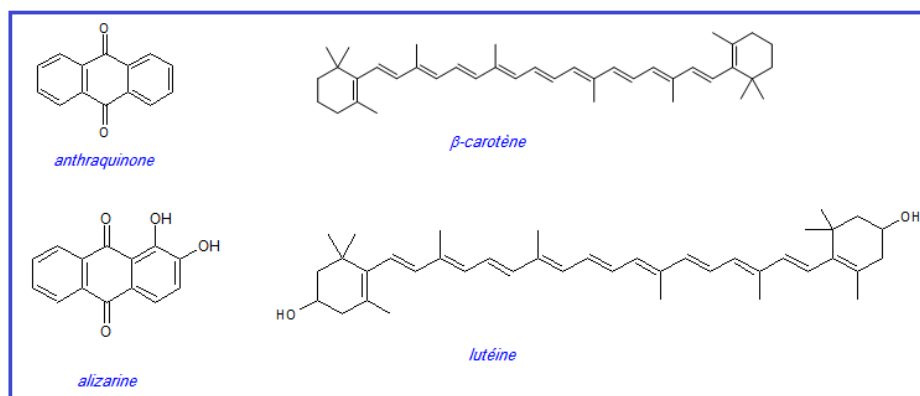


2) Quelle semble être l'influence du nombre de liaisons doubles conjuguées sur la longueur d'onde des radiations absorbées ?

- Plus le nombre de liaisons doubles conjuguées augmente, plus la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde

3) Les groupes auxochromes : Compléter le tableau suivant

	Nb de liaisons conjuguées	Couleur
anthraquinone	8	<i>jaune</i>
Alizarine	8	<i>rouge</i>
b-carotène	11	<i>orange</i>
lutéine	11	<i>jaune</i>



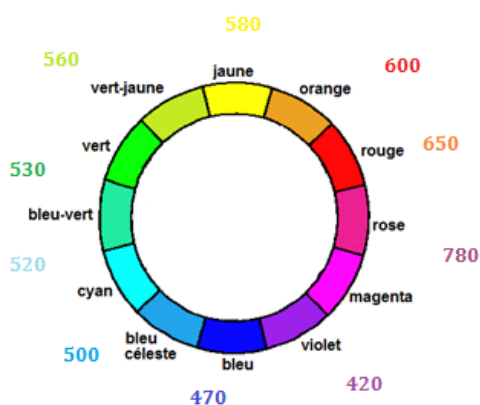
4) Comment peut-on expliquer la différence de couleur entre l'Anthraquinone et l'Alizarine ? Entre le bêta-carotène et la lutéine ?

- La présence du groupement —OH a modifié la couleur de la molécule.

3. Absorption et couleur

La couleur est due aux ondes lumineuses. Lorsque le corps absorbe les rayons lumineux d'une certaine longueur d'onde, le corps est coloré. La couleur du corps sera la couleur complémentaire à celle correspondant à la longueur d'onde absorbée.

Pour connaître la couleur complémentaire d'une couleur donnée, on utilise un cercle chromatique : dans ce cercle, deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées.

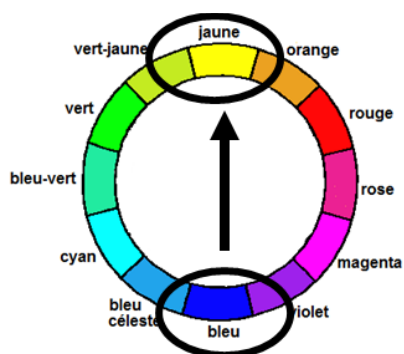


Synthèse des colorants

Question : Choisir la bonne réponse

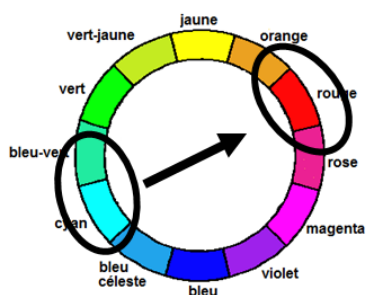
- La couleur perçue d'une substance correspond à la couleur complémentaire de la (ou des) radiation(s) absorbée(s).
- La couleur perçue d'une substance correspond à la couleur complémentaire de la (ou des) radiation(s) transmise(s).

Exemple 1 : Le colorant Soudan I absorbe majoritairement dans le bleu.



↳ Le colorant Soudan I absorbe dans le bleu, donc transmet sa couleur complémentaire : le jaune

Exemple 2 : Le colorant Soudan II absorbe majoritairement dans le vert et le bleu







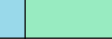





↳ Le colorant Soudan II absorbe le vert et le bleu, donc transmet le rouge

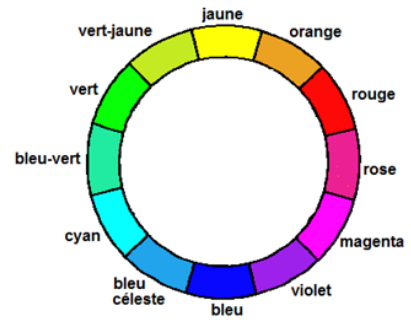
Exemple 3 : Déterminer la couleur des molécules suivantes

	Longueur d'onde de la radiation la plus absorbée	Couleur absorbée	Couleur de la molécule
Cyanine	523 nm	vert	magenta
Carbocyanine	604 nm	orange	bleu céleste
Dicarbocyanine	707 nm	rouge	cyan

Longueurs d'ondes (en nm) et couleurs

Synthèse des colorants

400 – 435	435 – 480	480 – 490	490 – 500	500 – 510
				
violet	bleu	bleu céleste	cyan	bleu-vert
510 – 560	560 – 580	580 – 595	595 – 610	610 – 750
				
vert	vert-jaune	jaune	orange	rouge



Chapitre III : Colorants azoïques

1. Généralités :

Il s'agit d'un colorant dont lesquels les systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques sont liés par un groupe chromophore **azo (-N=N-)** appelé **groupe azoïque**. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application et diversité de structure, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes.

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. La figure III-1 donne un exemple de colorant azoïque :



Figure III-1 : Exemple de colorant Azoïque

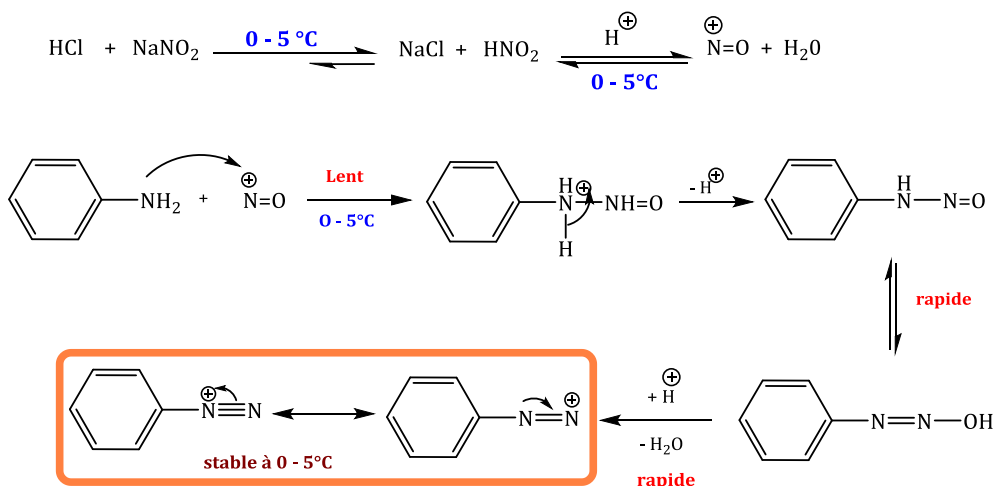
2. L'obtention d'un composé azoïque :

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

2.1- Diazotation

La diazotation correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines primaires pour former les sels de diazonium. La réaction se déroule à froid dans l'intervalle de température comprise entre 0-5°C (bain de glace).

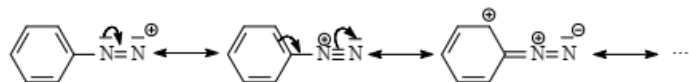
Synthèse des colorants



Propriétés et réactivités des sels de diazoniums :

Les sels de diazoniums ont été découverts en 1858 par le chimiste Allemand Johann Peter Griess. Leur découverte avait alors révolutionné la chimie des colorants.

Dans la série aromatique, la stabilité des sels 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, en effet, des explosifs et peuvent déflagrer 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.

En raison de leur grande réactivité, les sels diazoniums permettent de réaliser plusieurs types de transformations. Leurs applications peuvent être résumées en trois grandes familles de réactions. Les réactions d'addition sur la fonction chimique diazonium **(A)**, les substitutions du diazote **(B)** et les réductions du sel **(C)**

Synthèse des colorants

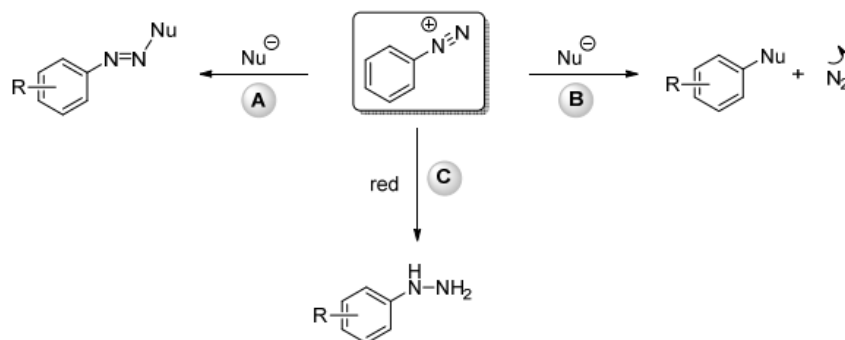


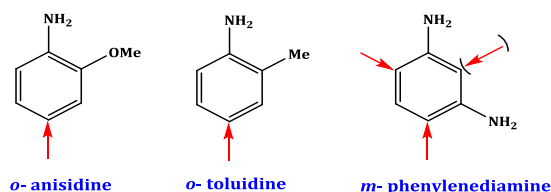
Schéma: réactivité générale des diazoniums.

Les additions de nucléophiles comme les anilines tertiaires, les phénols et les aryles zinciques donnent lieu à la formation de fonctions azo. Cette réaction est notamment très utilisée pour la synthèse de colorants azoïques (*réaction de copulation*).

2.2- Copulation :

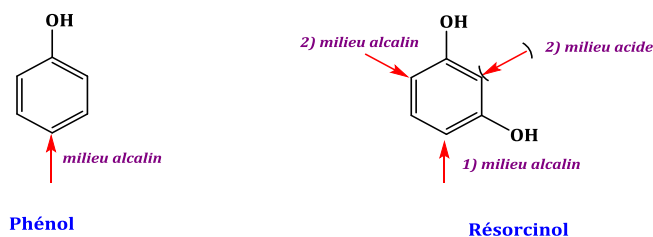
La réaction de copulation azoïque est une substitution électrophile du cation diazonium ArN₂⁺ avec toute substance possédant un hydrogène activé. Les substances qui copulent avec les sels de diazonium sont : les phénols, naphhtols, aminophénols, aminonaphhtols....., la copulation est très dépendante du pH :

✓ Les copulations avec les amines sont habituellement effectuées dans une solution légèrement **acide**, l'espèce réactive étant la molécule d'amine libre.



Les flèches indiquent la position habituelle de couplage.

✓ Avec les dérivés phénols, les copulations sont habituellement effectuées dans une solution **alcaline** :



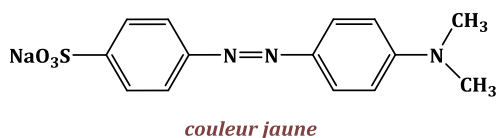
Le résorcinol est également important ; le couplage se produit d'abord dans la position-4 et puis selon le pH auquel le deuxième couplage est fait, à savoir : pH 5-8, la position-2; pH > 8, position-6.

3. Structure et propriétés des colorants azoïques :

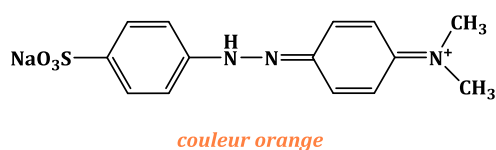
Les colorants azoïques peuvent exister sous deux formes : tautomérie benzylique et quinonique, la prédominance d'une forme dépend de la structure chimique du colorant et du milieu où se trouve. L'existence de la structure quinonique entraîne toujours l'approfondissement de la couleur, ce phénomène est la base de la théorie des indicateurs.

Exemple du méthyl orange :

- **La forme benzylique :**

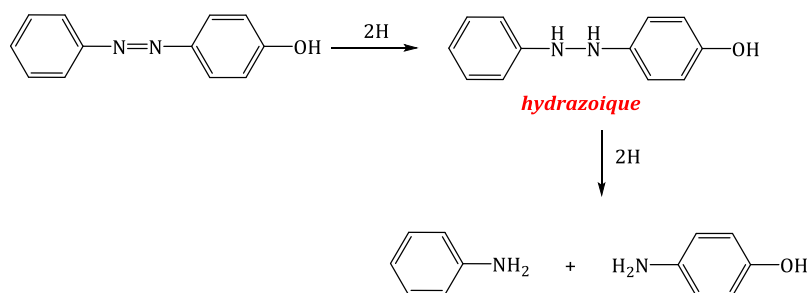


- **La forme quinonique :**



Certains colorants azoïques n'existent que sous la forme benzylique, parmi les propriétés chimique des azoïques, leur réduction aboutie à la formation des amines initiales avec la destruction du groupement azoïque.

La réduction passe par un intermédiaire stable de forme des hydrazoïques.



Dans l'industrie textile, on utilise cette réaction pour réaliser les motifs blancs sur les tissus colorés.

4. Familles des composés azoïques :

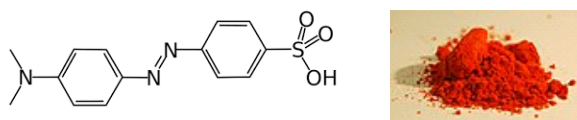
Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de liaisons azo qu'on trouve dans leurs molécules :

a. Colorants monoazoïques :

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale : $X-N=N-Y$ (X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques).

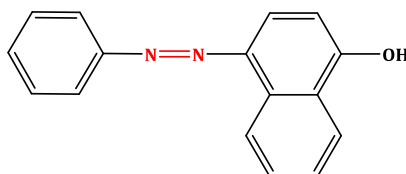
Quelques exemples :

1) Un exemple de cette famille est l'**hélianthine**, autrement appelée **méthylorange** (MO), **orangé III** ou encore **orangé de méthyle**, est un indicateur coloré utilisé pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). Il est préparé par la copulation de N,N-diméthylaniline et le diazoïque de l'acide sulfanilique (amine aromatique primaire).



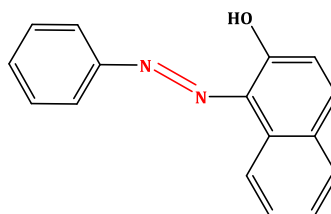
Hélianthine

2) La copulation du diazoïque de l'aniline avec l' α -naphtol conduit au brun organol :



4- hydroxynaphtalène azobenzène

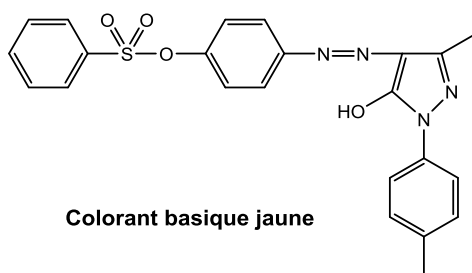
3) La copulation du diazoïque de l'aniline avec le β -naphtol conduit au jaune Soudan ou Sudan I :



2- hydroxynaphtalène azobenzène

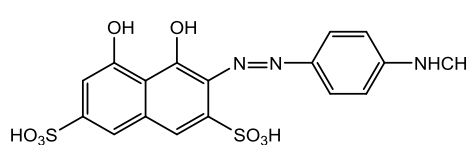
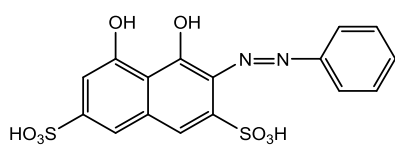
4) Un autre exemple récent, est le colorant basique jaune utilisé pour la coloration dans la masse de l'acétate de cellulose et qui présente une bonne solidité à la lumière et au lavage.

Synthèse des colorants

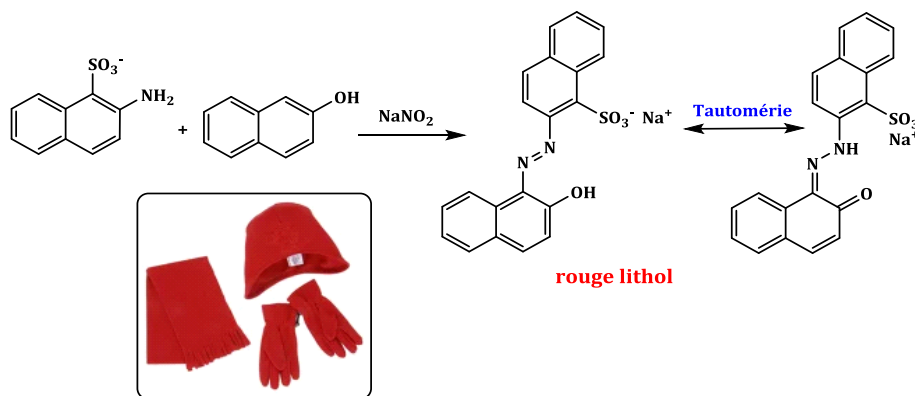


5) Pour préparer ces colorants, on utilise les dérivés de l'aniline comme diazoïque et le composé naphténiq ue comme copulant, et les nuances de ces colorants sont plus profonde que celle de colorants de type benzène azo-benzène.

Le remplacement de l'aniline par ses dérivés provoque un effet bathochrome permettant d'obtenir les colorants bleu violet.

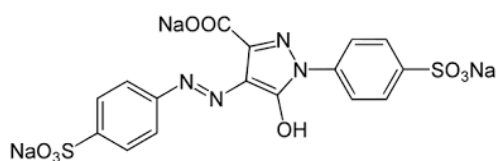


6) Le naphht-2-ol se couple avec un électrophile 2-aminonaphtalène-1-sulphonique pour produire un colorant rouge-orange intense (rouge lithol), et la forme tautomère hydrazone est la forme la plus stable observée :



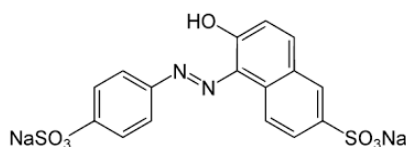
7) Des colorants alimentaires : On trouve aussi des colorants alimentaires parmi les colorants azoïques :

■ Le jaune **E 102**, la tartrazine :

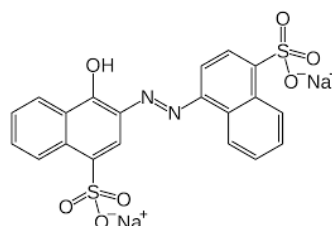


Synthèse des colorants

📖 L'orange E 110, le jaune orangé sunset (ou jaune orangé S ou jaune 6) ; il est aussi utilisé comme colorant de certains parfums.



📖 Le rouge E 122, l'azorubine (ou carmoisine)



b. Colorants diazoïques :

Ce sont des colorants qui contiennent deux groupes azoïques, ils font partie des colorants azoïques directs (une grande affinité pour les cotons).

En fonction de leurs méthodes de synthèse, on les divise en trois groupes, dans lequel la flèche part de l'amine diazotée et aboutit au copulant :

- ✓ Diazoïques primaires ou symétriques : $D \rightarrow C \leftarrow D'$
- ✓ Diazoïques secondaires asymétriques : $(D \rightarrow C) \rightarrow C'$
- ✓ Diazoïques secondaires symétriques : $C \leftarrow D \rightarrow C'$

- **Diazoïques primaires ou symétriques : $D \rightarrow C \leftarrow D'$:**

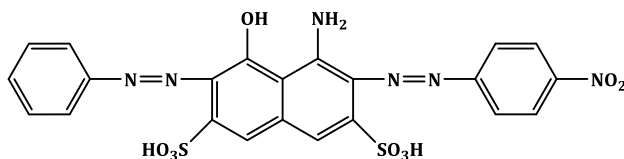
Ce sont des colorants qui résultent de la copulation de deux moles de diazoïques sur un même copulant ($D \rightarrow C \leftarrow D'$). Dans cette série figurent surtout les dérivés de la résorcine et de la m-phénylènediamine ; la plupart du temps, ils sont bruns, verts, bleus mats et noirs.

L'ordre et les conditions des deux copulations successives ne sont pas indifférents.

Synthèse des colorants

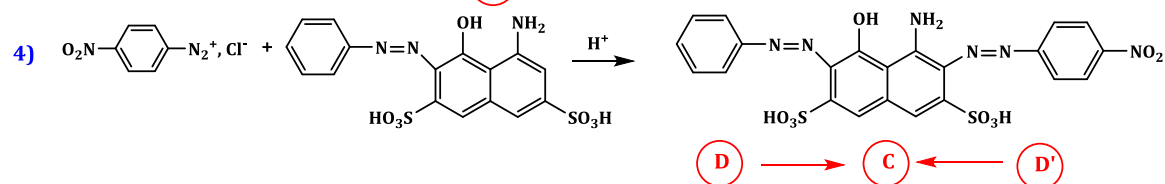
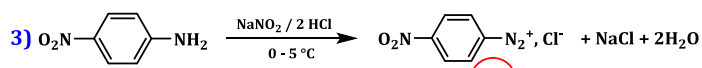
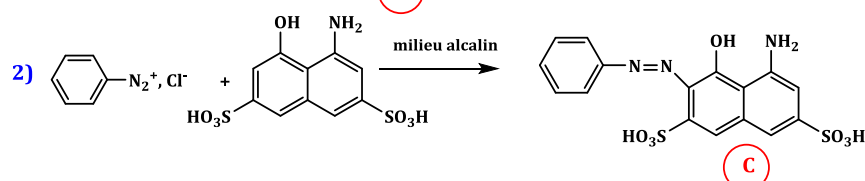
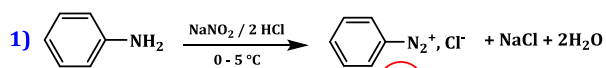
Exemples :

1)

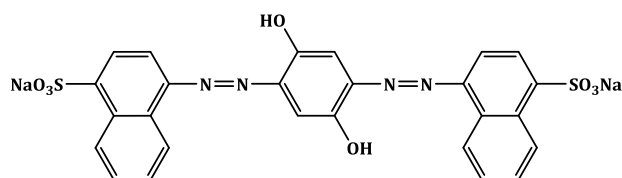


Colorant acide bleu

Synthèse :



2)



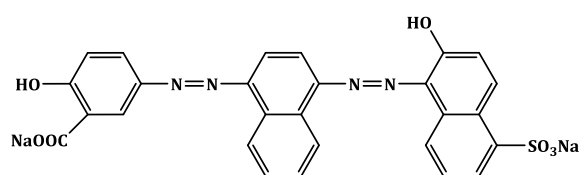
Colorant brun pour laine

- Diazoïques secondaires asymétriques : **(D → C) → C'**

On nomme diazoïques secondaires ceux qui résultent de la diazotation d'un aminoazoïque suivie d'une copulation sur un second composant :

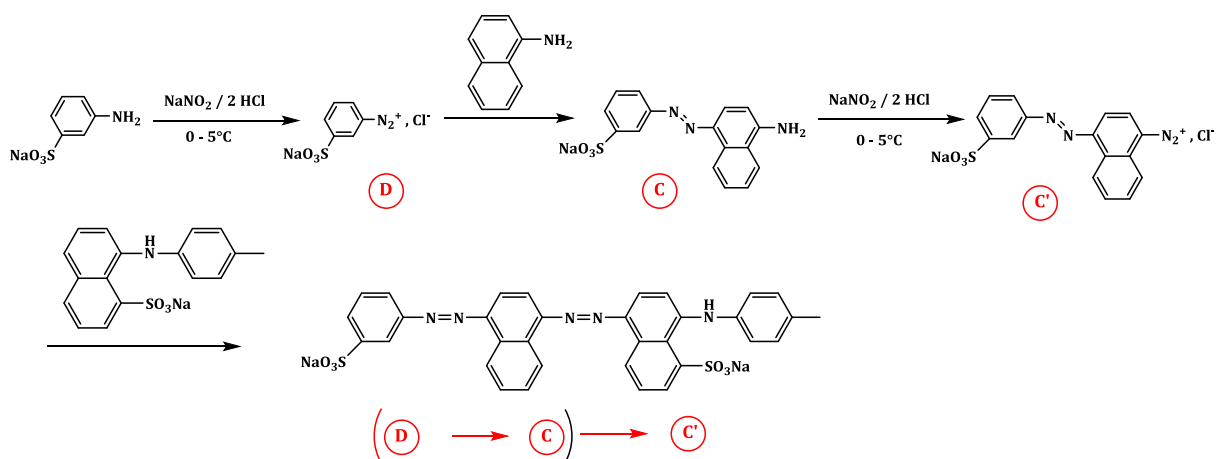
Exemples :

1)



Colorant violet acide

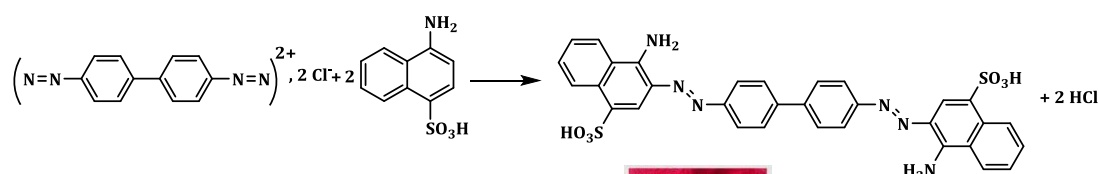
2)



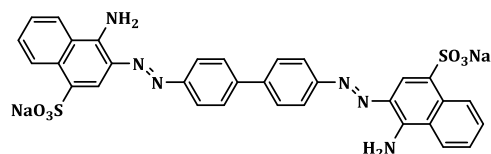
- **Diazoïques secondaires symétriques : C ← D → C**

Si **D** contient deux groupes amine primaire, il peut parfois subir deux diazotations et conduit alors à des diazoïques primaires (**C = C' ou C ≠ C'**), les dérivés benzilines sont les plus utilisés.

Exemple : La copulation du bis-diazoïque de la benzidine avec l'acide naphthionique donne le rouge Congo, qui a été préparé par Boettiger en 1884. Ces colorants, obtenus à partir de la benzidine et d'autres diamines, représentèrent un réel progrès comme colorants pour tissus car ils permettaient de teindre directement le coton sans "mordant".



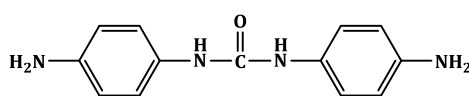
En milieu basique:



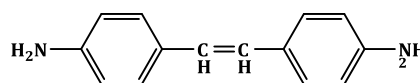
Colorant rouge congo



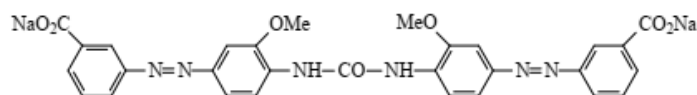
Les dérivés benzidines sont cancérigènes, pour diminuer leur effet, ils ont utilisé :



4,4'-diaminodiphényl urée



4,4'-diaminostylbène

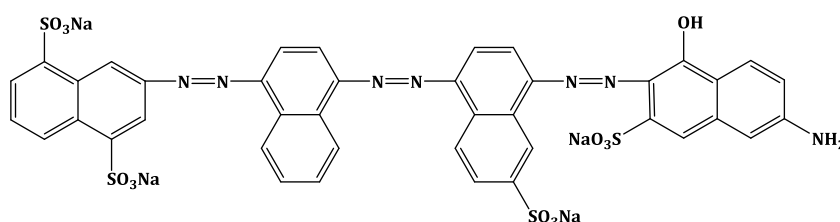


colorant jaune

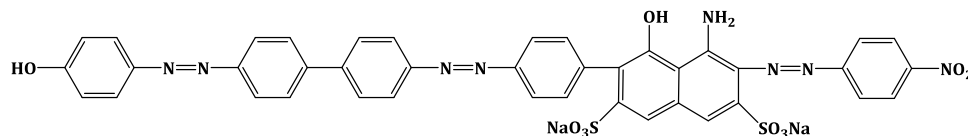
c. Colorants triazoïques et polyazoïques :

Pour réaliser des nuances profondes (vert, brun ou noir), il faut introduire un troisième groupe azo (-N=N-) dans la molécule, la plupart sont des colorants directs et sont généralement utilisés pour la teinture du cuir.

Deux exemples sont largement répandus sont :



Colorant direct bleu



Colorant vert diazol B

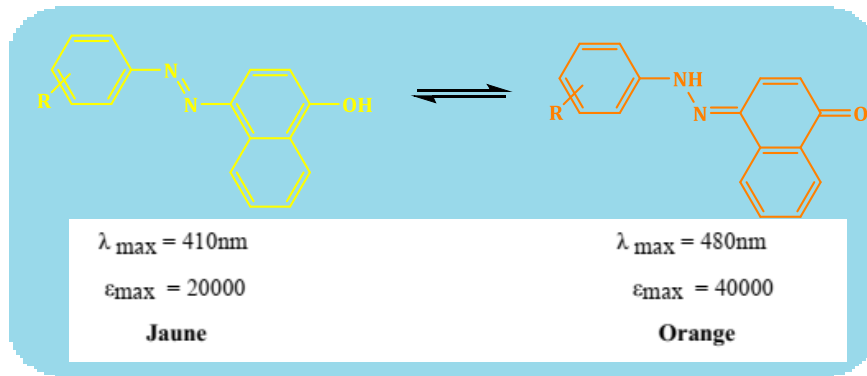
5. Propriétés principales des azoïques :

Tautomérie:

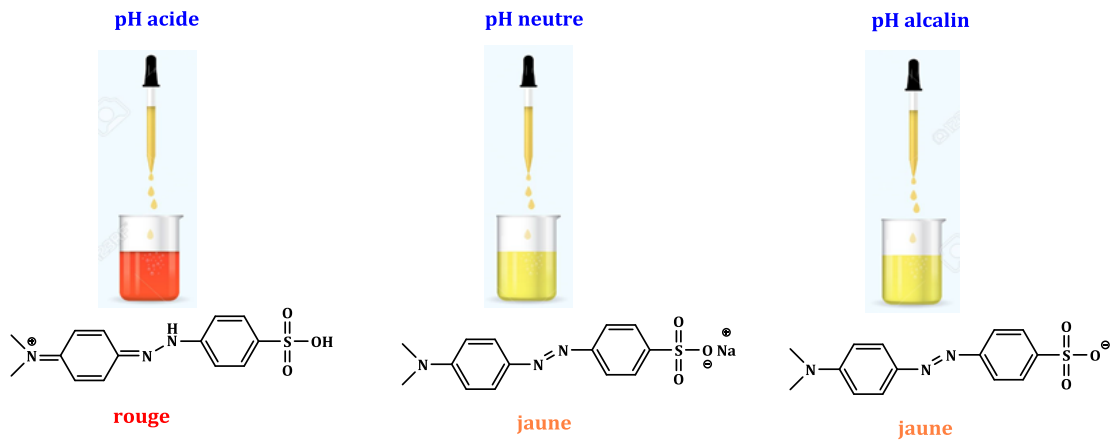
Le nom **tautomérie** est formé du préfixe grec **tauto-** qui signifie « **le même** », et de **-mérie**, qui vient du suffixe grec -mère, qui veut dire « **partie de** ».

La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et Coll. L'étude a été réalisée sur un colorant orange obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphthoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque avec R=H et l'hydrazone avec R=H. A l'époque, ils ont supposé, à juste titre, qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie.

Synthèse des colorants



L'utilisation la plus familière du tautomère de protonation des colorants azoïques s'observe dans les indicateurs colorés.



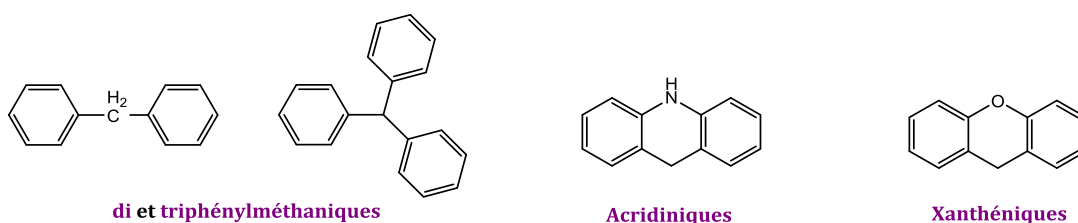
Chapitre IV : Colorants arylméthaniques

1. Introduction :

Les colorants arylméthaniques constituent l'une des plus anciennes classes de colorants synthétiques. Les premiers colorants de ce type ont été synthétisés en 1850 par Otto et Emil Fisher.

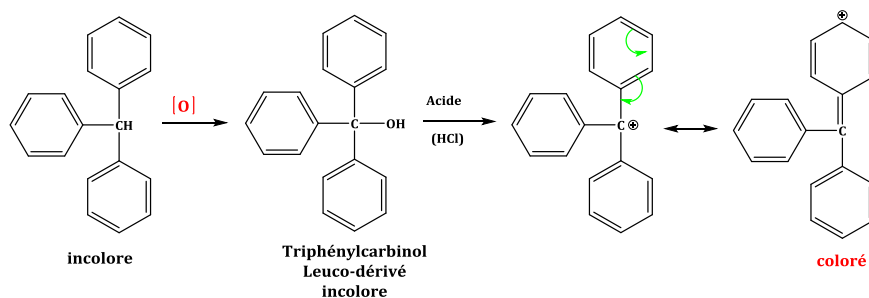
Ils sont de teinte brillante, présentent une résistance tinctoriale élevée, et ils sont relativement peu coûteux et peuvent être appliqués à une large gamme de substrats. Mais malheureusement peu solide à la lumière et au lavage

Selon la structure ce type de colorant possède ces trois types :



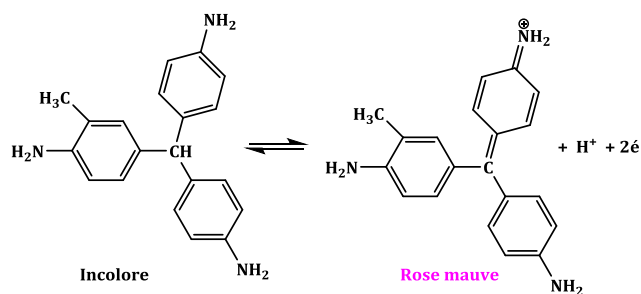
2. Caractéristiques générales des colorants arylméthaniques :

Le triphénylméthane et ses dérivés sont des produits incolores, ils peuvent être convertis en triphénylcarbinol (Leuco-base ou carbinol) colorés soit par abstraction d'hydrure, soit par oxydation chimique. De plus, certains composés leuco peuvent être convertis en matériaux colorés par traitement avec un acide.



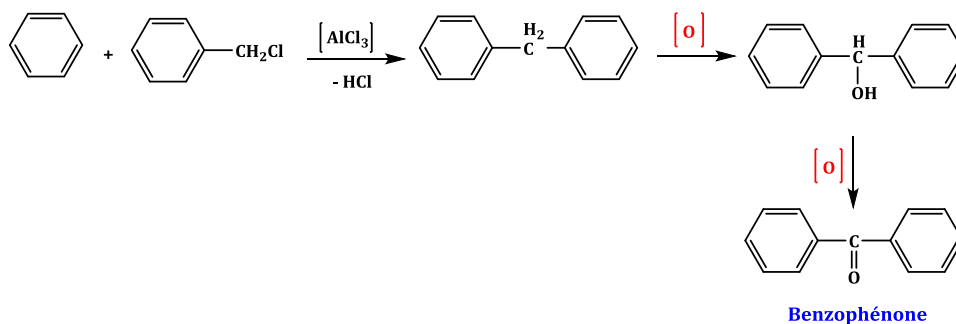
Exemple : la para-fuchsine (violet) : (du nom des chimistes industriels lyonnais, les frères Renard, la traduction du mot « renard » en allemand étant Fuchs).

S'obtient en oxydant par SnCl_4 un mélange à parts égales d'aniline, d'o. et p. toluidines. C'est un indicateur d'oxydo-réduction :

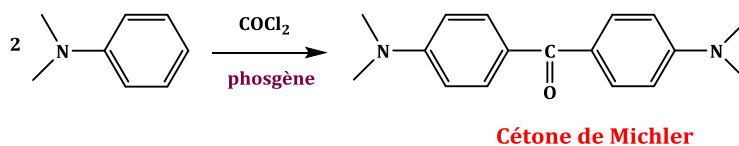


3. Dérivés du diphenylméthane :

Le diphenylméthane se prépare par la réaction de Friedel-Crafts

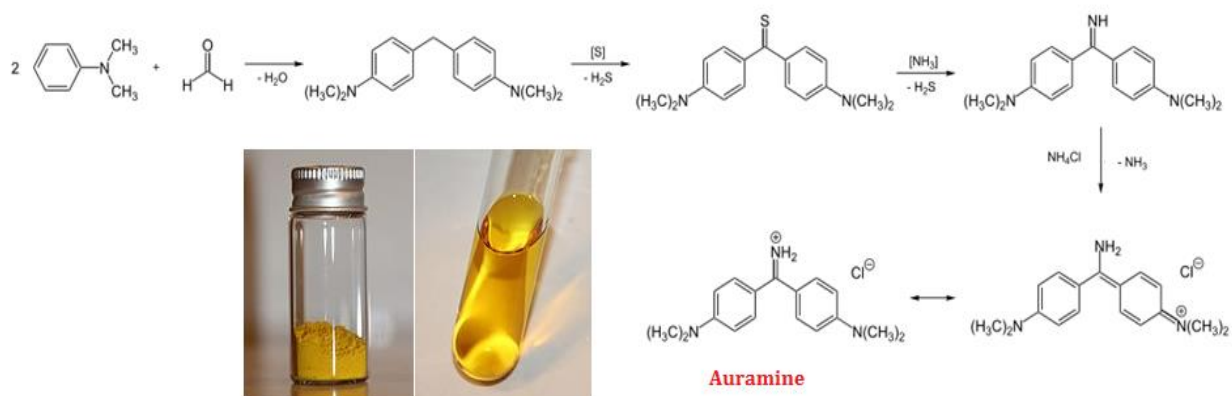


Pour obtenir une matière colorante il faut introduire des groupes auxochromes dans la **cétone de Michler** (dérivé de la benzophénone riche en électrons utilisé comme un intermédiaire dans la synthèse de teintures et pigments appliqué sur du papier, des textiles ou du cuir.), ce dernier est préparé par l'acylation de Friedel-Crafts de la diméthylaniline (C₆H₅NMe₂) par le phosgène (COCl₂).



Exemple : Auramine (jaune) : C'est un colorant basique jaune et fluorescent, utilisé dans la peinture du coton, la soie et la laine, ainsi que pour le papier et le bois. Sa nuance est pure et vive mais peu solide à la lumière.

Synthèse des colorants

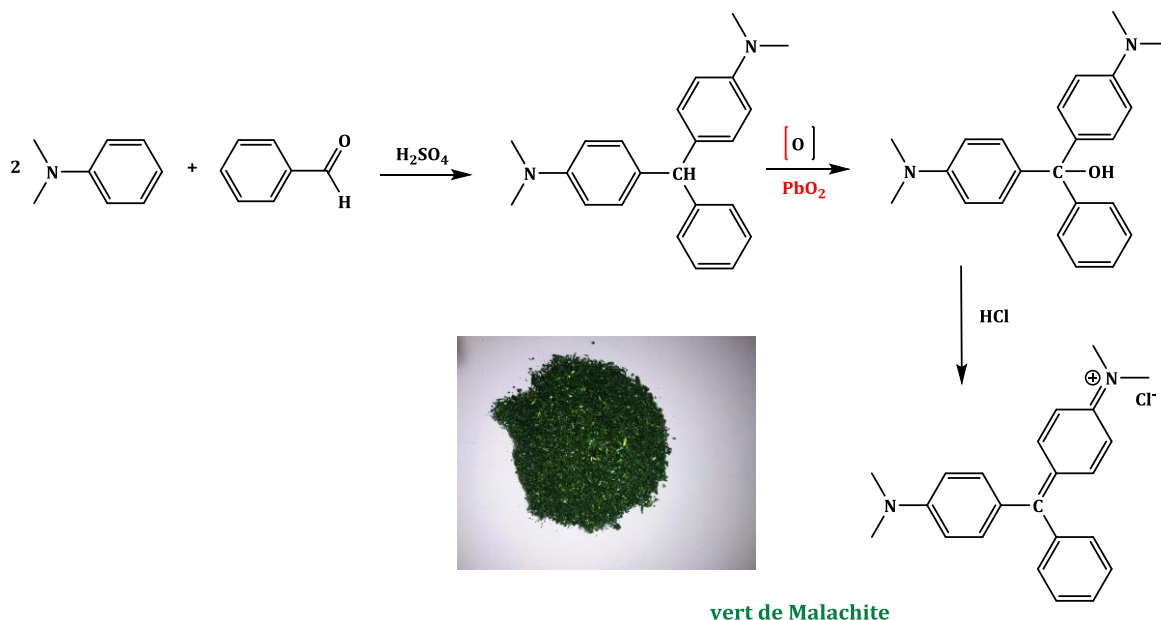


4. Colorants amino triarylméthaniques :

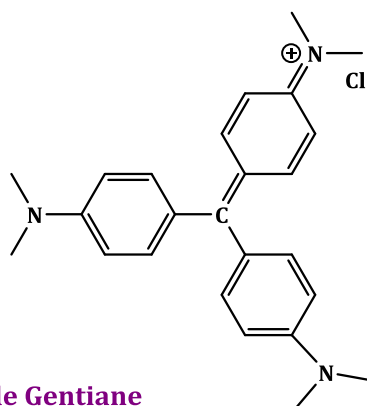
Les cations triphénylméthyle peuvent être considérés comme les chromophores de base de colorants triarylméthaniques, l'introduction des groupes de nature basique ou acide dans ce cation donne ces types de colorants :

a. Colorants basiques :

❖ **Vert de Malachite** : La présence de deux groupes diméthylamino par exemple dans le cation triphénylméthyle donne le **vert de Malachite** (ou vert d'aniline ou vert de diamant B).



❖ **Violet de Gentiane** : C'est un colorant de couleur violette, d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyle augmente, utilisé surtout en microbiologie, et il est toujours un excellent traitement pour la candidose.



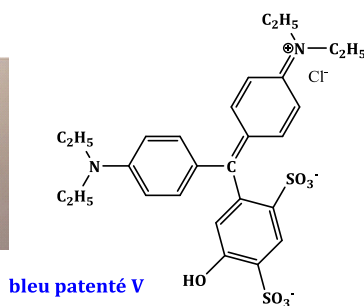
Violet de Gentiane

b. Colorants acides : Les colorants triarylméthaniques doivent contenir au moins **deux groupes acides sulfonique** avant de pouvoir prendre un caractère anionique. Ces colorants sont obtenus par condensation d'un dérivé de benzaldéhyde avec 2 équivalents molaires d'une aniline substituée.

Un composé leuco est d'abord formé, qui doit ensuite être oxydé pour donner le colorant en utilisant du dioxyde de plomb (PbO₂), du dioxyde de manganèse (MnO₂) ou du dichromate de sodium (Na₂Cr₂O₇). Les deux groupes acides sulfonique peuvent être situés soit sur le benzaldéhyde, soit sur le dérivé d'aniline.

❖ **Bleu acide brillant :** En 1902, STEINER a montré qu'un groupe ortho acide sulfonique à l'atome de carbone central confère une résistance particulièrement bonne aux alcalis. Le développement systématique a conduit aux teintures bleues brevetées, qui sont devenues des produits précieux pour la teinture de la laine. Mais la plus grande importance économique de certains colorants bleus brillants réside dans les applications non textiles.

Le bleu patenté V : Colorant alimentaire répertorié sous le code E131, de couleur bleu cyan utilisé dans les boissons.



bleu patenté V

La couleur verte du sirop de menthe du commerce est due à un mélange de tartrazine et de bleu patenté V.

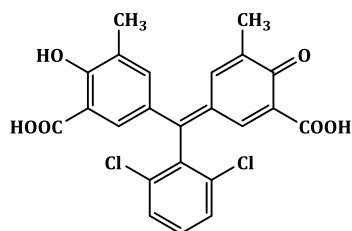
5. Dérivés hydroxyles du triphénylméthane :

Ils sont moins importants que les colorants amines, cependant ce qui renferme des groupes $-COOH$ et $-OH$ (position *ortho*) restent comme colorant mordant.

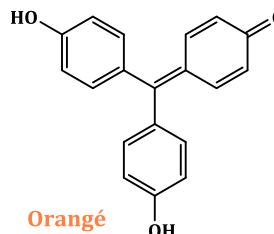
Les colorants hydroxy triphénylméthane sont mieux réalisées par condensation d'aldéhydes aromatiques avec des acides ortho-hydroxy benzoïques et l'oxydation du composé leuco formé avec l'acide nitrosylsulfurique dans l'acide sulfurique concentré.

Pour empêcher l'introduction de groupes indésirables d'acide sulfonique ou nitroso dans les conditions d'oxydation, la position ortho du groupe hydroxyle dans l'acide hydroxy benzoïque doit être occupée. Par conséquent, l'acide o-crésotique (acide 2-hydroxy-3-méthylbenzoïque) est utilisé de préférence comme matière de départ.

Exemple :



Mordant Bleu 1

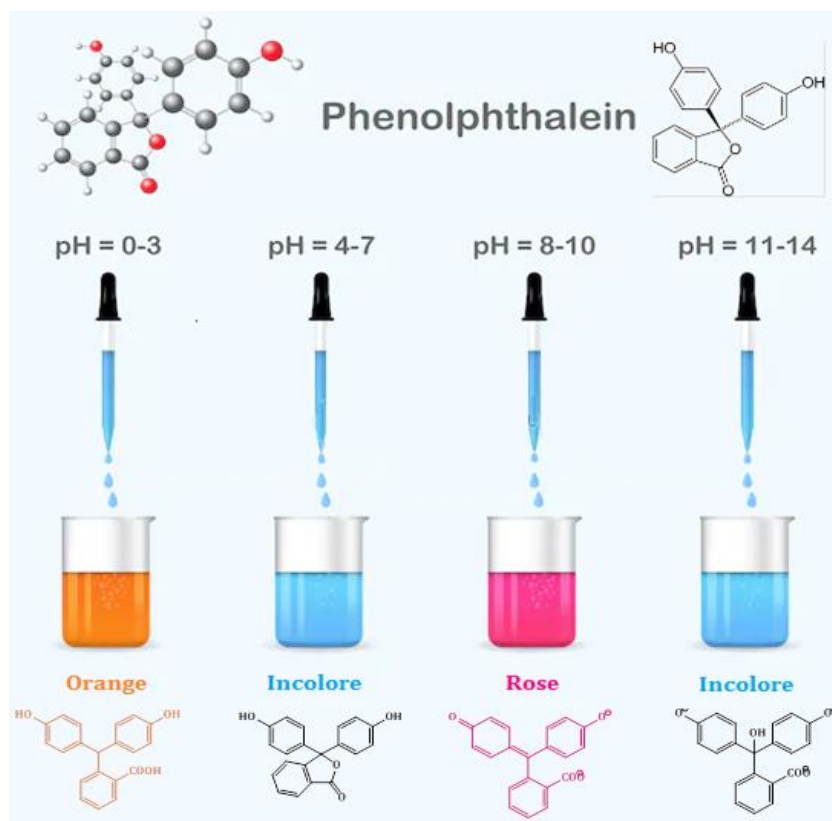


Orangé

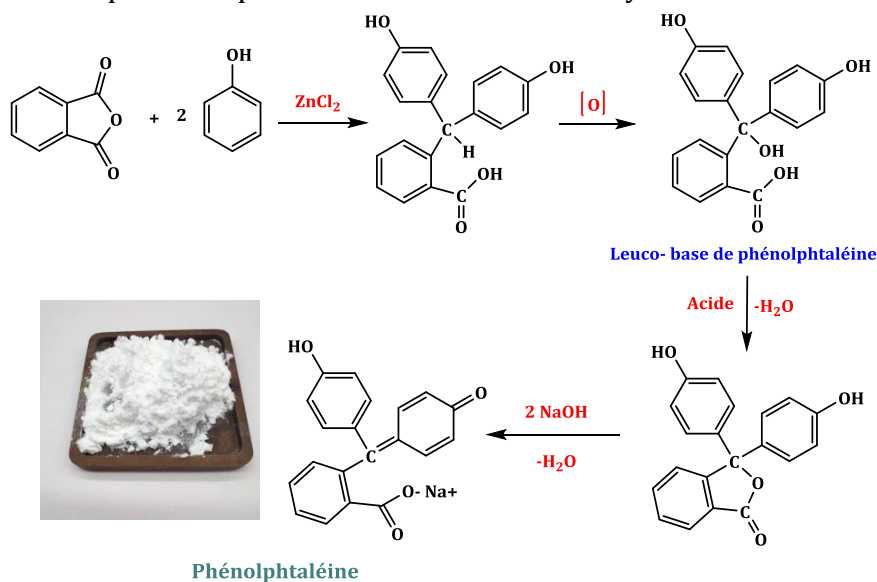
6. Les phtaléines :

Les colorants oxytriarylméthaniques ayant les groupes $-COOH$ ou $-SO_3H$ en *ortho* du carbone central sont appelés **phtaléines**. Beaucoup de phtaléines possèdent la particularité d'être colorées, voire de changer de couleur en fonction du pH. Ces caractéristiques leur permettent d'être utilisées comme colorant ou comme indicateur de pH.

Les deux composés les plus connus de cette famille sont la **phénolphtaléine** et la **thymolphtaléine**.



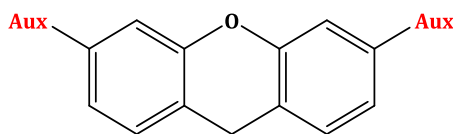
- **Synthèse de phénolphthaleine** : C'est un produit de condensation de l'anhydride phtalique avec le phénol en présence de $ZnCl_2$ comme catalyseur.



7. Colorants xanthéniques :

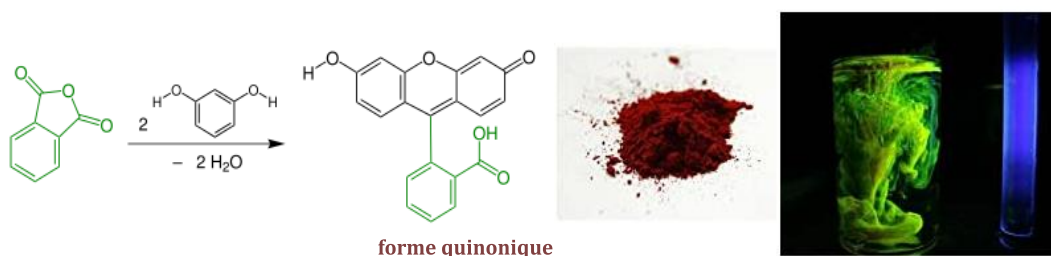
Si les atomes de carbone en ortho de l'atome de carbone central dans les colorants di- et triarylméthane sont liés par un atome d'oxygène, les colorants de type **xanthène** sont obtenus. L'incorporation de ce pont a un effet hypsochrome prononcé. Les colorants de xanthène sont classés en fonction des substituants en position 3 et 6. Les mono et diaminoxanthènes et les hydroxyxanthènes sont des classes importantes de colorants.

Synthèse des colorants



Les *rhodamines* et les *fluorescéines* constituent des familles bien connues de colorants très fluorescents. Ce sont des dérivés du xanthène.

❖ **Fluorescéine** : En remplaçant le phénol par le résorcinol, il se produit une condensation supplémentaire et on obtient la fluorescéine ; c'est une poudre rouge qui donne une coloration « vert fluorescent » en solution dans l'eau. Cette substance a été découverte et synthétisée par **Adolf von Baeyer** en 1871. Von Baeyer nommera sa découverte « résorcinphthaléine » puisque synthétisée à partir de résorcine et d'anhydride phtalique. Le nom « fluorescéine » daterait, lui, de 1878.



Le caractère **hydrophile** de la fluorescéine est utilisé dans différents domaines :

- ✓ Colorer l'eau.
- ✓ Tracer les cours d'eau souterrains, des résurgences, des fuites, etc.
- ✓ suivre la propagation des courants d'eau chaude expulsés dans la mer.
- ✓ En ophtalmologie, utilise également lors de l'examen de la cornée pour visualiser les lésions (abrasions notamment).

Les dérivés halogènes à la fluorescéine sont très stables au divers traitement lors de la peinture de la laine et de la soie en rose lumineux avec une fluorescence rouge jaunâtre.

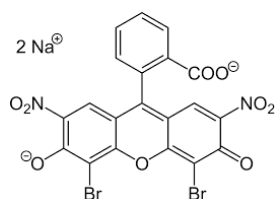
Exemple : L'éosine

Il existe deux composés appelés par ce nom, interchangeables dans leur utilisation :

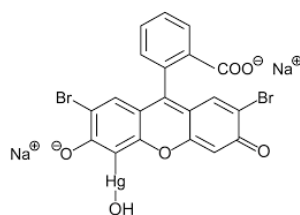
- l'éosine Y (éosine tirant sur le jaune) ou *tétrabromofluorescéine*, dérivé tétrabromé de la fluorescéine, est désigné à la préparation des encres, les vernis et les produits cosmétiques.

Synthèse des colorants

• l'éosine B (éosine tirant sur le rouge) ou le mercurochrome, un dérivé disodique de la dibromohydroxymercurifluorescéine, est un puissant antiseptique de couleur rouge,



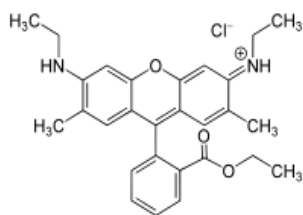
Eosine



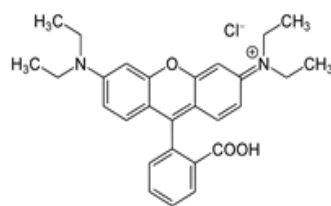
Mercurochrome



❖ **Rhodamine** : sont des phtaléines faites avec des m-aminophénols ; elles teignent bien le coton et la soie en rouge. Ces colorants émettent dans la région 500-700 nm. Les rhodamines (exemples : *rhodamine 6G*, *rhodamine B*) figurent parmi les premiers colorants fluorescents utilisés comme colorants laser (est un laser qui utilise un colorant organique comme milieu laser, généralement sous forme de solution liquide).



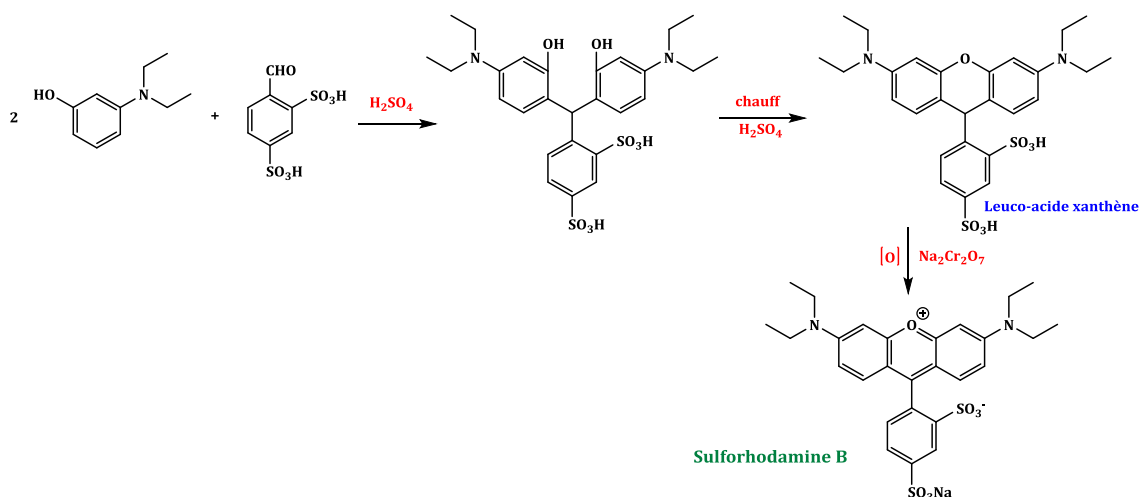
Rhodamine 6G



Rhodamine B



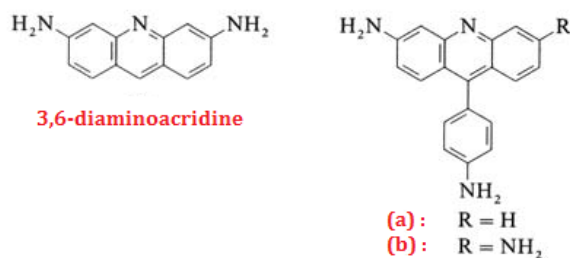
Synthèse de Sulforhodamine B :



8. Colorants acridiniques :

Les colorants acridine sont des dérivés alkyles de la 3,6-diaminoacridine, de la 9- (4' aminophényl) -3-aminoacridine (**a**) et de la 9- (4'-aminophényl) -3,6 diaminoacridine

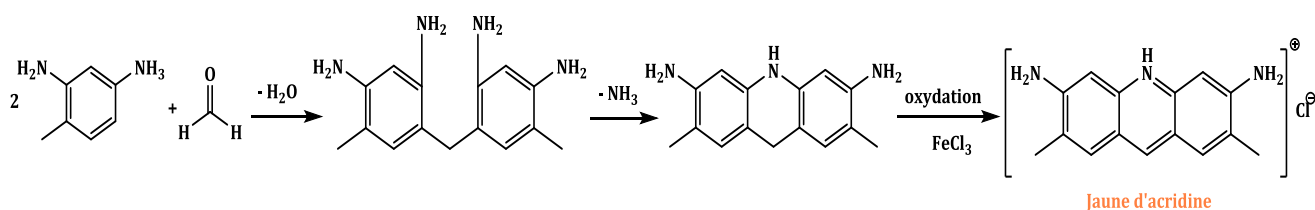
(b). Le composé (a) est identique au plus ancien colorant acridine, la chrysaniline, découvert par A. W. HOFMANN comme sous-produit dans la synthèse de la fuchsine.



Ce type de colorants ont une faible résistance à la lumière et ne sont pas commercialement importants. Ils étaient autrefois utilisés pour l'impression sur du coton tanné en raison de leur résistance à la chaleur.

Les colorants acridiniques sont obtenus par condensation des aldéhydes avec *mé*ta-diamine suivis d'une oxydation avec FeCl₃.

Synthèse de jaune d'acridine :



9. Traitement final des colorants arylméthaniques :

Nous avons déjà noté que les propriétés tinctoriales des colorants arylméthaniques (puissance colorante, vivacité, et porté de la nuance) sont exceptionnelles, mais leur solidité à la lumière est très souvent médiocre.

Donc, on peut améliorer cette qualité grâce à la formation de laque (teinte) basique en utilisant **des hétéropolyacides** qui préparent les structures à la fixation du colorant.

Un hétéropolyacide : est une classe d'acide constitué d'une combinaison particulière de l'hydrogène et de l'oxygène avec certains métaux et non-métaux. Ce type d'acide est un acide réutilisable commun catalyseur dans des réactions chimiques.

Quelques exemples sont:

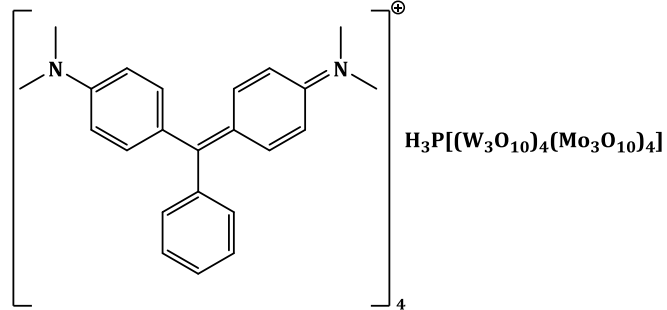
H₃PMo₁₂O₄₀: acide phosphomolybdique

H₃PW₁₂O₄₀: acide phosphowolframique

Synthèse des colorants

$H_3[(PMo_{12}O_{40})(PW_{12}O_{40})]$: acide phosphowolframomolybdique

D'habitude quatre molécules de colorant réagissent avec une molécule hétéropolyacide tel que : la laque du vert Malachite :



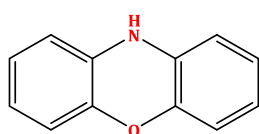
Les colorants laqués de type arylméthaniques conservent tous les propriétés tinctoriales des colorants initiaux mais se distinguent par une solidité exceptionnelle à la lumière, peinture poly graphite de haute qualité, papier et résine synthétique.

Chapitre V : Colorants Arylaminiques « Quinon-iminiques »

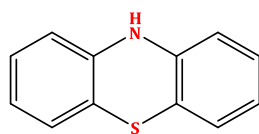
Généralités :

Les colorants quinon-iminiques se divisent en quatre groupes :

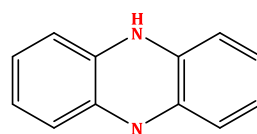
- Colorants *quinon-iminiques* proprement dits : dérivés de **Ar-NH-Ar**.
- Colorants *oxaziniques* dérivés de la phénoxazine **(A)**.
- Colorants *thiaziniques* dérivés de la phénthiazine **(B)**.
- Colorants *aziniques* dérivés de la dihydrophénazine **(C)**.



(A)



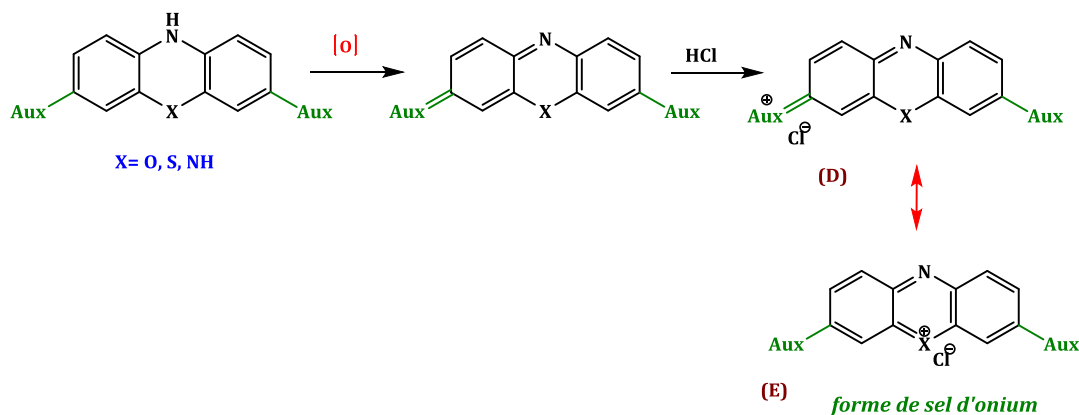
(B)



(C)

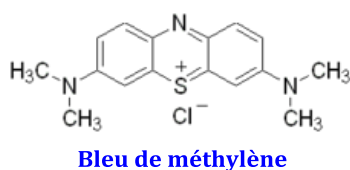
Les oxazines, thiazines et azines sont des composés cycliques incolores ayant des atomes d' O, S, N en ortho de l'azote centrale.

Pour transformer les hétérocycles **(A)**, **(B)** et **(C)** en matière colorante il faut introduire des auxochromes en position *para* de l'azote centrale et puis oxyder en milieu acide selon le schéma suivant :

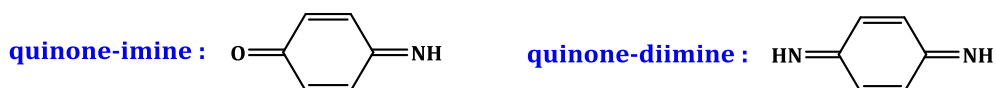


Ces colorants ont la forme d'un sel d'onium **(E)** mais la structure quinonique **(D)** est aussi probable, ils peuvent être basiques ou acide (SO₃H).

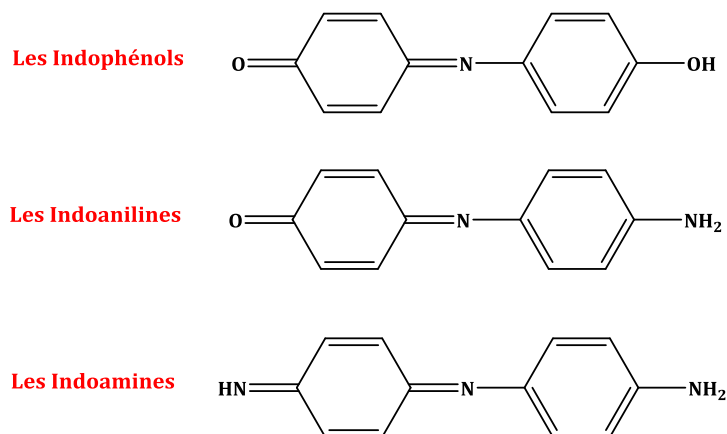
Exemple : bleu méthylène



I- Colorants quinon-iminiques proprement dits



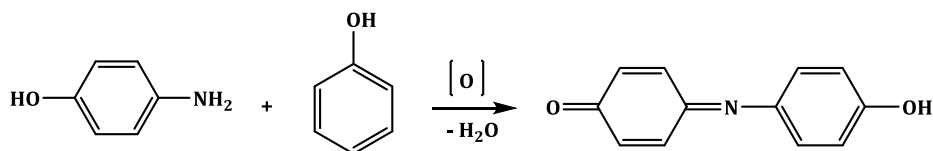
Selon la substitution de l'hydrogène iminique, on distingue trois types de colorants quinon-iminiques proprement dits :



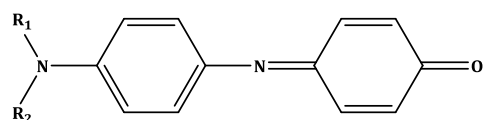
Ils sont plus stables en divers traitements donc très réactionnelles, et ils sont utilisés comme des produits intermédiaires dans la préparation des arylaminiques.

Synthèse :

❖ P-aminophénol et le phénol :



❖ p-phénylènediamines sur les phénols : on obtient des composés tels que :



Colorant cyan

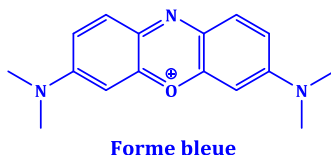
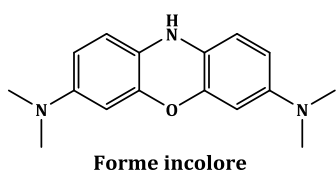


Avec R_1 et R_2 représentés par $-C_2H_5$, on a un colorant cyan utilisé en photographie.

II- Colorants oxaziniques :

La dibenzoxazine est le noyau de base d'une formule complexe correspondant au colorant appelé « tournesol » qui s'obtient à partir de lichens, présents sur les rochers des mers un peu chaudes comme la Méditerranée, mais aussi dans les montagnes.

La formule calquée sur celle du bleu de méthylène donne le **bleu de Capri**.



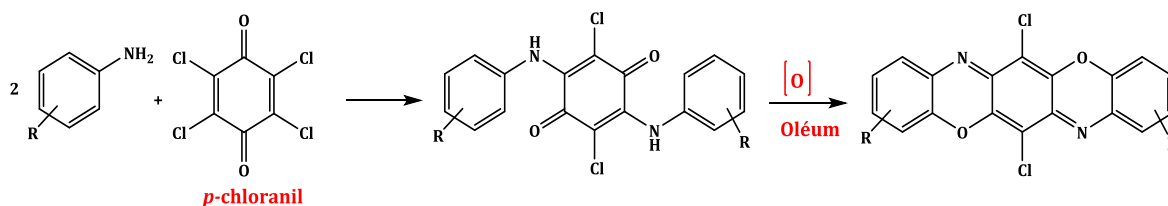
La grotte bleue à Capri (Italie)

Actuellement, seules les dioxazines bleues sont utilisées commercialement pour colorer la cellulose, où substituant varie pour donner des teintes rougeâtres à bleu verdâtre.

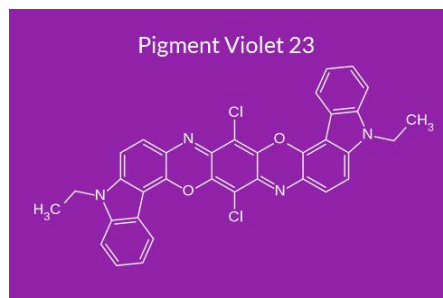
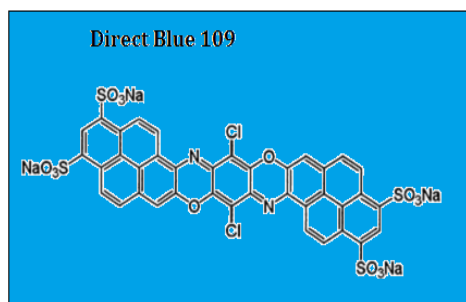
Les chromophores de dioxazine montrent une sensibilité à l'acide et à la base qui est plus prononcée dans des solutions de teinture que dans les teintures fixes. Pour résoudre ce problème, beaucoup de recherches et effort de développement a réussi à supprimer cette sensibilité dans les produits de teinture bleue actuellement sur le marché.

Généralement, les chromophores triphénodioxazine montrent un haut degré d'agglomération et donc une substantivité accrue en raison de leur disposition plane.

Le procédé industriel le plus important pour synthétiser des triphénodioxazines pour teinter fibres de cellulose, a été découvert en 1911 par **Hoechst** (un groupe chimique et pharmaceutique allemand), le procédé implique la réaction de deux équivalents d'une amine aromatique avec le tetrachloro-1,4-benzoquinone (*p*-chloranil) suivi d'une oxydation avec l'oléum (SO₃ dans H₂SO₄).

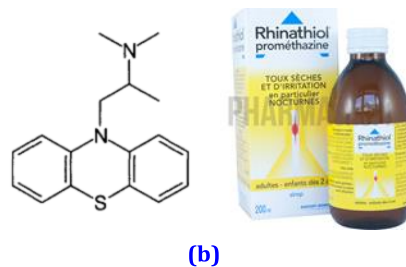
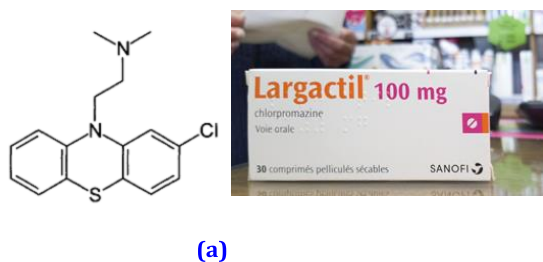


Exemples :

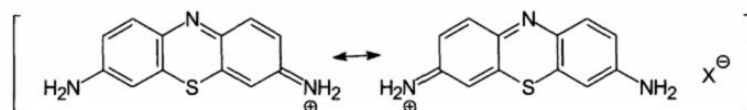


III- Colorants thiazoniques :

La structure de la phénothiazine se trouve dans un certain nombre de produits pharmaceutiques utilisés comme antihistaminiques, antipsychotiques, sédatifs et antiémétiques. Des exemples sont : la chlorpromazine neuroleptique **(a)** et la prométhazine sédatif **(b)**.

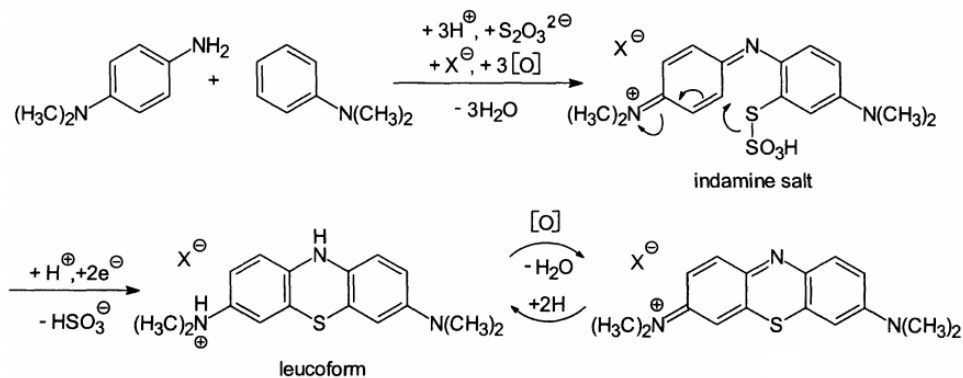


Les colorants phénothiazines sont des colorants basiques qui possèdent un chromophore délocalisé quinone iminium analogue à la phénoxazone. Ils sont dérivés des colorants classiques tel que : Violet de Lauth.



Le bleu de méthylène : est obtenu par couplage oxydant de 4-amino-N,N-dimethylaniline et N,N-diméthylaniline avec $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans la présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. L'intermédiaire est un sel d'indamine qui subit une cyclisation donnant le sel de 3,7-bis(diméthylamino) phénothiazine (forme leuco du bleu de méthylène). Sa déshydratation produit le colorant (CARO 1876, BERNTHSEN 1885).

Synthèse des colorants

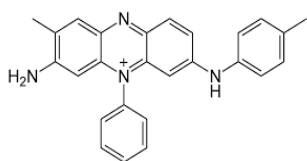


Les agents réducteurs transforment le bleu de méthylène en la forme leuco jaune qui est reconvertie en colorant par l'oxygène aérien. Pour cette raison, il est utilisé comme indicateur redox.

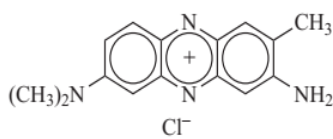
IV- Colorants aziniques :

Les azines ont été le premier des colorants synthétiques. Perkin a oxydé un mélange brut d'aniline contenant des toluidines et a obtenu *la mauvéine*.

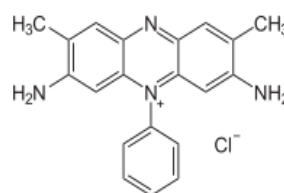
Les colorants azines sont relativement peu importants en tant que classe de colorants, mais ils sont largement utilisés comme colorants biologiques. Ces couleurs sont principalement du jaune au rouge. *Le rouge basique 2* et *le safranine T* sont des colorants basiques similaires à la mauvéine. Le Safranine T est un azine à trois noyaux benzéniques et quatre atomes d'azote sur les rosanilines, il est utilisé comme colorant dans la fabrication du papier et dans la teinture des fibres acryliques, de lin et de soie.



La mauvéine



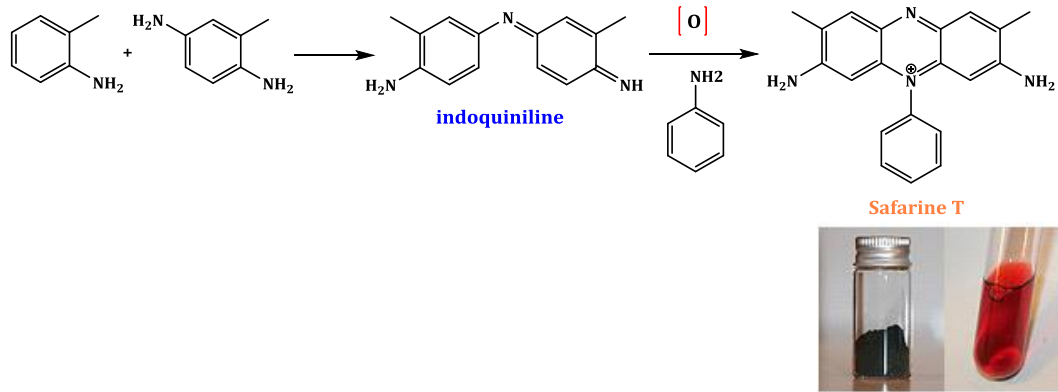
Le rouge basique 2



Le safranine T

Synthèse : la première étape commence avec l'o-toluidine C_7H_9N qui est diazotée et couplée 2,5-diaminotoluène $C_7H_{10}N_2$ pour former de l'amino-azotoluène (indoquiniline) $C_{14}H_{15}N_3$, puis la condensation et l'oxydation avec de l'aniline C_6H_7N , donnent le colorant souhaité.

Synthèse des colorants

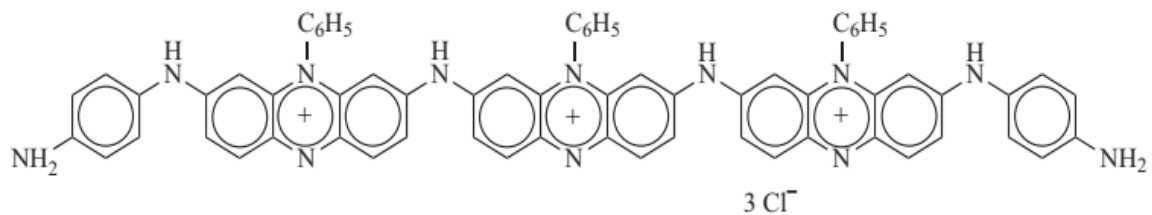


❖ Noir d'aniline :

Carl Alexander Von Martius (1838-1920) et Lightfoot développèrent en 1863 le premier azoïque soluble : le noir d'aniline qui fut obtenu par action de l'aniline sur la fibre de coton ; ce colorant polyazinique est très utilisé dans l'industrie textile et automobile, il est préparé dans le bain de teinture avec le matériau à teindre.

La structure finale du noir d'aniline est peu connue, il résulte de l'oxydation de l'aniline en milieu acide et il est soluble dans les alcools, mais pas dans l'eau.

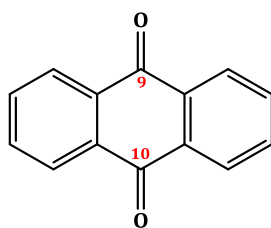
La structure probable est la suivante :



Chapitre VI : Colorants Anthraquinones

Généralités :

Les anthraquinones sont classées comme quinones et leurs dérivés qui constituent le plus grand groupe de quinones naturelles. Les benzoquinones et les naphthoquinones font également partie de ce groupe. Les anthraquinones constituent le plus grand groupe de pigments naturels, avec environ 700 composés décrits. Environ 200 de ces composés ont été isolés de plantes et dans divers aliments consommés par l'homme.



9,10-Anthracenedione

L'introduction d'auxochromes dans l'anthraquinone presque incolore permet la personnalisation des composés pour couvrir presque toutes les nuances de couleurs de colorant: les types et les positions des substituants dans la molécule déterminent la teinte. En règle générale, le changement bathochrome des anthraquinones simples augmente avec l'augmentation de la basicité des substituants. Cette généralisation est clairement montrée par les longueurs d'onde du maximum d'absorption de la plus longue longueur d'onde des anthraquinones monosubstituées en position 1 :

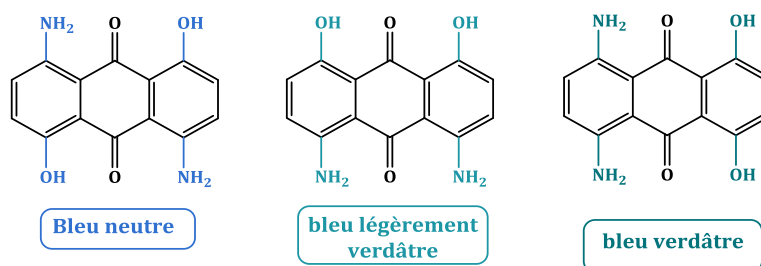
Subst.	λ [m μ]
H	327
Cl	337
OCH ₃	380
OH	405
NHCOCH ₃	410
NHCOC ₆ H ₅	415
SCH ₃	438
NH ₂	465
N(CH ₃) ₂	504
NHCH ₃	508
NHC ₆ H ₅	508

Les longueurs d'onde des maximum d'absorption des hydroxy- et aminoanthraquinones sont différents en fonction de la position et du nombre de groupes OH et NH₂ présent dans la molécule mère.

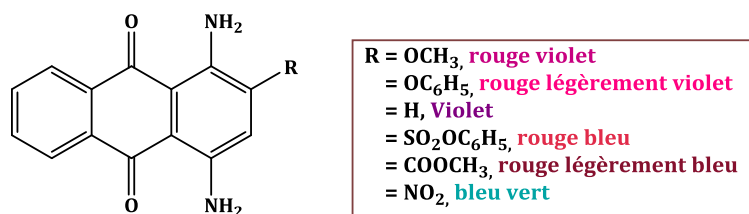
Synthèse des colorants

Position:	2	1	1,2	1,5	1,8	1,4
OH λ [m μ]	365	405	416	428	430	476
NH ₂ λ [m μ]	410	465	480	480	492	550

L'altération de la couleur dans les composés isomères peut être démontrée en comparant diverses diaminohydroxyanthraquinones :

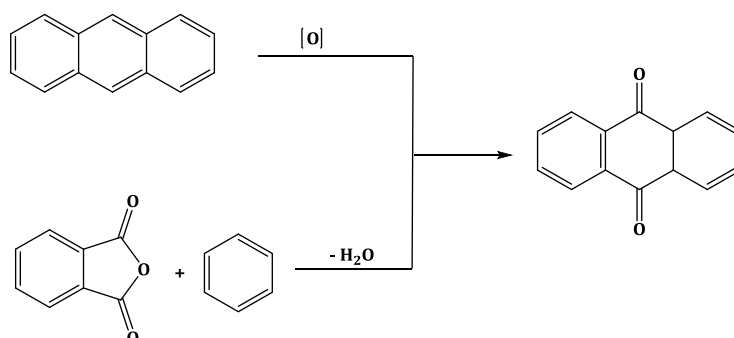


L'effet des β -substituents sur la teinte est mieux démontré par les 1,4-diaminoanthraquinones:



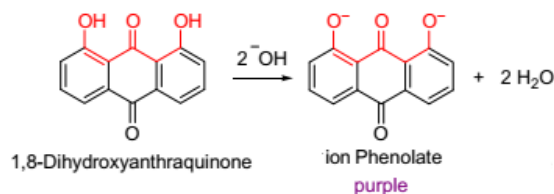
1) Hydroxyanthraquinones :

Les hydroxyanthraquinones sont préparées principalement par synthèse du noyau :



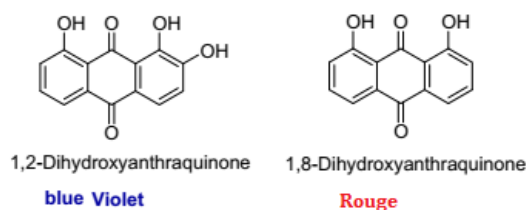
Les anthraquinones peuvent être caractérisées par des réactions de coloration en milieu alcalin, se transformant en leurs ions phénolates correspondants :

Synthèse des colorants



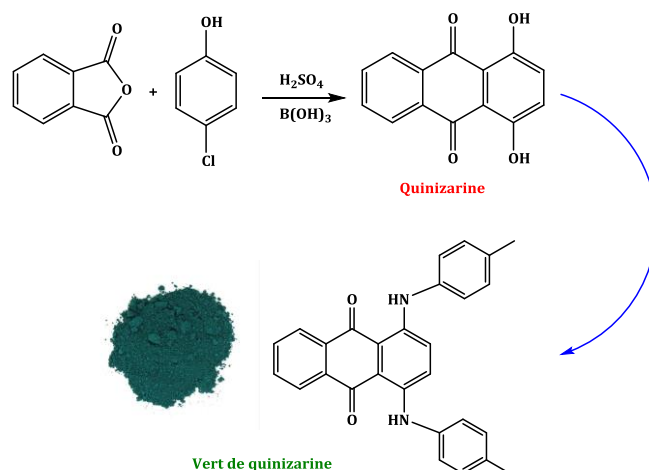
Les groupes hydroxyle situés sur les carbones C-1 et C-8 de la 1,8 dihydroxyanthraquinone ont une acidité comparable à celle des acides carboxyliques car ils ont des structures similaires.

Les changements de coloration dus à la réaction en milieu alcalin sont largement utilisés pour la caractérisation structurale préliminaire. Les anthraquinones avec des hydroxyles aux positions 1 et 2, telles que les 1,2-dihydroxyanthraquinones, acquièrent une coloration bleu-violet en milieu basique.



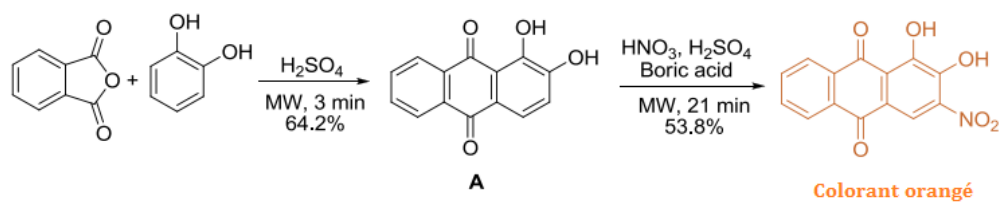
Exemples de synthèse :

❖ La préparation de quinizarine à partir d'anhydride phtalique et *p*-chlorophénol revêt une importance industrielle considérable. L'acide borique élimine la quinizarine formée par la formation d'un ester d'acide borique stable qui modifie l'équilibre et, ainsi, permet le remplacement complet des atomes de chlore par le groupe hydroxy.



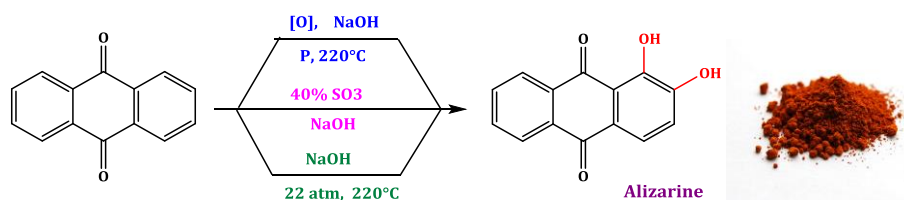
❖ Récemment, la synthèse des colorants anthraquinones a été réalisée dans un four à micro-ondes dans des conditions sans solvant pour préparer le **colorant A** à partir de la réaction de l'anhydride phtalique et du catéchol. L'intermédiaire **A** a ensuite été nitré en présence d'acide borique pour obtenir **le colorant orangé**.

Synthèse des colorants



❖ Pendant des siècles on a produit des vêtements teints avec un colorant, tiré de la racine de garance. La substance colorante dont le principal produit organique responsable de sa couleur est l'alizarine. L'alizarine a été isolée de la garance pour la première fois, par **Robiquet** en 1826. La synthèse de l'alizarine réalisée en 1868 par **Graebe et Liebermann** marqua la fin de la culture de la garance.

L'alizarine peut être synthétisée à partir de l'antraquinone en appliquant les protocoles suivants :



L'alizarine est utilisée dans la fabrication des laques colorés, en particulier les laques d'aluminium (des colorants complexes avec des métaux). Cette technique est appelée mordantage à l'alun.

☐ Mordantage à l'alun :

Le mordantage une étape préalable à la teinture végétale, nécessaire dans la plupart des cas pour que la teinture se fixe et soit solide aux lavages et à la lumière. Le mordantage crée un pont chimique entre la fibre et la teinture, car la teinture seule n'est pas toujours apte à se fixer sur la fibre.

L'alun (sulfate double d'aluminium et de potassium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{K}_2\text{SO}_4, 24 \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2, 12 \text{H}_2\text{O}$.) : c'est le plus courant, celui qui modifie le moins la couleur finale.

Expérience utilisant l'alizarine :

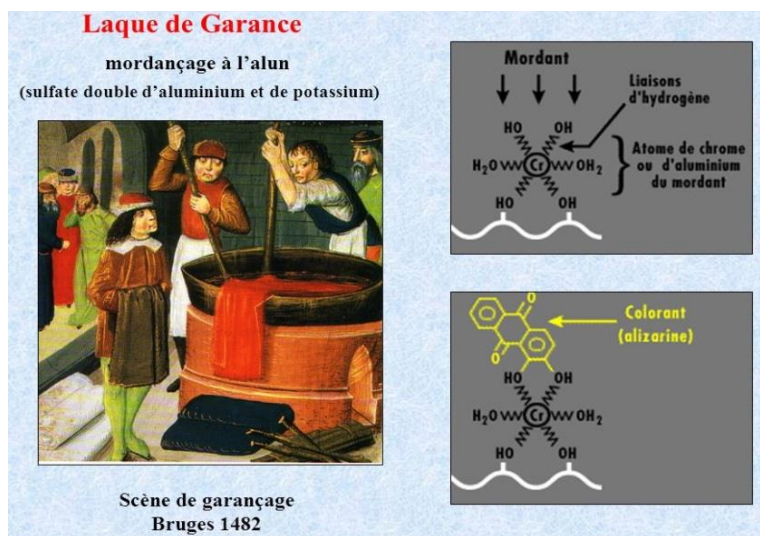
Certains colorants, comme les colorants contenus dans la garance (alizarine ou purpurine), ne se fixent pas directement sur les fibres et nécessitent un intermédiaire : le mordant.

L'alizarine est une poudre rouge orangé ; en dissolvant la dans une solution de soude, on obtient une solution rouge-violet ; et en ajoutant une solution contenant Al^{3+} ,

Synthèse des colorants

on obtient un colorant rouge vif gélatineux. Les colorants gélatineux sont appelés "laques".

On peut teindre un morceau de tissu de coton en le trempant dans cette solution.

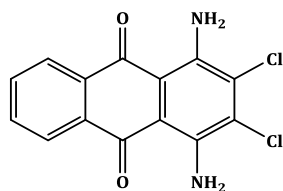


2) Colorants amino et aminohydroxyanthraquinoniques :

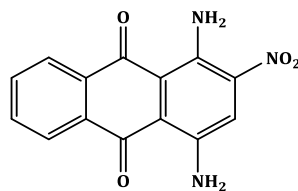
Les colorants anthraquinones simples, contenant des fonctions hydroxy ou amino comme leurs principaux auxochromes, sont utilisés pour les nuances du rouge brillant au bleu. Les nuances jaune et orange sont obtenues par d'autres classes de colorants. Le choix de substituants appropriés permet d'obtenir les meilleurs colorants (**colorants dispersés**) pour différentes fibres et couleurs, dont l'introduction de substituants chargés négativement, par exemple des esters carboxyliques, des groupes halogène ou sulfone, peut améliorer la résistance à la lumière.

Les colorants dispersés sont utilisés pour la teinture des fibres synthétiques, y compris des fibres de polyester, de polyamide et d'acétate.

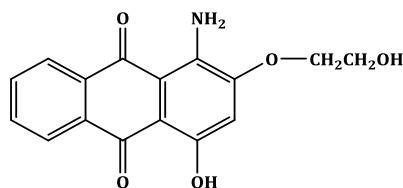
Quelques exemples :



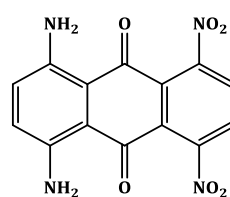
Dispersible Violet



Bleu vert



Rouge brillant



Dispersible bleu

3) Colorants arylaminoanthraquinone :

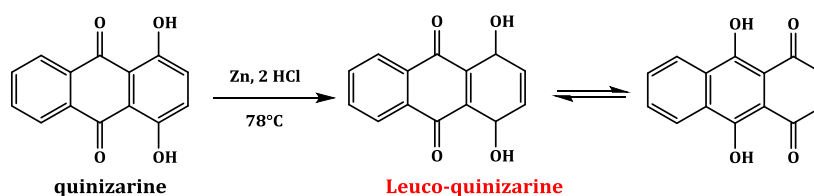
Les dérivés arylamines dans l'antraquinone sont utilisés dans la teinture de la laine comme colorant acide, ils sont généralement préparés en deux étapes : **Arylmination et sulfonation**.

Plus souvent le groupement sulfoné est introduit dans le reste de NHAr.

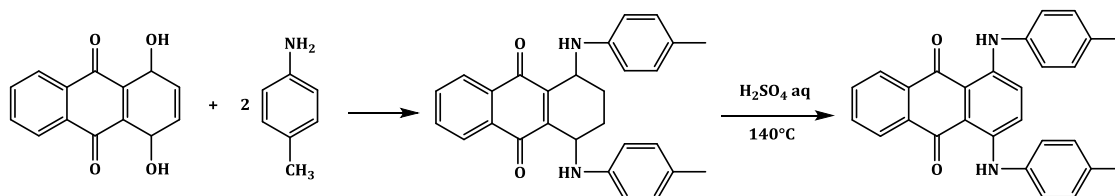
Cela indiquait que la fixation du colorant était obtenue par liaison covalente avec l'agent de réticulation, qui agissait comme un pont entre la fibre et les molécules de colorant. Les échantillons teints ont montré une excellente solidité au lavage et au frottement.

❖ Préparation de vert d'alizarine (Alizarin Cyanin Green G)

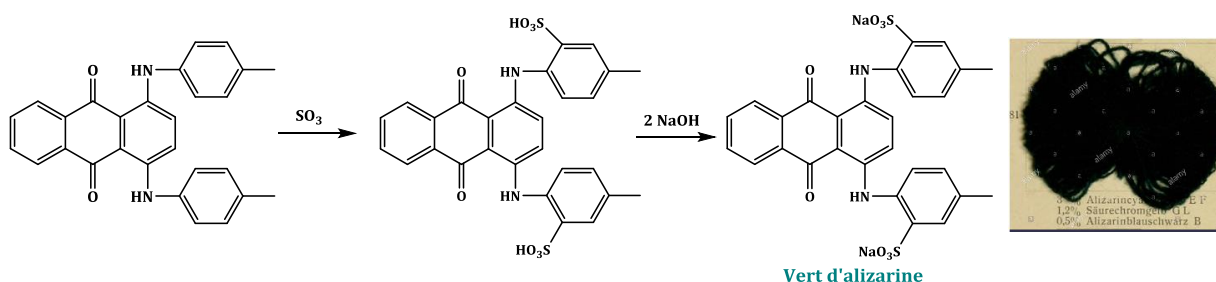
✓ Préparation de Leuco-dérivé de quinizarine :



✓ Arylmination :



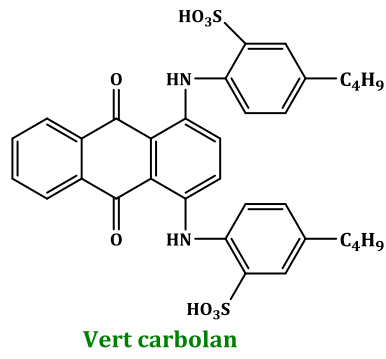
✓ Sulfonation :



La base du colorant (dérivé non sulfoné) est utilisée pour la coloration des graines des cires des plastiques.

Les meilleurs colorants acides contiennent des longues chaînes aliphatiques et donnent des teintes unies, ils sont appelés **des carbolans**.

Exemple : Vert carbolan



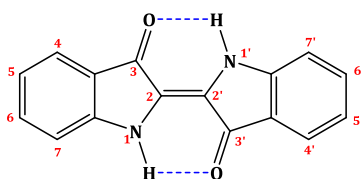
Chapitre VII : Colorants indigoïdes

1. Introduction :

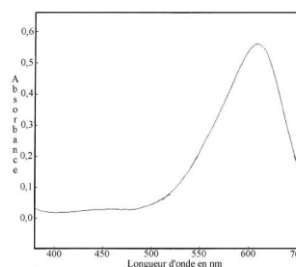
L'indigo est un colorant naturel obtenu à partir des plantes *Indigofera tinctoria* et *Isatis tinctoria*, qui sont utilisées pour colorer les textiles en Inde, en Chine et en Égypte depuis 4000 ans. Depuis sa découverte, la culture, l'extraction et l'utilisation de l'indigo se sont répandues dans le monde entier et le commerce de l'indigo est devenu un facteur économique important, atteignant un volume d'environ 8000 T en 1900.



Indigotier



Structure de l'indigo



Courbe d'absorbance

Avec le développement et la réalisation technique des synthèses chimiques à la fin du XIX^e siècle, l'indigo est devenu le plus grand colorant textile au monde. Après la preuve de sa structure par **ADOLF VON BAEYER** en 1883, les expériences de préparation de l'indigo par synthèse culminèrent en 1887 (le procédé de **Karl Heumann**) avec la commercialisation et la production à grande échelle d'indigo de synthèse. L'indigo est utilisé pour la fabrication d'environ 10⁹ paires de blue-jeans par an.

2. Propriétés physiques :

Indigo [482-89-3]; indigotine; ($\Delta^{2,2'}$ -biindoline)-3,3'-dione; 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-ylidene)-1,2-dihydro-3H-indol-3-one; C₁₆H₁₀N₂O₂; C.I. Vat Blue 1.

Masse molaire: 262.27 g/mol.

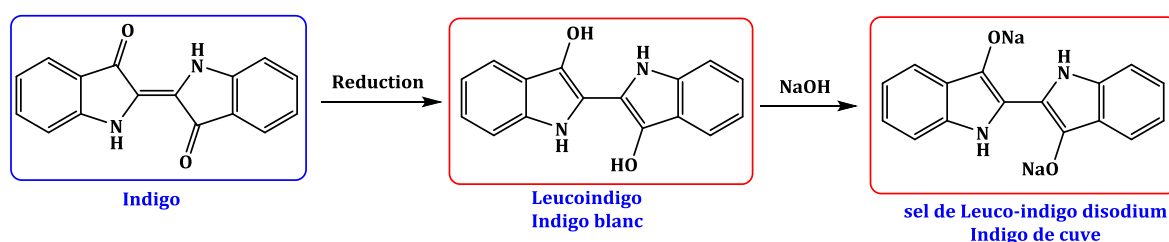
L'indigo existe à température et pression ambiantes sous forme d'aiguilles bleu-violet foncé ou de feuilles d'aspect métallique bronze rougeâtre. Il fond à **390-392°C**, et il est pratiquement insoluble dans l'eau, l'acide aqueux, la base aqueuse et les solvants non polaires, mais légèrement soluble dans les solvants polaires à point d'ébullition élevé (par exemple, l'aniline, le nitrobenzène, le phénol, l'anhydride phtalique, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde).

Malgré la possibilité d'une isomérisation *cis-trans* autour de la double liaison centrale C=C, seul l'isomère *trans*, stabilisé par des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires, est observé.

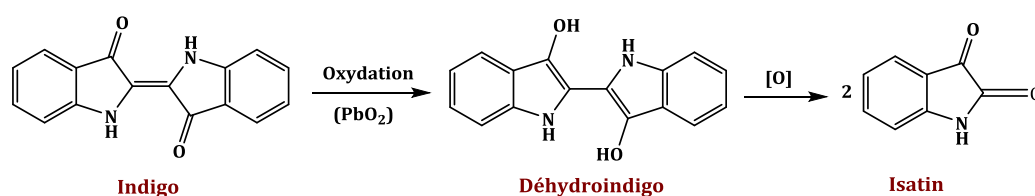
3. Propriétés chimiques :

L'indigo est très résistant à la lumière et aux températures élevées, même en présence d'air. La substitution par des électrophiles ou des nucléophiles est difficile; seule la sulfonation dans l'acide sulfurique concentré, pour donner l'acide di- et tétrasulfonique, et l'halogénéation dans le nitrobenzène, réussissent pour introduire jusqu'à six atomes d'halogène. Et avec les acides minéraux forts, l'indigo forme des sels qui se décomposent dans l'eau.

Les agents réducteurs (par exemple, le dithionite de sodium, l'hydroxyacétone, le zinc, l'hydrogène) convertissent l'indigo en blanc indigo sous forme leuco, qui se dissout dans une solution d'hydroxyde de sodium pour former le sel disodium.



L'action des agents oxydants conduit au déshydroindigo; l'oxydation avec du permanganate ou du chromate clive la molécule au niveau de la double liaison centrale, formant l'isatin.

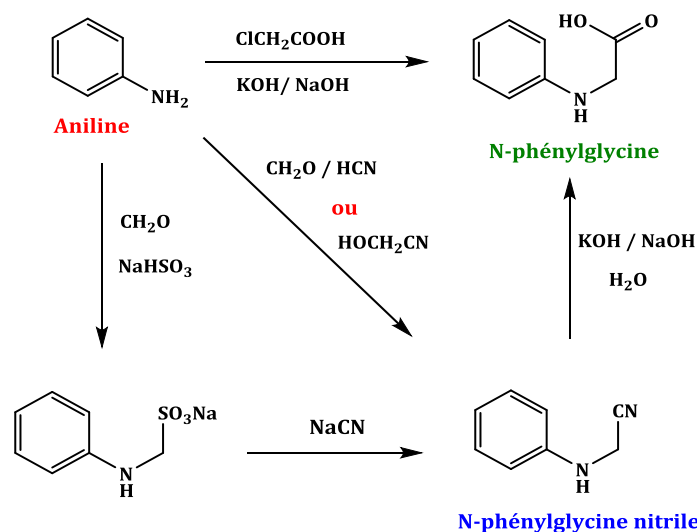


4. Synthèse :

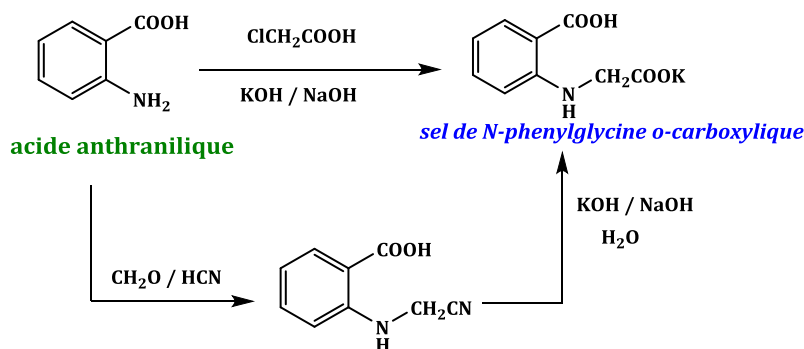
Pour la synthèse industrielle de l'indigo, seules deux matières premières sont désormais importantes. La première est la N-phénylglycine produite à partir d'aniline et d'acide chloracétique, ou par réaction de l'aniline avec du formaldéhyde et du cyanure de sodium ou du cyanure d'hydrogène suivie d'une saponification du nitrile. Dans une autre réaction, le produit d'addition d'aniline, de formaldéhyde et de bisulfite de sodium

Synthèse des colorants

est traité avec du cyanure de sodium pour donner le N-phénylglycine nitrile. Une autre voie du nitrile est la réaction de l'aniline avec l'hydroxyacétonitrile :

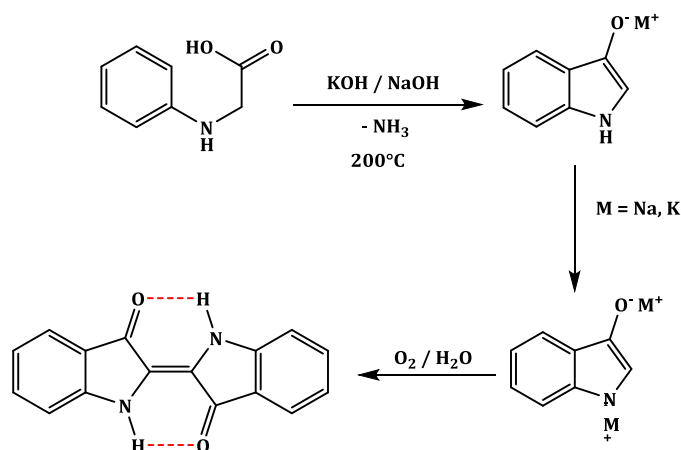


La deuxième matière première encore utilisée pour la synthèse industrielle de l'indigo est l'acide anthranilique, qui est soit condensé avec de l'acide chloroacétique et un alcali pour donner le sel de l'acide N-phenylglycine o-carboxylique, soit converti en nitrile avec formaldéhyde et cyanure d'hydrogène.



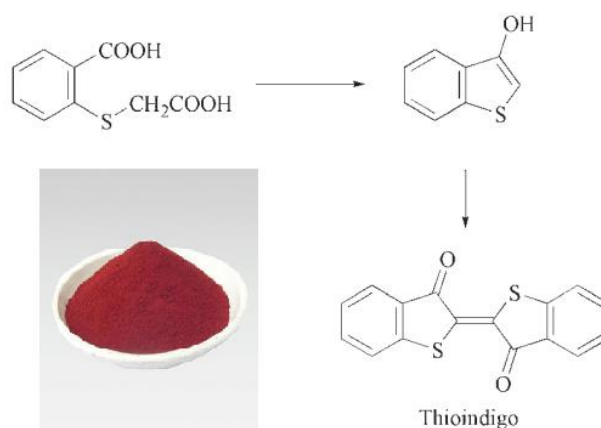
Pour la synthèse industrielle de l'indigo, le procédé de production le plus important et aussi le plus économique actuellement utilisé est la cyclisation de la N-phénylglycine. Le procédé original est utilisé par KARL HEUMANN en 1890, après la correction de J. PFLEGER en 1901 qui conduisait à un rendement élevé en indigo.

Le procédé HEUMANN - PFLEGER fournit un indigo de pureté adéquate avec des rendements allant jusqu'à 90%. La cyclisation des sels alcalins de N-phénylglycine est effectuée avec environ 2 moles d'amidure de sodium à environ 200°C et libère de l'ammoniac. L'indoxyle formé dans la masse fondue anhydre existe sous forme de sel de métal dialcalin stable. Après la fermeture de l'anneau, la masse fondue est dissoute dans l'eau; le sel indoxyl monoalcalin instable est converti en indigo par oxydation à l'air.

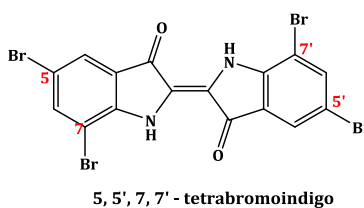


5. Dérivés Indigo

■ **Thioindigo** : C.I. Vat Red 41 ; C.I. 73 300 ; $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$: disponible à partir de l'acide thiophénol-o-carboxylique et de l'acide chloroacétique via le 2-hydroxythionaphtène, il n'est pas utilisé pour la teinture du coton en raison de sa faible solidité des couleurs et de son affinité limitée pour le coton, mais c'est un rouge brillant colorant dispersé pour polyester.

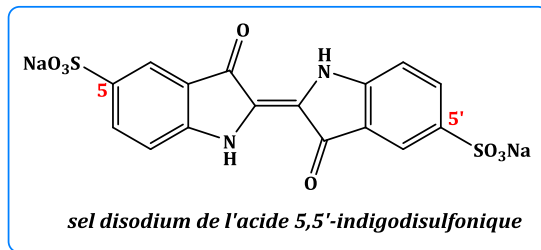


■ **5,5',7,7'-Tetrabromoindigo** : C. I. Vat Blue 5 : est synthétisé par bromation d'indigo dans l'acide acétique. En raison de son intéressante couleur bleu neutre, le produit est toujours vendu sous les noms DyStar Brilliant Indigo 4 B (pour la teinture) et DyStar Indigo 4B sfx (pour l'impression). Les formes commerciales consistent en un mélange de tri- et tétrabromoindigo à faible teneur en chlore.



Synthèse des colorants

▣ Parmi les produits de sulfonation de l'indigo, le *sel disodium de l'acide 5,5'-indigodisulfonique* $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ est connu sous le nom d'indigotine I ou d'indigo carmin. Il est enregistré également comme C.I. Food Blue 1 et aux États-Unis sous le nom de FD&C Blue 2, il a trouvé une application comme colorant pour les aliments, les cosmétiques, les médicaments et les aliments pour animaux. Il est commercialisé par BASF sous le nom de Sicovit Indigotin 85 **E 132**.

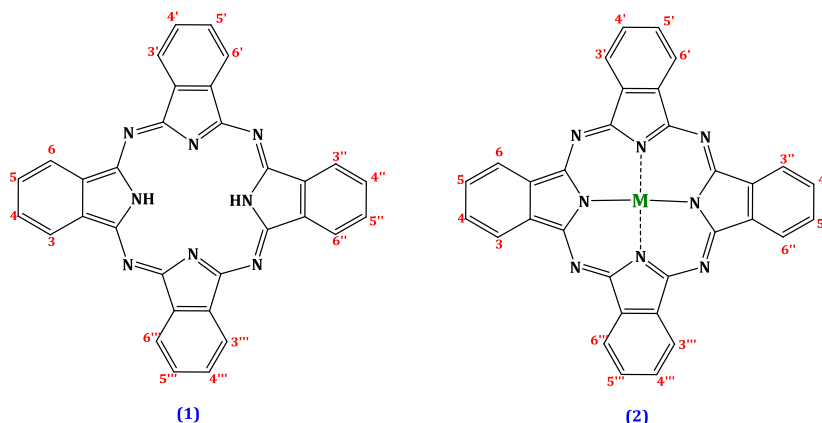


Chapitre VIII : Colorants Phtalocyanines

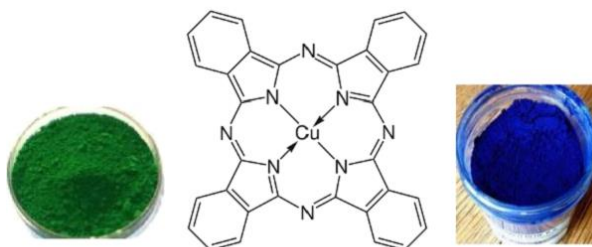
1. Introduction :

Le terme *phtalocyanine* a été utilisé pour la première fois par **R. P. LINSTEAD** en **1933** pour décrire une classe de colorants organiques, dont les couleurs vont du bleu rougeâtre au vert jaunâtre. Le nom *phtalocyanine* provient des termes grecs *naphtha* pour l'huile minérale et *cyanine* pour le bleu foncé. De 1930 à 1940, LINSTEAD élucidé la structure de la *phtalocyanine* (**H₂Pc**) **(1)** et de ses complexes métalliques.

La phtalocyanine forme des complexes avec de nombreux métaux du tableau périodique. Les phtalocyanines métalliques **MPc** **(2)** et les composés avec des métalloïdes tels que **B**, **Si**, **Ge** et **As** ou des non-métaux tels que **P** qui présentent une grande variété dans leur chimie de coordination.



Les phtalocyanines sont utilisés comme colorants pour les encres d'imprimerie, les peintures, les plastiques, et les textiles. **CuPc** est la plus importante des phtalocyanines, c'est une teinte bleu verdâtre convient à l'impression couleur. D'autres propriétés favorables : la résistance à la lumière, à la chaleur et aux solvants ont conduit à l'utilisation de ce pigment bleu pour les peintures et les plastiques. Les dérivés *chloro* et *bromo* sont des pigments organiques verts importants. D'autres dérivés sont utilisés dans la teinture et l'impression des textiles ou pour la fabrication d'encres de haute qualité (pâtes pour stylos à bille, jets d'encre, etc.).



2. Propriétés physiques :

La masse moléculaire de la phtalocyanine, $C_{32}H_{18}N_8$, est de 514,55.

Les densités des composés Pc dépendent fortement de la composition chimique:

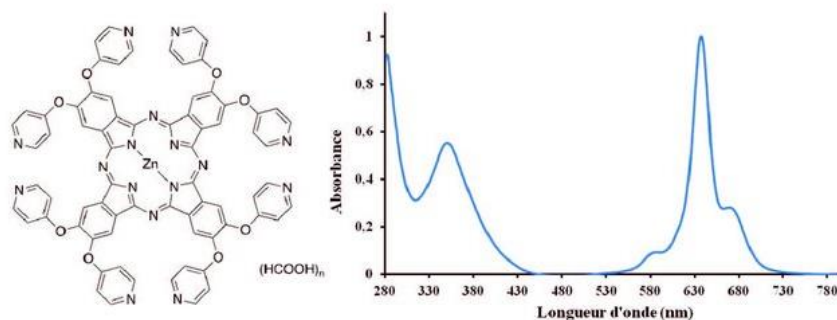
Composé	Densité ρ (g/cm ³)
β -H ₂ Pc	1,43
β -CuPc	1,61
Polychloro CuPc	2,14
β -CoPc	1,50
β -NiPc	1,59

La couleur de la plupart des Pc va du bleu noir au bronze métallique, selon le processus de fabrication. Les poudres broyées présentent des couleurs allant du vert au bleu. La plupart des composés ne fondent pas mais se subliment au-dessus de 200°C, ce qui peut être utilisé pour la purification. Une exception est **Si(OC₁₈H₃₇)₂Pc**, qui fond à 152°C.

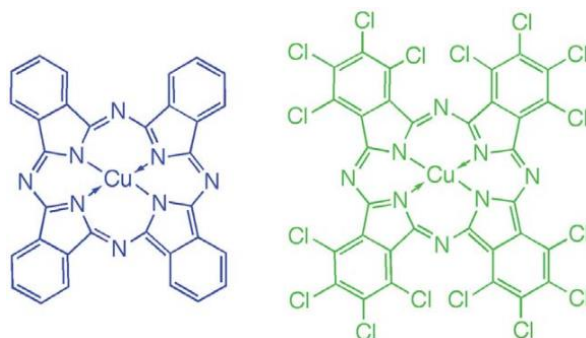
H₂Pc, CuPc et les phtalocyanines halogénées ont une très faible solubilité dans les solvants organiques, sauf dans certains solvants à point d'ébullition élevée.

Les phtalocyanines absorbent fortement dans la gamme visible de 600 à 700 nm. Ils sont donc des colorants bleus à bleu-vert.

Représentation de la phtalocyanine hydrosoluble ainsi que son spectre d'absorption dans l'eau



Les propriétés de couleur dépendent de la nature de l'atome métallique central et des substituants présent dans la molécule. Par exemple **bleu phtalo** ou **bleu monastral** qui est une phtalocyanine de cuivre où la chloration conduit à un pigment vert, le **vert monastral**. Ces pigments de nature organométallique sont très résistants à la lumière, ainsi qu'aux variations de température et d'humidité. Ils offrent la possibilité d'imiter les pigments anciens, notamment en vue de réaliser des glaces.



3. Propriétés chimiques :

Les propriétés chimiques des phtalocyanines sont déterminées par la nature de l'atome central, chaque complexe subissant des réactions spécifiques. Néanmoins, certaines propriétés sont universelles.

a. Oxydation :

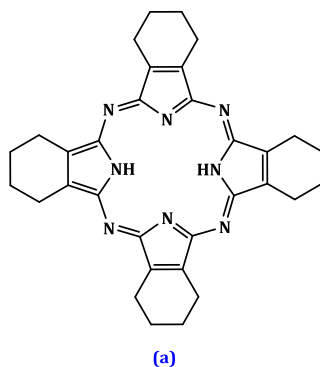
Les phtalocyanines sont faciles à oxyder ou à réduire. L'oxydation peut être réversible ou irréversible, selon les conditions. Les phtalocyanines sont stables à l'oxygène atmosphérique jusqu'à environ 100°C, la stabilité dépend de l'atome de métal central.

Dans les solutions aqueuses d'oxydants forts, le système cyclique de la phtalocyanine est complètement détruit.



b. Réduction :

Les atomes métalliques centraux ou les atomes de carbone du système cyclique phtalocyanine peuvent être réduits. La forme totalement réduite du système cyclique, l'hexadécahydrophthalocyanine **(a)**, peut être produite à partir de 3,4,5,6 tétrahydrophthalodinitrile.



Les produits de réduction sont faiblement colorés: verdâtre pour CoPc et jaune brunâtre pour FePc.

c. Propriétés catalytiques :

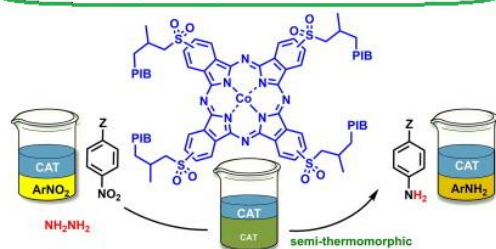
De nombreuses phtalocyanines métalliques, en particulier les complexes de métaux de transition, peuvent se lier à d'autres ligands pour former des complexes octaédriques. Dans certains cas, cela s'accompagne d'un changement d'état d'oxydation. Ce phénomène est lié aux propriétés catalytiques présentées par de nombreux membres de cette classe de composés.

Les alcanes, les oléfines et les aromatiques, les alcools, les aldéhydes, les alkyl aromatiques, les phénols, les amines, les thiols, les cumènes, les polymères et les sucres sont oxydés par l'oxygène moléculaire en présence de phtalocyanine de fer, de cuivre ou de cobalt.

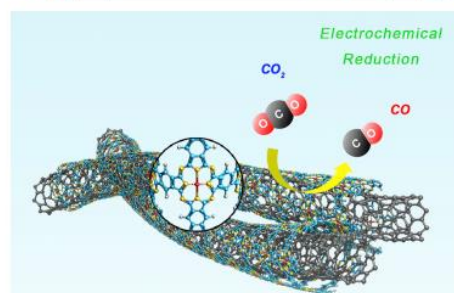
De plus, l'hydrogénation, la réduction électrochimique, la dégradation, la polymérisation, l'isomérisation et la décarboxylation sont catalysées par les phtalocyanines.

Voilà quelques exemples des réactions catalysés par les phtalocyanines :

Utilisation de phtalocyanines de cobalt en tant que catalyseurs recyclables pour la réduction du nitroarène



Polyphthalocyanine de cobalt prise en charge pour la réduction électrocatalytique de CO₂



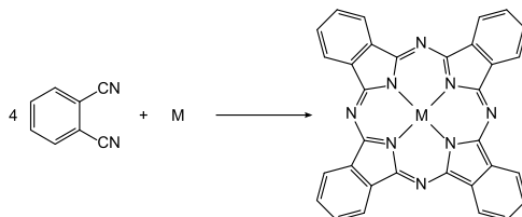
4. Méthodes synthétiques générales :

Des complexes de phtalocyanine ont été synthétisés avec presque tous les métaux du tableau périodique. Malgré la structure apparemment complexe du système Pc, il est formé dans une réaction en une seule étape à partir de matières de départ facilement disponibles.

La réaction est fortement exothermique. Par exemple, la synthèse de CuPc à partir de phtalodinitrile ($4 \text{ C}_8\text{H}_4\text{N}_2 + \text{Cu} \longrightarrow \text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$) a une enthalpie de réaction de 829,9 kJ / mol. La faible énergie du produit final peut être expliquée par la stabilisation de la résonance; ceci explique au moins partiellement la formation relativement facile du complexe.

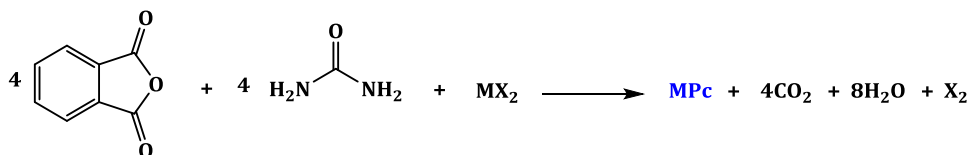
Les phtalocyanines métalliques les plus importantes sont dérivées du :

✓ o- phtalodinitrile :



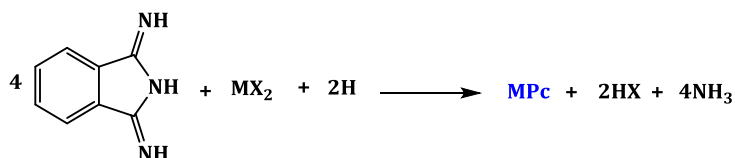
La réaction est effectuée dans un solvant à environ 180°C ou en chauffant le mélange de réactifs solides à environ 300°C.

✓ De l'anhydride phtalique :



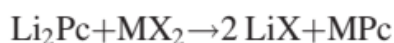
Cette synthèse est réalisée soit dans un solvant à 200°C, soit sans solvant à 300°C.

✓ Des dérivés de Pc :



✓ Des sels de Pc de métaux alcalins :

La phtalocyanine de dilithium peut être utilisée comme matière de départ pour la production d'autres Pc métalliques. La réaction est effectuée dans un solvant.



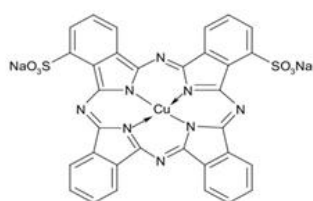
5. Les pigments phtalocyanines :

Environ 90% des phtalocyanines sont utilisées comme pigments. Ils sont toujours des phtalocyanines de cuivre ou leurs dérivés halogénés. Ce groupe de pigments représente 25% de la capacité totale des pigments organiques. La consommation mondiale de pigments organiques en 2019 a été estimée à 500 x 10³ t.

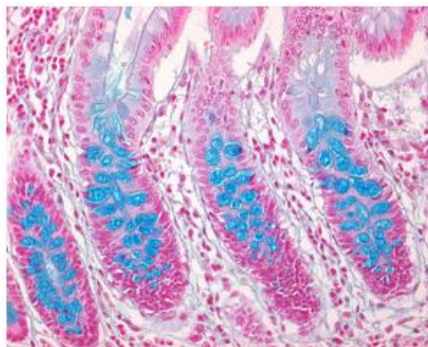
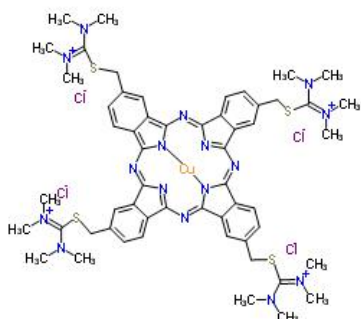
Synthèse des colorants

La modification des phtalocyanines par l'introduction de divers substituants a conduit à l'utilisation de Pc comme colorants pour les textiles, le papier et le cuir ou comme colorants spéciaux (par exemple, pour les encres de stylo à bille). Les couleurs de ces colorants vont du bleu brillant au turquoise en passant par le vert. Les colorants phtalocyanine sont donc utilisés dans presque tous les colorants coton, les colorants à fibres synthétiques, les colorants développés au soufre et les colorants réactifs.

❖ **C.I. Direct Blue 86** : les sels de sodium de l'acide phtalocyanine disulfonique de cuivre : utilisé pour la teinture et l'impression des objets en soie, et pour la teinture du cuir et du papier.



❖ **bleu alcian**, aussi appelé **bleu alcian 8GX**, **Ingrain Blue 1** ou **C.I. 74240**. Il est principalement utilisé pour des colorations de tissus biologiques. Il adhère aux macromolécules chargées négativement.



❖ **Phtalocyanine green 36 et blue BN**: En raison de leurs stabilité, le vert et le bleu phtalocyanine sont utilisés dans les encres, les revêtements, l'emballage et de nombreux plastiques.

Synthèse des colorants

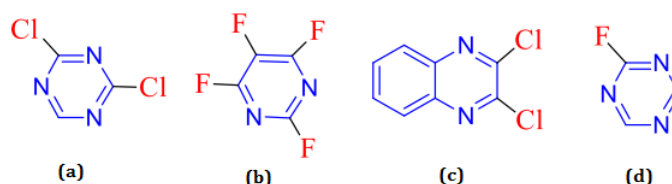


Chapitre IX : Colorants Réactifs

1. Introduction :

La caractéristique distinctive la plus importante des colorants réactifs c'est qu'ils forment des liaisons covalentes avec le substrat qui doit être coloré pendant le processus d'application. Ainsi, la molécule de colorant contient des groupes fonctionnels spécifiques qui peuvent subir des réactions d'addition ou de substitution avec les groupes -OH, -SH et -NH₂ présents dans les fibres textiles.

En général, la réactivité d'un colorant dépend de la structure de sa partie réactive. Les dichlorotriazines **(a)** sont les plus réactives, suivies des di ou tétrafluoropyrimidines **(b)** et des dichloroquinoxalines **(c)** suivies des monofluorotriazines **(d)**. Les colorants de réactivité moyenne sont représentés par les vinylsulfones (**RSO₂CH₂**) et le colorant bifonctionnel de type monochlorotriazine / vinylsulfone. Ensuite, on trouve les oxyméthylchlorotriazines dérivées de la structure des aminochlorotriazines ayant une faible réactivité. Enfin, les trichloropyrimidines qui ont la plus faible réactivité.



2. Systèmes réactifs :

Les colorants réactifs sont souvent classés en fonction du nombre de systèmes réactifs qu'ils contiennent, ce qui conduit aux termes colorants mono-, doubles et multiples. Sur le marché mondial, les deux premières catégories sont de la plus haute importance.

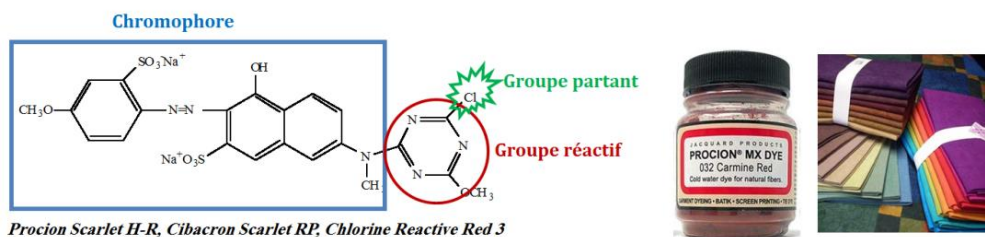
Pratiquement tous les chromophores imaginables ont été utilisés dans la synthèse de colorants réactifs, y compris les espèces *monoazoïques* et *disazoïques*, *anthraquinones* et *phtalocyanines*.

2.1- Mono et dichlorotriazine :

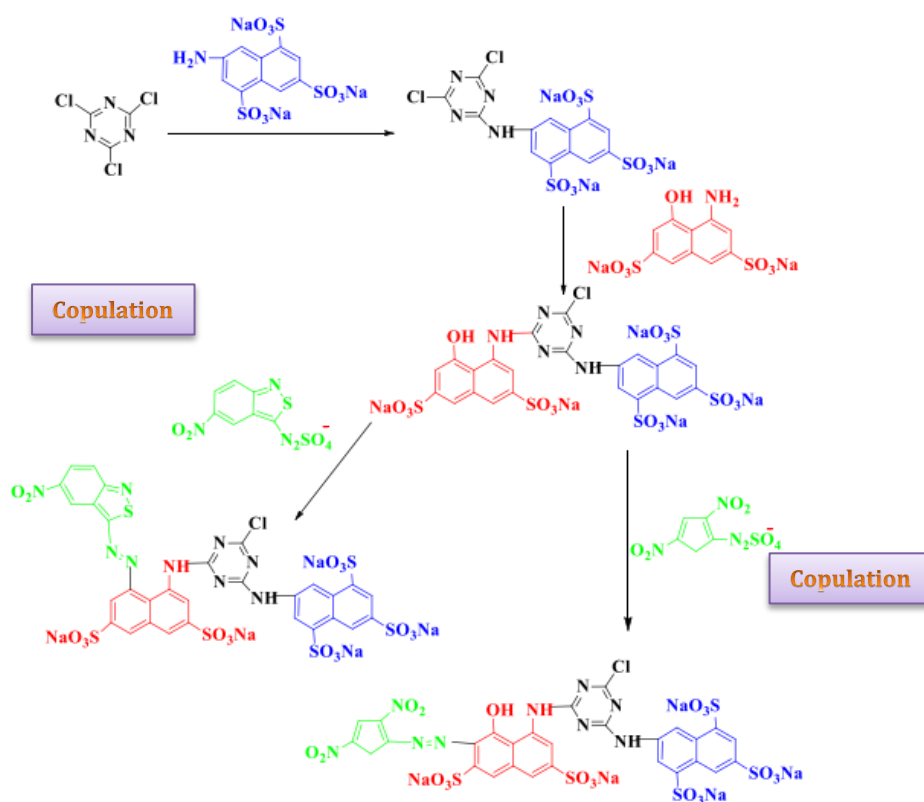
La condensation d'un groupe réactif avec un chromophore ("Chrom.") Contenant un groupe amino donne les colorants réactifs.

Synthèse des colorants

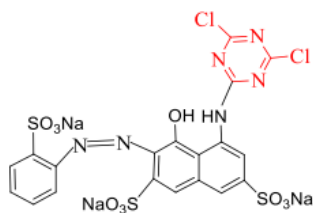
Colorant mono chlorotriazine



Une voie de synthèse d'un homologue de colorants mono chlorotriazine est représentée sur la figure suivante :



La figure qui suit montre la structure chimique d'un colorant réactif azoïque monofonctionnel qui porte la fonction dichlorotriazine (*Procion Red 2BS* ou *C.I. Reactive Red 1*). Ces colorants ont une bonne affinité pour la cellulose à une température de 20°C – 30°C. Le remplacement d'un seul chlore par l'ion hydroxyle ou l'ion cellulosique entraîne une diminution remarquable de la réactivité du second chlore.

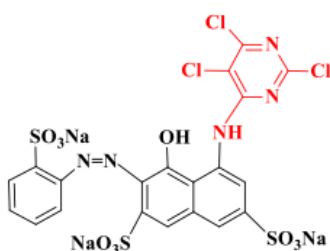


2.2- Pyrimidines :

En général, il inclut les dérivés di et tri-chloro pyrimidine, les dérivés chlorofluoropyrimidine et fluoropyrimidine comme suit:

a. Trichloro pyrimidine

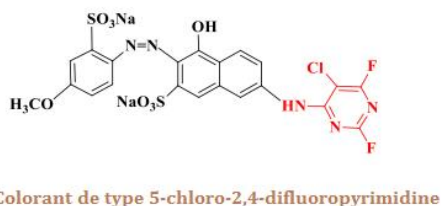
La synthèse de la dichloropyrimidine a été obtenue par la réaction de la trichloropyrimidine avec une arylamine. La trichloropyrimidine (*C. I reactive red 17*) a été synthétisée par une substitution nucléophile du chlore par une arylamine dans la tétrachloropyrimidine. Ces types de colorants nécessitent une température plus supérieure pour atteindre le point d'ébullition, afin d'avoir une bonne fixation sur une matière textile de type cellulosique. Ce type de colorant a été formé par une liaison avec le matériau textile plus résistant à l'hydrolyse.



C. I. Reactive red 17

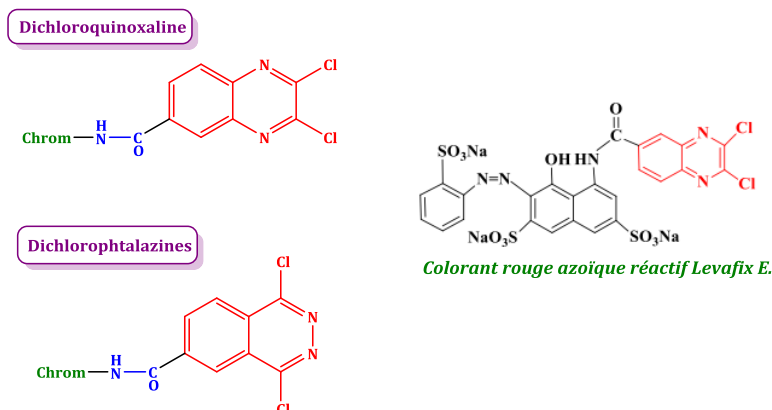
b. Chlorofluoropyrimidine :

L'augmentation de la réactivité de ce type de colorants a été réalisée par la substitution du chlore par le fluor. La liaison formée avec la fibre textile a été plus stable en milieu acide, mais en présence de lumière, cette liaison devient sensible à l'oxydation par les composés peroxydés. La température idéale pour une bonne fixation de ce type de colorant est comprise entre 40°C et 50°C. La figure suivante présente un exemple de ces colorants qui ont appartenu à la gamme des colorants commerciaux de type *Drimaren K* ou *Levafix E-A*.



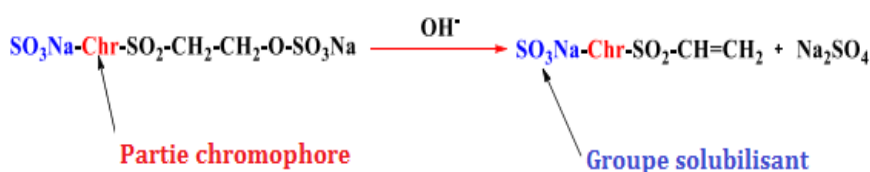
2.3- Dichloroquinoxaline

Ce type de colorant a été caractérisé par une réactivité élevée aux colorants dichloropyrimidine, aux colorants dichloro triazine et aux colorants difluoro pyrimidine. La liste des intermédiaires hétérocycliques réactifs économiquement attractifs comprend également *les dichloroquinoxalines* et *les dichlorophthalazines*. Les systèmes de fixation dans les deux cas sont liés au chromophore via un groupe carbonylamino, et les réactivités correspondent à peu près à celles des colorants dichlorotriazinyle. Ces colorants appartiennent à la gamme Levafix E (par exemple le colorant rouge azoïque réactif) ou au Levafix E-A.



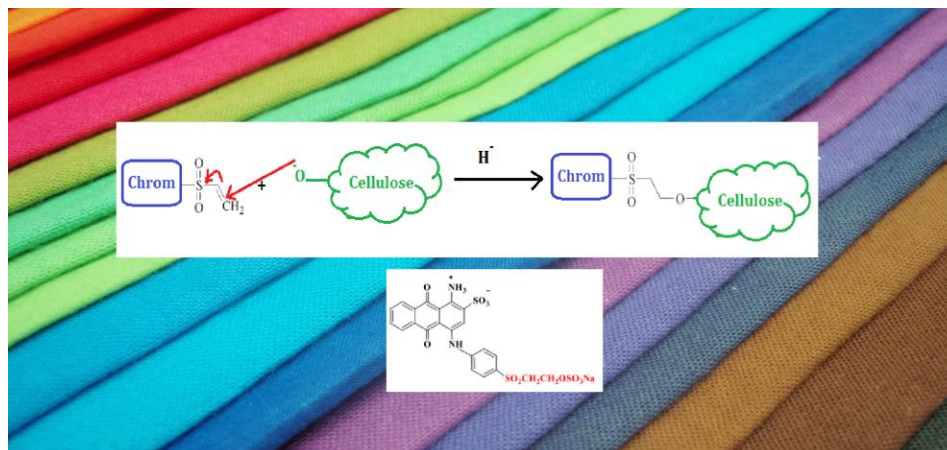
2.4- Vinylsulfone

La partie réactive de ces types de noyaux comprend la fonction β -sulfatoéthylsulfone ($\text{SO}_2\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-O-SO}_3\text{Na}$). Ce dernier était inactif en milieu acide et neutre mais, il devenait actif en milieu alcalin selon la réaction représentée sur la figure ci-dessous :



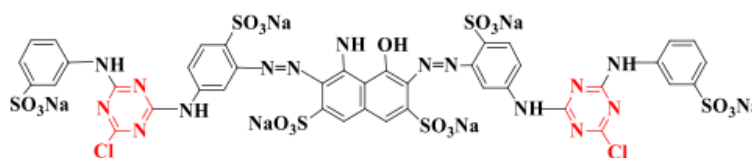
Synthèse des colorants

Le mécanisme de fixation avec les fibres cellulosiques a été réalisé par une réaction d'addition nucléophile, qui produit un éther de cellulose. Parmi les noms commerciaux qui représentent ce type de colorant, on trouve Remazol (Ex: *reactive blue dye 19*)



2.5- Bis-mono chlorotriazine :

Ce type de colorant a été appliqué sur les substrats en fibres cellulosiques en raison de sa meilleure affinité pour l'appauvrissement à une température de 80°C, ce qui permet d'obtenir un taux de fixation compris entre 70 et 80%. Les molécules de ce type de colorant ont été caractérisées par une double dimension à son homologue homo-fonctionnel. Un exemple est donné ci suite :

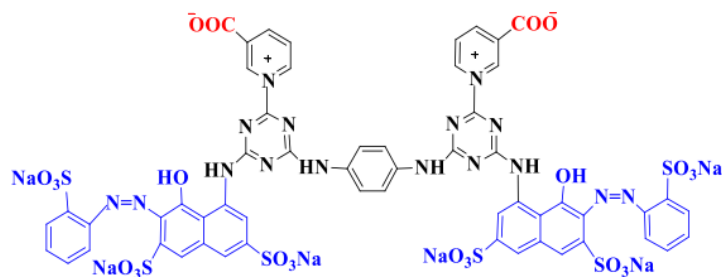


Structure du colorant C.I. Bleu réactif 171

2.6- Bis-amino nicotinotriazine :

Ces colorants ont été obtenus par une réaction de substitution du chlore dans le cycle triazine par un acide carboxy pyridine. La température d'application à l'épuisement est supérieure à l'ébullition en milieu neutre et peut également être appliquée à 80°C à pH=11 comme dans le cas de la mono chlorotriazine. La coloration et la solidité de ces colorants avec les substrats cellulosiques sont similaires à celles des colorants mono chlorotriazine.

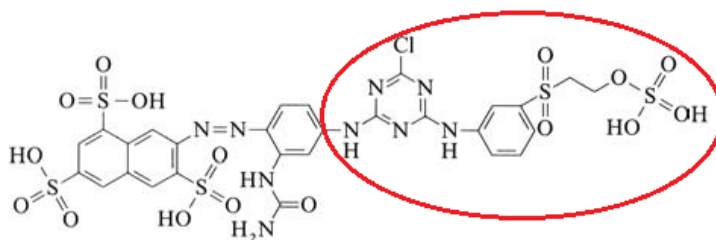
La réactivité de la bis aminonicotinotriazine est supérieure à celle des vinylsulfones et des chlorodifluoropyrimidines.



C.I. Reactive Red 221

2.7- Monochlorotriazine –sulphatoethylsulphone

Les systèmes de fixation mixte dans les colorants réactifs ont été décrits pour la première fois par ICI en 1959. Ces colorants «bifonctionnels» ont été commercialisés pour la première fois par Sumitomo (Sumifix Supra) et Hoechst (Remazol) au début des années 80. Ces produits sont caractérisés par deux groupes aux réactivités différentes: un groupe 2-sulfoxyéthylsulphonyle plus réactif et un résidu monochlorotriazinyle moins réactif. Un exemple d'un tel système est le Sumifix SupraYellow 3RF :



Sumifix Supra Yellow 3RF

2.8- Monofluorotriazine – sulphatoethylsulfone :

Généralement synthétisé par un groupement aliphatique lié au groupement sulfatoéthylsulfone et attaché au second groupement réactif de la mono fluoro triazine. Le coût de fabrication de ces colorants est élevé par rapport aux autres colorants, mais ce coût est compensé par leur rendement plus élevé en teinture semi-continue (Pad-Batch ou Pad-Roll), leurs performances moyennes à élevées Leur lavabilité, leur haute fixation et leur stabilité dans le bain de teinture à froid.

La figure suivante donne un exemple de ces colorants, qui ont été présentés par Ciba C de la société Ciba-Geigy apparus en 1988.

