

Couleur et colorants

par Michèle DUBUSC et Alain SOULIÉ,
Université de Provence
 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille.

1) PRINCIPE DE LA PRODUCTION DE COULEUR ET DEFINITIONS.

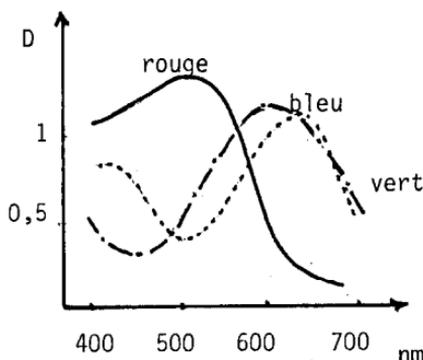
Les corps qui nous entourent présentent en lumière blanche et pour un œil normal un aspect coloré qui leur est propre.

Au cours de l'expérience bien connue de décomposition de cette lumière blanche par un prisme, l'œil perçoit un certain nombre de bandes colorées auxquelles correspondent des longueurs d'onde bien définies constituant un spectre **VISIBLE**.

| λ (nm) | énergie (eV) | couleur (lumière absorbée) | couleur visible |
|-------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------|
| 630 - 720 | 1,97 - 1,72 | rouge | bleu-vert |
| 580 - 630 | 2,14 - 1,97 | orange | bleu |
| 545 - 580 | 2,28 - 2,14 | jaune | bleu-indigo |
| 530 - 545 | 2,34 - 2,28 | jaune-vert | violet |
| 510 - 530 | 2,43 - 2,34 | vert | pourpre |
| 490 - 510 | 2,53 - 2,43 | bleu-vert | rouge |
| 445 - 490 | 2,76 - 2,53 | bleu | orange |
| 420 - 450 | 2,95 - 2,76 | bleu-indigo | jaune |
| 400 - 420 | 3,10 - 2,95 | violet | vert-jaune |

Ces radiations représentent une très petite partie du spectre électromagnétique entre l'ultraviolet (de courte longueur d'onde) et l'infrarouge (de longueur d'onde plus élevée) et correspondent à une énergie comprise entre 1,7 et 3,1 eV.

La couleur d'un objet dépend de plusieurs paramètres. Un citron, par exemple, sera différemment perçu par l'œil suivant que cet objet est éclairé en lumière du jour (spectre **CONTINU**) ou par une source monochromatique provenant d'une lampe au sodium (spectre de raies) d'où la définition de la « COULEUR » for-



Courbes d'absorption de couleurs vives.

mulée dans la règle AFNOR NFT 30.001 ; « C'est la qualité de la sensation visuelle produite par des radiations optiques, soit directes, soit réfléchies diffuses ou transmises par un corps ».

Il est donc nécessaire de faire une distinction entre deux notions qui, dans le langage courant, sont toutes deux appelées « COULEUR » :

- L'impression chromatique perçue par l'œil due à une certaine sorte de lumière.
- La couleur de l'objet liée à la réflexion ou à la transmission de lumière d'une couleur déterminée.

Un composé chimique apparaît donc coloré quand il absorbe une énergie rayonnante correspondant à une partie du spectre visible. Dans ces conditions, la lumière transmise ou réfléchiée par un corps donné produit la sensation de couleur. La lumière ainsi perçue est complémentaire de celle qui est absorbée. La position de la bande d'absorption (λ) et son intensité (ϵ coefficient d'extinction molaire) représentent les deux caractéristiques spectrales les plus importantes.

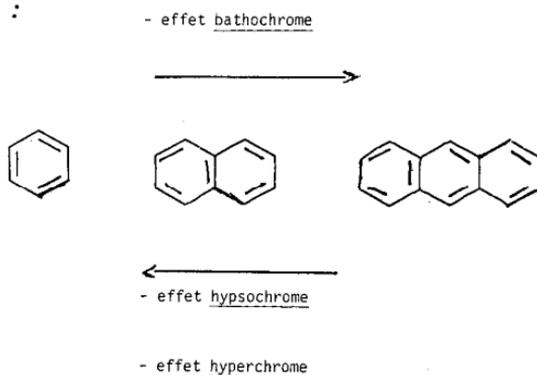
L'absorption de la lumière dans des régions relativement étroites du spectre donne des couleurs qui apparaissent BRILLANTES à l'œil, tandis que sur un domaine spectral plus large, on obtient des couleurs TERNES. A l'intérieur de chaque bande d'absorption, la teinte varie avec le déplacement de la longueur d'onde.

Un bleu devient plus vert par augmentation ou plus rouge dans le cas contraire.

Une modification de la structure de la molécule faisant passer la teinte du bleu vers le vert produit un effet BATHOCHROME (du côté des grandes longueurs d'onde). Un déplacement de la courbe dans le sens opposé conduit à un effet HYPSOCHROME. Ce dernier est à distinguer de l'effet HYPERCHROME qui est une augmentation

dans l'intensité de l'absorption (c'est-à-dire du coefficient d'extinction), l'inverse est l'effet **HYPOCHROME**.

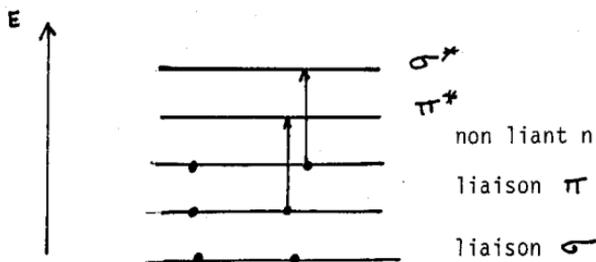
Exemple :



Une solution de sulfate de cuivre bleu clair passe au bleu foncé par addition d'ammoniac.

2) RELATION ENTRE COLORATION D'UN CORPS ET CONSTITUTION.

L'absorption sélective des radiations est due aux transitions électroniques entre les différentes orbitales moléculaires. Les longueurs d'onde absorbées correspondent à des différences d'énergie entre les orbitales. Il y a passage de l'état fondamental à l'état excité d'énergie plus élevée.



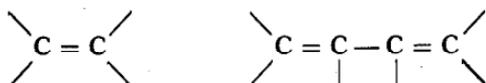
Les électrons des liaisons σ et π passent des orbitales liantes σ et π aux orbitales antiliantes σ^* et π^* de plus haute énergie.

Dans le cas des électrons n des doublets libres situés sur les hétéroatomes O, N, S, Cl, le passage ne peut se produire que sur les orbitales σ^* et π^* . Si la différence d'énergie est faible, 1,72 à 3,10 eV, la fréquence de la lumière sera située dans le domaine visible et on aura affaire à une *matière colorée*. La couleur n'est donc pas due à un motif chimique coloré entrant dans la combinaison mais à un lien direct avec la *structure chimique* de la substance.

Certains groupements d'atomes, avides d'électrons donc présentant un caractère oxydant, font intervenir les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. WITT, dès 1876, leur avait donné le nom de CHROMOPHORES (ou support de la couleur).

Il s'agit en général :

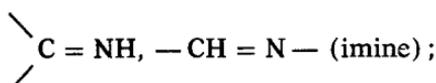
a) de doubles liaisons conjuguées :



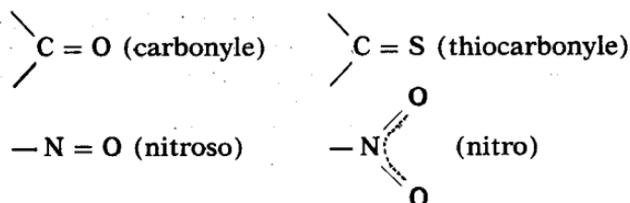
Il en résulte que les noyaux aromatiques jouent un rôle essentiel. Exemple : $= \text{C}_6\text{H}_4 =$ forme quinonique ;

b) de groupes insaturés comportant un hétéroatome :

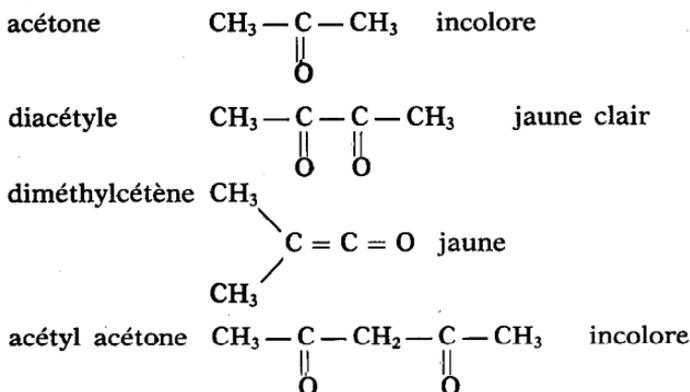
— N = N — (groupement azoïque),



de groupements tels que :



Exemples :



(le groupement — CH₂ — interrompt la conjugaison).

Des molécules faiblement colorées dites CHROMOGÈNES résultent de la présence et de la position d'un ou plusieurs de ces groupements dans leur structure.

Il y a déplacement des bandes d'absorption de l'UV dans le violet et apparition de la couleur, d'abord le jaune, puis l'orangé (effet BATHOCHROME).

Exemples :

| | | |
|-------------------------------|---|--------------|
| CH ₃ | — N = N — CH ₃ | jaune clair |
| CH ₃ | — N = N — C ₆ H ₅ | jaune orangé |
| C ₆ H ₅ | — N = N — C ₆ H ₅ | rouge. |

3) DIFFERENCE ENTRE CORPS COLORE ET MATIERE COLORANTE.

Les molécules précédentes deviennent COLORANTES (c'est-à-dire FIXATION DE LA COULEUR SUR UN SUPPORT quelconque) par l'introduction d'autres groupements d'atomes à électrons faiblement liés présentant un caractère réducteur, les AUXOCHROMES (ou aide de la couleur). Ils tendent à amplifier l'action du chromophore.

On peut distinguer les radicaux :



—OH, —NH₂, —SH, —NR₂ (R étant un radical aliphatique ou aromatique).

Les premiers communiquent au CHROMOGÈNE des propriétés ACIDES sans exercer d'influence sensible sur la couleur mais jouissent de propriétés tinctoriales importantes en rendant possible la dissolution de nombreux colorants dans l'eau (caractère hydrophile).

Ceux du deuxième groupe sont des auxochromes plus puissants qui produisent des déplacements dans les maxima d'absorption et des changements dans l'intensité du chromophore.

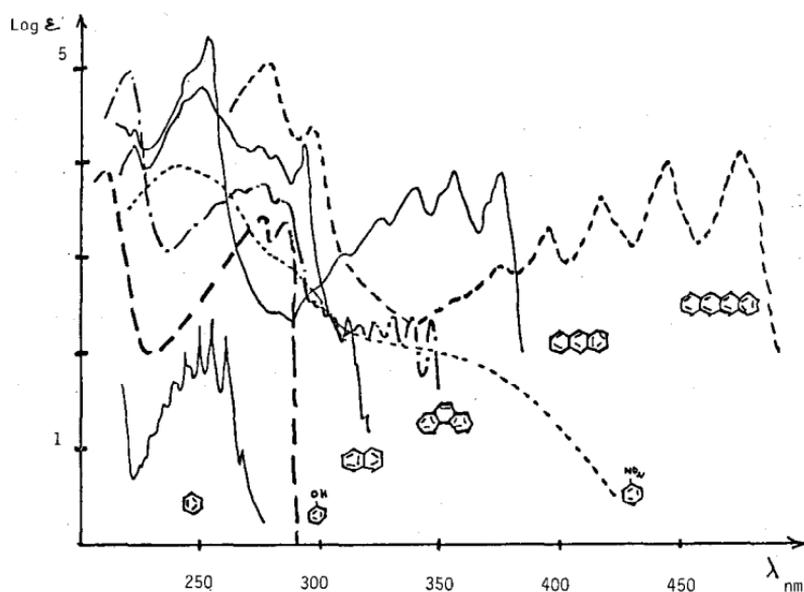
4) APPLICATION AU CAS DES AROMATIQUES.

Le benzène présente 3 bandes d'absorption dans le domaine de l'UV, les deux premières (appelées aussi bandes E) à 184 et 204 nm, la dernière (bande B) formée d'une série de pics (ou structure fine) entre 230 et 270 nm. Ces pics sont le résultat de niveaux vibrationnels en liaison avec les transitions électroniques.

La substitution des hydrogènes du cycle par des groupements fonctionnels augmente l'intensité de l'absorption et provoque un

déplacement bathochrome (en même temps qu'il y a disparition de la structure fine). L'effet est important dans certains cas car il y a conjugaison des groupements intervenant tels que les auxochromes —OH, —NH₂, les chromophores —NO₂, et —CHO, avec le noyau benzénique.

Dès que le nombre de noyaux augmente, la conjugaison augmente, l'énergie de résonance croît et l'absorption se produit à une longueur d'onde plus élevée (comparaison entre le naphtol-1 et le phénol, qui, en photographie, ont des couleurs respectivement bleue et bleu-vert).



Spectres d'absorption du benzène, phénol, naphthalène, phénanthrène, nitrobenzène, anthracène et naphthacène.

Dans le cas de 2 noyaux aromatiques conjugués, l'énergie de résonance est maximale quand les noyaux sont coplanaires.

Quand des groupements auxochromes se présentent sur le même noyau que le chromophore, l'absorption est modifiée. L'influence est la plus prononcée lorsqu'un électron du groupe donneur et un électron du groupe attracteur sont en position para l'un par rapport à l'autre.

Spectres d'absorption des hydrocarbures aromatiques

| composé | bande E | | bande B | |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | λ_{\max} | λ_{\max} | λ_{\max} | λ_{\max} |
| | (ϵ_{\max}) | (ϵ_{\max}) | (ϵ_{\max}) | (ϵ_{\max}) |
| Benzène | 184 (60,000) | 204 (7 900) | 256 (200) | |
| Naphthalene | 221 (133,000) | 286 (9 300) | 312 (289) | |
| Anthracene | 256 (180,000) | 375 (9 000) | | 221 (14,500) |

Caractéristiques d'absorption du benzène substitué par des chromophores

| Composé | λ_{\max} (nm) | ϵ_{\max} | λ_{\max} (nm) | ϵ_{\max} | λ_{\max} (nm) | ϵ_{\max} | solvant |
|-----------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|---------|
| | | | | | | | |
| Benzene | | | 255 | 215 | | | ALCOOL |
| Styrene | 244 | 12 000 | 282 | 450 | | | ALCOOL |
| Phenylacetylene | 236 | 12 500 | 278 | 650 | | | HEXANE |
| Benzaldehyde | 244 | 15 000 | 280 | 1 500 | 328 | 20 | ALCOOL |
| Acetophenone | 240 | 13 000 | 278 | 1 100 | 319 | 50 | ALCOOL |
| Nitrobenzene | 252 | 10 000 | 280 | 1 000 | 330 | 125 | HEXANE |
| Acide benzoïque | 230 | 10 000 | 270 | 800 | | | EAU |
| Benzophenone | 252 | 20 000 | | | 325 | 180 | ALCOOL |
| Biphenyle | 246 | 20 000 | | | | | ALCOOL |

Effets de la substitution d'auxochromes sur le spectre du benzène

| composé | bande E | | bande B | | solvant |
|---------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|---------|
| | λ_{\max} (nm) | ϵ_{\max} | λ_{\max} (nm) | ϵ_{\max} | |
| Benzène | 204 | 7 900 | 256 | 200 | Hexane |
| Chlorobenzene | 210 | 7 600 | 265 | 240 | Ethanol |
| Phenol | 210,5 | 6 200 | 270 | 1 450 | Eau |
| Aniline | 230 | 8 600 | 280 | 1 430 | Eau |

Coefficients d'absorption de certains chromophores

| Groupements chromophores | système | exemple | λ | ϵ | solvant |
|-----------------------------|-----------------------|---------------|-----------|------------|----------|
| | | | max nm | | |
| éthylène | RCH = CHR | éthylène | 193 | 10 000 | vapeur |
| acétylène | RC \equiv CR | acétylène | 173 | 6 000 | vapeur |
| carbonyle | RR ₁ C = O | acetone | 188 | 900 | n hexane |
| carbonyle | RHC = O | acetaldehyde | 293,4 | 11,8 | alcool |
| carboxyle | RCOOH | a. acetique | 204 | 60 | eau |
| amido | RCONH ₂ | acetamide | 208 | | |
| nitrile | RC \equiv N | acetonitrile | 160 | | |
| azo | RN = NR | azométhane | 347 | | |
| nitroso | RN = O | nitrosobutane | 300 | 100 | ether |
| | | | 665 | 30 | |
| nitro | RNO ₂ | nitrométhane | 271 | 18,6 | alcool |

E.-A. BRAUDE. — *Ann. Repts. chem. soc.*, 42, 105 (1945).

D'autres groupements moins fortement liés tels que les halogènes et $-\text{CH}_3$ conduisent à des déplacements plus faibles [comparaison entre les couleurs obtenues avec le dichloro naphthol (cyan) et le naphthol (bleu)].

Influence du groupement $-\text{NO}_2$.

Si l'on compare les spectres d'absorption du groupement nitro benzène, on constate que l'introduction du groupement nitro provoque un fort déplacement vers le rouge des bandes d'absorption du benzène et confère aux molécules qui le contiennent un caractère acide. L'introduction d'auxochromes comme $-\text{OH}$ ou $-\text{NH}_2$ amène l'apparition de la couleur. Les nitroanilines sont orangées, les nitrophénols sont jaunes ou rouges. Cependant parmi ces derniers, seuls les di ou polynitrophénols présentent des propriétés colorantes. Les plus colorés étant ceux dans lesquels le groupement $-\text{NO}_2$ et l'hydroxyde sont en position ortho.

Introduction du groupement $-\text{N}=\text{N}-$.

Le groupement *azo* $-\text{N}=\text{N}-$ chromophore puissant relié en général à 2 noyaux aromatiques conduit à la formation de diazoïques qui sont des *colorants* très stables à la lumière. Leur obtention fait appel à 2 réactions.

Diazotation.

Transformation d'une amine primaire aromatique (par action d'acide chlorhydrique sur du nitrite de sodium vers 0°C) en un sel de diazonium ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \equiv \text{N}^+, \text{Cl}^-$).

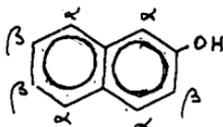
Copulation.

Réactions de ce sel de diazonium :

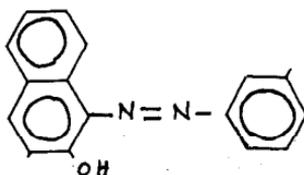
- avec des phénols (en milieu basique) ;
- avec des amines aromatiques (en présence d'acide).

La copulation a lieu en général en para par rapport à la fonction phénol ou amine. Si cette position n'est pas libre, elle a lieu de préférence en ortho mais de façon beaucoup plus lente. Elle n'a pas lieu dans le cas où les 2 positions précédentes sont occupées.

Exemple : avec le β naphthol :



Le naphthol dans lequel il n'y a aucune position para libre fixera le groupement azoïque en ortho par rapport à l'hydroxyle, c'est-à-dire dans la position ortho la plus proche.



On obtient un colorant rouge.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation d'une solution de sel de diazonium :

- introduire dans un bécher de 250 cm³ (contenant environ 100 g de glace pilée) une solution constituée de 1 cm³ d'aniline (0,01 mole) et 15 cm³ d'acide chlorhydrique (2 M).
Refroidir en dessous de 5°C ;

- dans cette solution, verser graduellement une solution de 1 g de nitrite de sodium dissous dans 10 cm³ d'eau.

Lorsque la plus grande partie du nitrite a été introduite, vérifier la présence d'un excès d'acide nitreux (papier imprégné d'iodure de potassium et d'empois d'amidon qui bleuit).

Copulation avec le β naphthol :

- dissoudre 2 g de naphthol dans 20 cm³ de soude (2 M) et diluer cette solution à 100 cm³. Y introduire un agitateur trempé

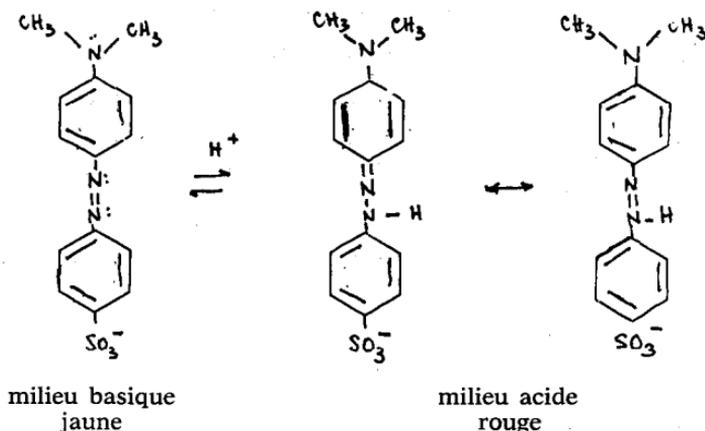
dans la solution de sel de diazonium. Il se développe une teinte rouge intense.

Dans une même série, lorsque la masse molaire d'un colorant est augmentée par des substitutions successives, on constate que le spectre d'absorption garde la même allure; le déplacement des bandes se faisant d'une façon continue vers les grandes longueurs d'onde.

Il arrive cependant qu'on obtienne une modification importante de ce spectre en relation avec une transformation de la structure moléculaire du colorant, apparition par exemple d'un groupe paraquinonique chromophore puissant.

C'est le cas du méthyl orange (ou hélianthine) connu comme indicateur coloré.

Par suite de leurs paires d'électrons non saturées, les atomes d'azote du groupement azo sont capables de fixer des protons de façon à former un système résonant.



Ce changement de teinte est dû à une transposition moléculaire, la forme jaune étant de nature azoïque, la forme rouge présentant une structure quinonique. Les indicateurs colorés sont donc des colorants qui, en changeant de structure, provoquent une modification de la couleur.

Préparation de l'hélianthine.

Le sel de diazonium de l'acide sulfanilique copule avec la diméthylaniline pour donner un colorant, l'hélianthine.

— Dissoudre 10 g d'acide sulfanilique dans 25 cm³ de soude NaOH (2 N),

- Ajouter 4 g de nitrite de sodium NaNO_2 dans 50 cm^3 d'eau,
- Refroidir dans la glace et ajouter 25 cm^3 d'acide chlorhydrique HCl (2 N),
- Verser dans cette solution glacée 6 g de diméthylaniline dissous dans 50 cm^3 d' HCl (N), puis en agitant, de la soude jusqu'à obtention d'une réaction basique.

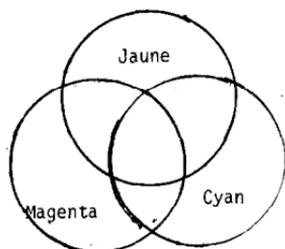
Le colorant précipite en cristaux brun orangé. Recrystalliser le produit obtenu dans un minimum d'eau chaude, laisser décanter et sécher.

5) COULEUR ET PHOTOGRAPHIE.

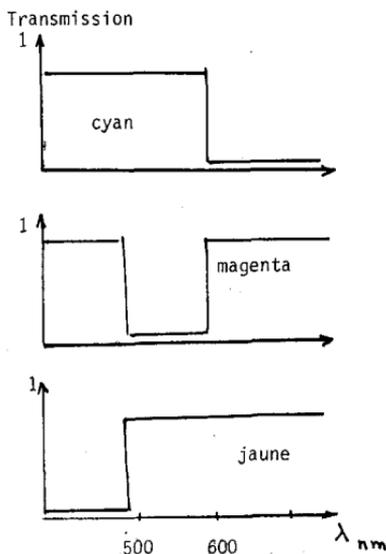
La totalité des procédés actuels de photographie des couleurs est basée sur la synthèse soustractive de ces couleurs, c'est-à-dire que la couleur est obtenue en absorbant une partie du spectre. Elle fait intervenir des COLORANTS dont la transmission est complémentaire des zones des trois couleurs primaires :

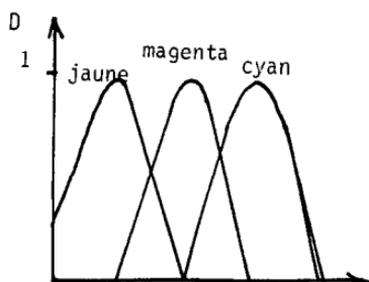
- Colorant jaune pour absorber les radiations bleues,
- Colorant magenta pour absorber les radiations vertes,
- Colorant cyan pour absorber les radiations rouges.

On remarque que les colorants photo transmettent 2/3 du spectre contre 1/3 pour les primaires, d'où une meilleure luminosité.

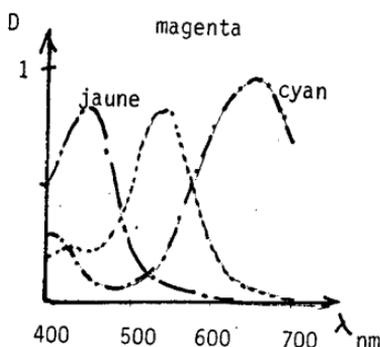


Synthèse soustractive





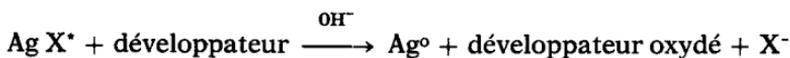
Spectres idéaux.



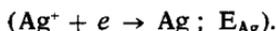
Spectres réels.

On remarque que, mis à part le jaune, les colorants présentent une absorption parasite, le magenta dans le bleu, le cyan dans le vert et le bleu. Il en résulte la couleur dominante orangé des négatifs photographiques.

Une image couleur est obtenue en photographie par les réactions :



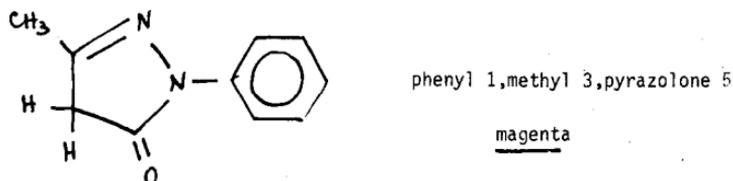
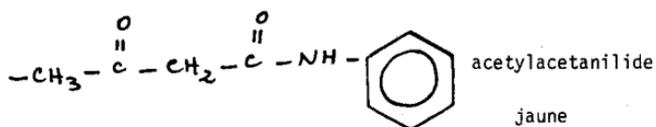
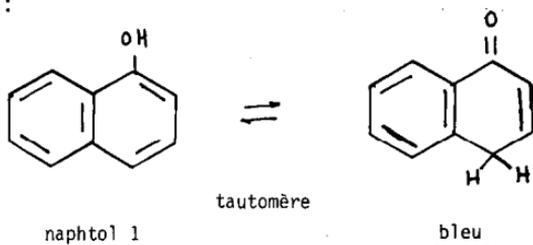
développeur oxydé + copulant $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ COLORANT + sous-produit.
Le potentiel redox du révélateur (dev \rightarrow dev oxydé + e ; E_{dev}) doit être inférieur à celui du système argentique :



Dans l'émulsion, on incorpore des copulants qui seront responsables des couleurs. Celles-ci dépendent principalement de la structure chimique du copulant.

Dans tous les cas, il s'agit de réactifs de Knoevenagel, c'est-à-dire des composés comprenant un groupement méthylène ($-\text{CH}_2-$) activé par deux substituants électron-attracteur.

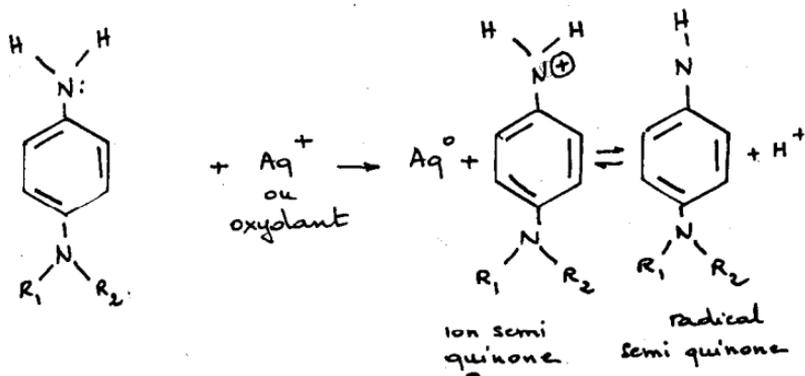
Par exemple :

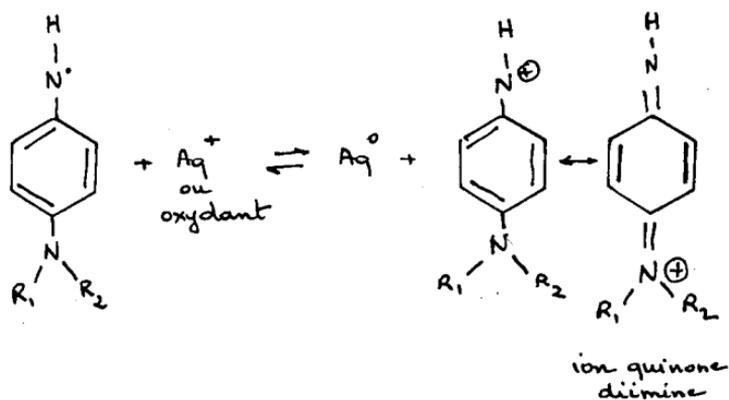


Le mécanisme chimique de la formation d'un colorant se décompose de la façon suivante :

Première étape :

Oxydation de la phénylène diamine disubstituée :

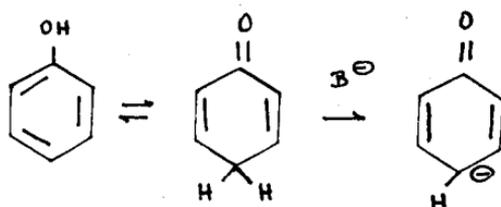




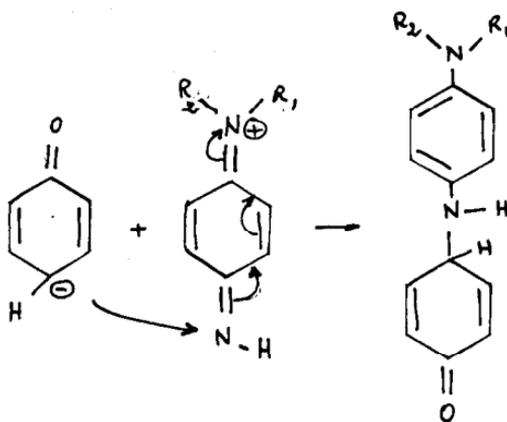
suivant R_1 et R_2 , on obtient un développateur désigné par les sigles CD_1 , CD_2 , CD_3 , CD_4 (voir annexe).

Deuxième étape :

Formation de la leucobase :

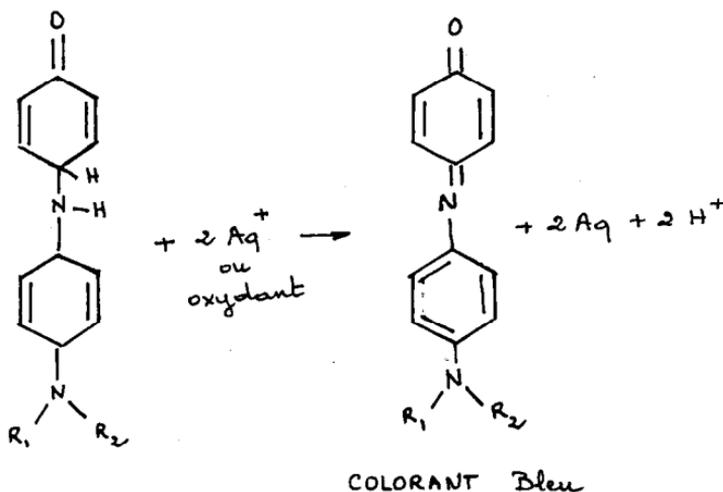


Il va y avoir attaque nucléophile du carbanion sur l'ion quinone diimine.



Troisième étape :

Formation du colorant : la leucobase est faiblement colorée ; la liaison $\text{NH}-\text{CH}$ empêche la conjugaison à travers les 2 cycles, il faut oxyder cette liaison.

**PARTIE EXPERIMENTALE**

Les colorants sont fabriqués à partir d'une photographie sur support papier plastique ou transparent. En effet, avec le papier normal, il y a formation de taches dans la masse.

Les principaux papiers plastiques ou R.C. (Resin coated) sont : l'Ilfospeed, l'Agfa P.E. et Kodak R.C., le support est recouvert d'une couche de polyéthylène.

Première étape :

Elle consiste à oxyder l'argent métallique (noir) pour obtenir du bromure d'argent (jaunâtre). Cette opération s'appelle le blanchiment, on peut utiliser n'importe quel bain de blanchiment couleur du commerce même usé. On peut également le préparer soi-même :

| | | |
|---|--|-----------------------|
| } | Ferricyanure de potassium | 40 g |
| | (ou hexacyanoferrate (III) de potassium) | |
| | Bromure de potassium | 20 g |
| | Eau | 1 000 cm ³ |

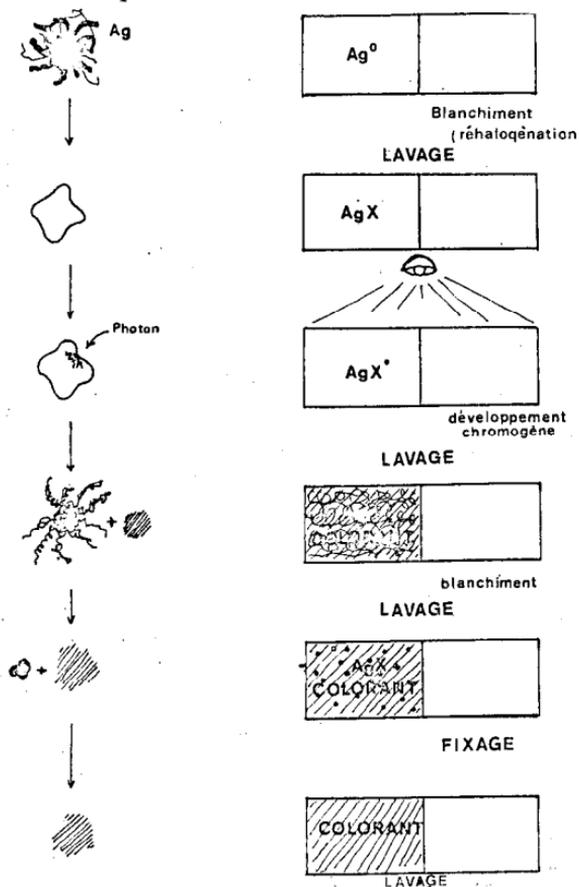
La durée est de 4 à 5 minutes.

Deuxième étape :

Un lavage de 2 à 3 minutes est nécessaire pour éliminer les résidus du bain de blanchiment.

Troisième étape :

On réexpose à la lumière ou au soleil. La durée dépend de la nature et de la puissance de la source lumineuse.

**Quatrième étape :**

Développement chromogène : on obtient le colorant et de l'argent métallique. Pour cela, on utilise : un révélateur chromogène du commerce (tous les révélateurs même usés conviennent) mais il faut rajouter une solution de copulant.

Les copulants sont :

| | |
|---------|--------------------------------|
| Magenta | phényl 1 méthyl 3 pyrazolone 5 |
| Jaune | acétylacétanilide |
| Bleu | naphtol 1 (α naphtol) |
| Cyan | dichloro 2,4 naphtol |
| Cyan | phénol |

Tous ces produits se trouvent facilement dans le commerce sauf le dichloro 2,4 naphthol qui n'est commercialisé qu'aux États-Unis.

La solution de réserve est de 2,5 g pour 100 cm³ d'alcool à brûler.

Le révélateur prêt à l'emploi est constitué de 90 % de révélateur chromogène et de 10 % de solution de copulant. La durée est de 4 à 5 minutes.

On peut préparer soi-même un révélateur chromogène à partir de deux solutions de réserve dont les formules sont :

| | | |
|------------|---|------------------------|
| solution A | sulfite de sodium | 5 g |
| | | carbonate de potassium |
| | ou | |
| | carbonate de sodium | 100 g |
| | bromure de potassium | 2 g |
| | eau | 1 000 cm ³ |
| solution B | CD ₁ , CD ₂ , CD ₃ , CD ₄ | 20 g |
| | disulfite de potassium | 2 g |
| | eau | 100 cm ³ . |

Pour l'emploi, mélanger par exemple 300 cm³ de A, 4,5 cm³ de B et 30 cm³ de C.

CD₁, CD₂, CD₃, CD₄ sont les développateurs chromogènes (chromogen developpator). Le mélange de révélateur chromogène et de copulant se conserve peu, il est rapidement oxydé par l'oxygène de l'air.

Cinquième étape :

Lavage de 2 à 3 minutes.

Sixième étape :

A ce stade, l'image est constituée par de l'argent plus du colorant. On blanchit à nouveau avec le même type de bain que dans la première étape, la durée est la même.

Septième étape :

Lavage de 2 à 3 minutes.

Huitième étape :

Fixage.

On élimine le bromure d'argent formé dans la sixième étape.

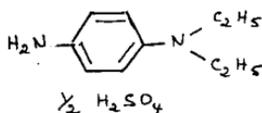
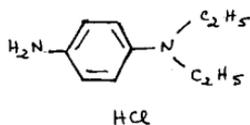
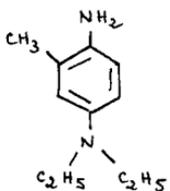
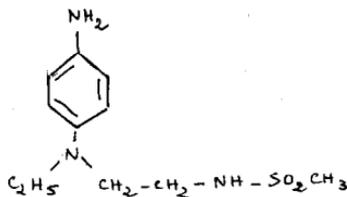
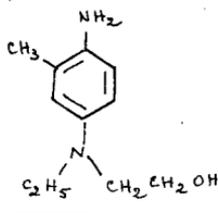
Il faut utiliser le bain suivant :

| | |
|-----------------------------|-------------------------|
| — sulfite de sodium anhydre | 10 g |
| — hyposulfite de sodium | 200 g |
| — eau | 1 000 cm ³ . |

Ensuite on lave et on sèche.

CD₁ Chlorure

ANNEXE

CD₁ SulfateCD₂CD₃CD₄

BIBLIOGRAPHIE

- *Neblette's Handbook of Photography and Reprography*. Seventh Edition Van Nostrand Reinhold Company.
- P. KOWALISKI. — *Théorie photographique appliquée*. Masson.
- SILVERSTEIN-BASSLER. — *Spectrometrie Identification of organic compounds*. John. Wiley-Sons, 1967.
- M. VORNA O.-S.-U. — *Chemistry and Artist's Colors*. J. Chem. Ed. V 57,4, p. 256, 1980.
- P. PIGNON. — *Diapositives mono et polychromes*. Audio visuel Université de Provence.
- M. DUBUSC, A. SOULIÉ. — *Oxydo-réduction en photographie*. B.U.P. N° 619, déc. 1979.