étude des facteurs influençant la photodégradation de l’alizarine, une des molécules colorées du rouge garance

publié le 29.06.26 |par thanh huyen linh tran

cet article est le deuxième du dossier à la recherche des couleurs perdues, qui traite de la photodégradation des hydroxyanthraquinones, famille de colorants naturels, parmi lesquelles figure l'alizarine. le « rouge garance » contient notamment des composés de cette famille. ce deuxième article étudie les facteurs influençant la photodégradation de l'alizarine, avec une approche à la fois comuptationnelle et expérimentale. il est recommandé de lire au préalable le premier article du dossier, intitulé histoire des colorants rouges et mise en évidence de leur photodégradation.

1. chimie computationnelle

une fois les molécules d’étude sélectionnées, il s’agit de choisir la méthode computationnelle la plus adaptée au système étudié. ici, la théorie de la fonctionnelle densité (ou dft) et en particulier son analogue, la td-dft (« *time-dependent-dft* » en anglais [19-23]) ont été choisies pour prédire les propriétés de nombreux colorants, parmi lesquels les hydroxyanthraquinones. [22,24-26]

issue de la mécanique quantique et rendue possible par le développement des supercalculateurs, la chimie computationnelle vise à prédire les propriétés moléculaires à l’aide d’outils numériques. son fondement réside dans la résolution des équations de schrödinger (1 et 2), dont la solution fournit l’énergie moléculaire, point de départ pour déterminer les spectres, les réactivités et de nombreuses autres propriétés chimiques. [22,26]

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

grâce aux méthodes de chimie computationnelle, comme la td-dft, il est possible de prédire les spectres d’absorption et, par conséquent, les couleurs des composés. la couleur perçue correspond à la couleur complémentaire de celle qui est absorbée par le colorant. ainsi, si l’on peut prédire les longueurs d’onde absorbées et leurs intensités, on peut également prédire la couleur observée.

2. espace colorimétrique cielab

cependant, la couleur étant une perception subjective qui varie d’une personne à

l'autre, il est nécessaire de disposer d'un outil permettant de la quantifier de manière objective. à cette fin, la commission internationale de l'éclairage (cie) a élaboré un système de coordonnées colorimétriques, connu sous le nom de cielab, qui permet de décrire les couleurs de manière normalisée et reproductible (figure 1). [27,28] chaque couleur peut ainsi être représentée par 3 coordonnées : l* pour la luminosité (0 = noir à 100 = blanc), a* (valeurs négatives → vert, positives → rouge), et b* (valeurs négatives → bleu, positives → jaune). le modèle cielab permet de quantifier les couleurs : la différence entre deux couleurs y est mesurée par la distance euclidienne séparant leurs points dans cet espace. cette distance est notée δe_{2000}. il existe plusieurs variations δe_{76} ou δe_{2000} selon l'année où elle a été mise en place. pour notre étude, le δe_{2000} sera utilisé, car il s'agit de la formule la plus récente et celle qui reproduit le plus fidèlement la perception visuelle réelle des couleurs par l'œil humain. sa formulation, détaillée dans l'article de sharma *et al.*, intègre des facteurs liés à la teinte, à la saturation et à la luminosité. [29] ainsi, une même valeur de δe correspond plus justement à une même différence perceptuelle, indépendamment de la couleur considérée. un δe_{2000} petit (souvent < 10) indique que les couleurs sont proches. un δe_{2000} > 10 correspond à une grande différence de couleur perçue. [29,30]

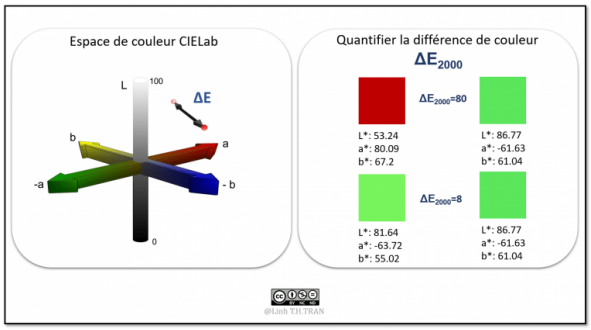

figure 1 - espace de coordonnées de couleur cielab : chaque couleur est représentée par une coordonnée (l*, a* et b*). la différence de couleur est quantifiée par le δe. [28] un δe2000 > 10 correspond à une grande différence de couleur perçue. un δe2000 < 10 correspond à deux couleurs proches perçues par l'œil humain.

auteur(s)/autrice(s) : tran thanh huyen linh licence : cc-by-nc-nd

3. prédiction de spectres d'absorption

à l'aide de la td-dft, nous pouvons calculer les spectres d'absorption de molécules qui sont difficilement accessibles expérimentalement. pour commencer, nous avons comparé les spectres d'absorption et couleurs calculées avec celles obtenues expérimentalement sur une molécule connue : l'alizarine red s afin de valider notre protocole computationnel. [24] les résultats sont présentés à la figure 2. nous avons prédit les couleurs et spectres proches de ceux expérimentaux pour différents ph (et donc pour les différentes espèces acido-basiques de l'alizarine). ce qui permet de valider le protocole.

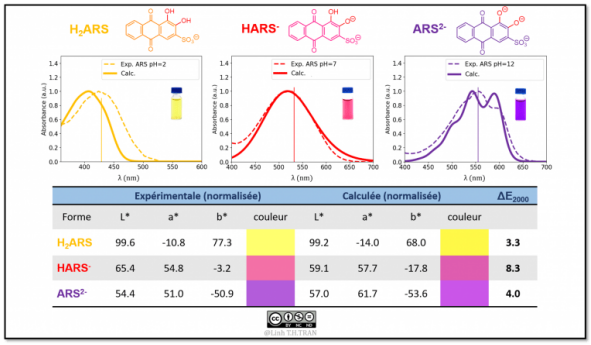

figure 2 - spectres d'absorption calculés et expérimentaux pour l'alizarine red s à trois ph différents dans l'eau. les traits en pointillés correspondent aux spectres expérimentaux et les traits pleins, à ceux calculés. le tableau présente les coordonnées de couleurs expérimentales et prédites par calcul, ainsi que leur écart en δe2000. [24]

auteur(s)/autrice(s) : tran thanh huyen linh licence : cc-by-nc-nd

en nous servant de cette méthode, nous prédisons ensuite les spectres et les couleurs d'une trentaine de molécules de la famille des hydroxyanthraquinones présentes dans les racines de la garance. cela nous a permis de compléter la base de données manquante. [31] les résultats sont présentés à la figure 3. ce tableau peut être considéré comme le premier à présenter l'ensemble des données colorimétriques complètes relatives à la garance.

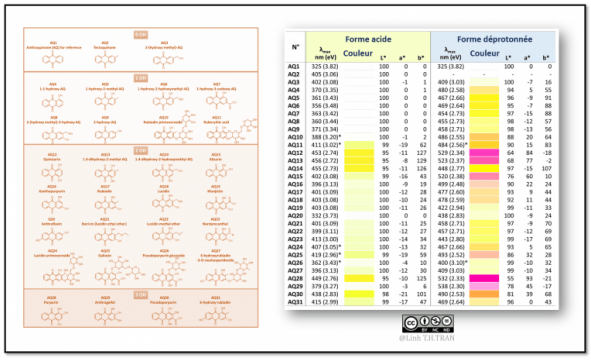

figure 3 - couleurs prédites pour 31 molécules hydroxyanthraquinones issues des racines de différentes espèces de garance à deux ph différents. [31]

auteur(s)/autrice(s) : tran thanh huyen linh licence : cc-by-nc-nd

grâce à cette base de données complète, nous pouvons alors déduire des relations entre la structure et la couleur de ces molécules, mais aussi l'influence de l'environnement comme le ph ou le solvant. la figure 4 montre un exemple. quand certaines molécules sont déprotonées (augmentation du ph), la couleur vire à l'orangé-rouge. après l'hydrolyse (perte d'un groupe sucre) de la molécule, la couleur reste similaire ou passe de transparent à jaune. ces résultats éclairent la manière dont l'environnement, qu'il s'agisse du ph ou du solvant, et la structure même des hydroxyanthraquinones façonnent la couleur qu'elles révèlent.

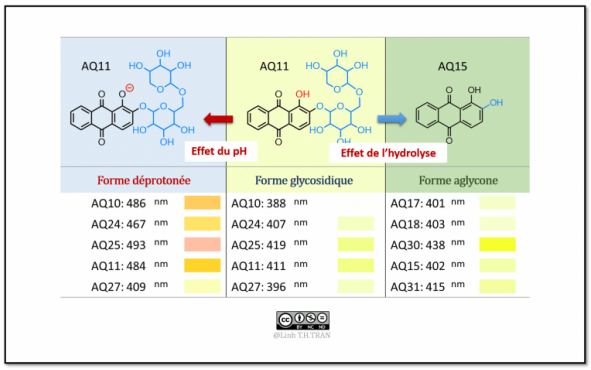

figure 4 - effet du changement de ph (déprotonation) ou de l'hydrolyse (perte d'un groupe sucre) sur la couleur d'une hydroxyanthraquinone. [31]

auteur(s)/autrice(s) : tran thanh huyen linh licence : cc-by-nc-nd

en nous appuyant sur la méthode validée précédemment, nous avons pu prédire la couleur d'un mélange de colorants (figure 5). [32] à ce jour, rares sont les méthodes computationnelles capables de décrire les propriétés d'un mélange moléculaire. la garance, en tant que substance naturelle, doit en effet sa couleur à une combinaison de plusieurs colorants plutôt qu'à un composé unique. ainsi, notre résultat marque une avancée originale dans la compréhension de la couleur naturelle.

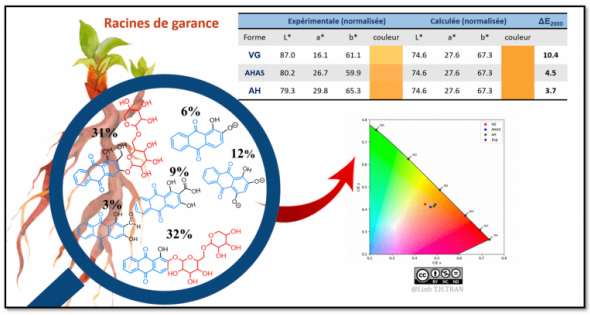

figure 5 - prédiction de la couleur d'un mélange de molécules. trois méthodes ont été testés : ah, vg et ahas. les détails de ces méthodes peuvent être trouvés dans l'article original. [32]

auteur(s)/autrice(s) : tran thanh huyen linh licence : cc-by-nc-nd

4. facteurs influençant la photodégradation de l'alizarine

ces découvertes nous ont ouvert une grande porte. une fois percé le secret des molécules du rouge garance, il reste à explorer leur fragilité : comprendre comment la lumière les altère, à travers le processus de photodégradation. nous avons mis l'alizarine red s (un analogue de l'alizarine plus soluble dans l'eau) dans des solutions à différents ph et nous l'avons photodégradé sous différentes lampes et à différents temps d'exposition. les résultats sont présentés à la figure 6. [33] ils montrent que la cinétique de photodégradation dépend de facteurs environnementaux, comme le domaine spectral de la lumière à laquelle le colorant est exposé et le ph. en milieu basique, la photodégradation est plus rapide qu'en milieu acide.

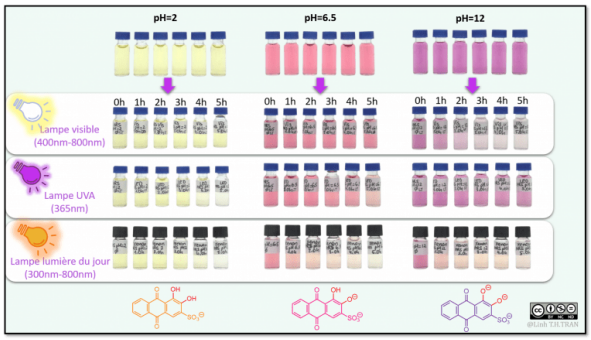

figure 6 - photodégradation accélérée de l’alizarine red s à différents ph et sous différentes irradiations : visible, uva et lumière du jour.

auteur(s)/autrice(s) : tran thanh huyen linh licence : cc-by-nc-nd

pour caractériser en profondeur la photodégradation, nous avons fait un suivi par spectroscopie d’absorption uv-visible. une mesure a été faite chaque heure jusqu’à 5h au cours de la photodégradation accélérée (ce qui correspond environ à 5 mois d’exposition naturelle). les résultats sont représentés à la figure 7. nous pouvons remarquer que l’intensité du pic situé dans la région visible du spectre diminue au cours du temps d’exposition. ce pic correspond à une transition électronique de nature π-π*. cela nous indique que, lors du processus de photodégradation, il y a perte de la conjugaison de la molécule (à l’origine de sa couleur), ce qui rend la solution incolore comme on peut le voir à la figure 6.

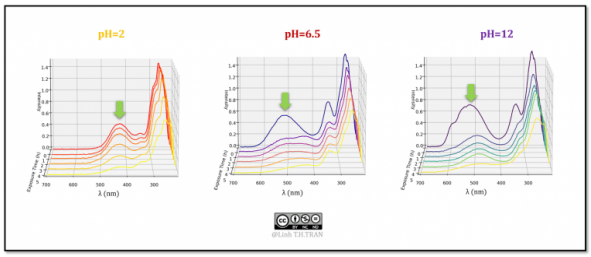

figure 7 - suivi cinétique de l'alizarine par spectroscopie d'absorption uv-visible à différents ph sous exposition à la lampe xénon. cette figure présente une représentation tridimensionnelle de l’évolution du spectre d'absorption de l’alizarine dans l’eau, mesurée à différents ph, sous exposition à la lumière d’une lampe xénon (simulant la lumière du jour). l'axe vertical représente l'intensité d'absorption, l'axe horizontal le domaine spectral uv-visible, et l'axe de profondeur l'évolution temporelle, avec les mesures initiales situées au fond. on observe une diminution du pic dans la région visible du spectre au fur et à mesure de l'exposition à la lampe, indiquant une dégradation ou une modification de la molécule sous l'effet de la lumière.

auteur(s)/autrice(s) : tran thanh huyen linh licence : cc-by-nc-nd

mais quel est le mécanisme conduisant à cette perte de conjugaison ? pour le savoir, nous avons photodégradé l'alizarine dans deux solvants : le diméthylsulfoxyde (dmso) et le n,n-diméthylformamide (dmf). les résultats sont présentés à la figure 8. [33] cette expérience permet de déterminer si le mécanisme de photodégradation passe par une voie radicalaire. en effet, le dmso est reconnu pour son rôle de « *radical scavenger* » [34,35], termes anglais signifiant qu'il agit comme un piégeur de radicaux libres, capable d'intercepter et de neutraliser les espèces radicalaires formées au cours des réactions photochimiques. cette propriété lui permet de limiter les réactions secondaires impliquant des radicaux, et donc de ralentir la photodégradation. le dmf, quant à lui, réagit de manière opposée : il peut favoriser la formation ou la stabilisation des espèces radicalaires, participant ainsi à la propagation des réactions photochimiques. [36] contrairement au dmso, il ne joue pas un rôle protecteur, mais peut au contraire accélérer la dégradation de l'alizarine en facilitant les processus d'oxydation ou de fragmentation radicalaire. les résultats montrent que, dans le dmso (agissant comme neutraliseur de radicaux), l'alizarine se photodégrade très peu, tandis que dans le dmf (qui au contraire tend à favoriser la formation de radicaux), la photodégradation est nettement plus rapide. cela indique que le mécanisme de photodégradation passe par une voie radicalaire. [33]

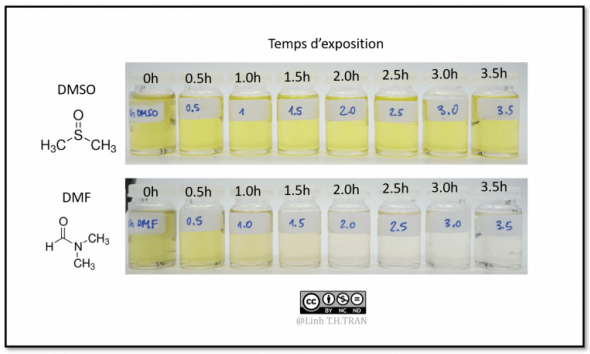

figure 8 - photodégradation de l'alizarine dans deux solvants : dmso et dmf. le dmso est connu comme ayant un caractère « radical scavenger ». le dmf, au contraire, favorise les radicaux. [33]

auteur(s)/autrice(s) : tran thanh huyen linh licence : cc-by-nc-nd

en recourant à des techniques analytiques avancées, telles que la chromatographie liquide à haute performance couplée à la détection uv et à la spectrométrie de masse (hplc-uv-ms), nous avons pu identifier les produits issus de la photodégradation de l'alizarine en milieu basique.[33] ces techniques sont explicitées dans les références [37-39]. certains de ces composés n'avaient jamais été rapportés auparavant dans la littérature. les résultats correspondants sont présentés à la figure 9 où le photoproduit majoritaire incolore, noté p2, a été mis en évidence.[33]

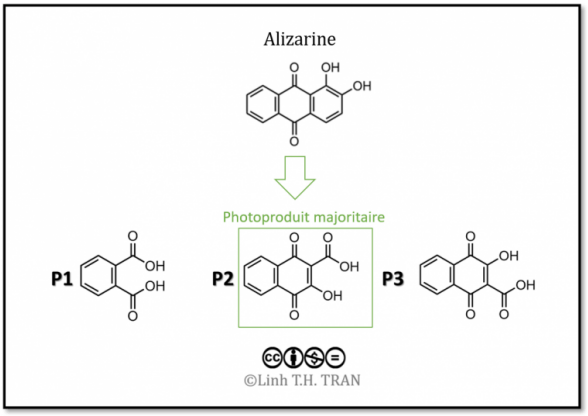

figure 9 - produits de photodégradation de l'alizarine dans l'eau à ph = 12. [33]

auteur(s)/autrice(s) : tran thanh huyen linh licence : cc-by-nc-nd

cette étude se poursuit afin d'établir un lien entre les produits détectés et les réactifs initiaux. à suivre…

pour conclure, ces recherches approfondissent la compréhension moléculaire et mécanistique des processus de photodégradation et de stabilité des colorants, favorisant le développement de formulations optimisées pour la peinture, les cosmétiques et l'industrie pharmaceutique et bien d'autres encore.

5. références

[22] barone v, alessandrini s, biczysko m, cheeseman jr, clary dc, mccoy ab, et al. computational molecular spectroscopy. nat rev methods primers 2021;1:38.

[23] di tommaso s, bousquet d, moulin d, baltenneck f, riva p, david h, et al. theoretical approaches for predicting the color of rigid dyes in solution. j comput chem 2017;38:998–1004.

[24] tran thl, rigaud b, jaber m, berraud-pache r. rapid and complete prediction of alizarin in solution by combining experimental data with computational methods. dyes and pigments 2024;228:112242.

[25] bursch m, mewes j-m, hansen a, grimme s. best-practice dft protocols for basic molecular computational chemistry**. angewandte chemie 2022;134:e202205735.

[26] atkins pw, friedman rs, atkins pw, friedman rs. molecular quantum mechanics. fifth edition, fifth edition. oxford, new york: oxford university press; 2010.

[27] johnston-feller r. color science in the examination of museum objects: nondestructive procedures. color research & application 2002;27:456–7.

[28] hill b, roger th, vorhagen fw. comparative analysis of the quantization of color spaces on the basis of the cielab color-difference formula. acm trans graph 1997;16:109–54.

[29] sharma g, wu w, dalal en. the ciede2000 color-difference formula: implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations. color res appl 2005;30:21–30.

[30] mokrzycki w, tatol m. color difference delta e - a survey. machine graphics and vision 2011;20:383–411.

[31] tran thl, berraud-pache r, jaber m. in-silico color prediction process for natural dyes in madder. dyes and pigments 2025;237:112701.

[32] tran ltt, jaber m, berraud-pache r. progress in modeling complex dye mixtures: a case study for cultural heritage. new j chem 2025;49:6114–9.

[33] tran thl, morlet-savary f, lalevée j, berraud-pache r, jaber m. when light betrays colour: the photodegradation of alizarin, a historical dye, in basic media. dyes and pigments 2026;244:113104.

[34] rosenblum wi, el-sabban f. dimethyl sulfoxide (dmso) and glycerol, hydroxyl radical scavengers, impair platelet aggregation within and eliminate the accompanying vasodilation of, injured mouse pial arterioles. stroke 1982;13:35–9.

[35] bansal s, wang b. a critical factor in reactive oxygen species (ros) studies: the need to understand the chemistry of the solvent used: the case of dmso. chem sci 2024;15:17843–51.

[36] yuan s, ye x, cai j, song z, tan y, peng y, et al. dmf-assisted radical cyclization of o-isocyanodiaryl ethers via 1,5-aryl migration: construction of 2-arylbenzoxazoles. j org chem 2022;87:1485–92.

[37] chromatographie en phase liquide. techniques de l'ingénieur n.d. (accessed january 28, 2026).

[38] samonig m, pra md, grosse s, meding s. the benefits of combining uhplc-uv and ms for peptide impurity profiling | biopharm international 2026. (accessed january 28, 2026).

[39] qu’est-ce que la spectrométrie de masse ? | culturesciences-chimie n.d. (accessed january 28, 2026).

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

thanh huyen linh tran

linh t.h. tran est ingénieure espci et docteure en physique et chimie des matériaux. ses méthodes combinent chimie quantique et approches pluridisciplinaires. elle mène actuellement ses recherches à centralesupélec et y enseigne en cycle ingénieur.

LICENCE DU TEXTE DE L'ARTICLE

creative commons - attribution - pas d'utilisation commerciale - pas de modifications