Article

Synthèse d'un pigment: L'Indigo

Aymen LABIDI ^{1,†,‡} , Nadia KHARRAT ^{1,†} and Teyssir SLEIMI ^{1,†}
¹ Affiliation: University of Carthage - National Institute of Applied Sciences and Technology - Chemical Engineering Student - Chemical Engineering Department

[†] Current address: 676 INSAT Centre Urbain Nord BP Tunis Cedex 1080

[‡] Aeronautical Consultant for FTAA; Glider Former and Manager for Aerobotix INSAT .

Abstract:

Un pigment est une molécule et non une couleur. Le pigment est un élément chimique qui permet de créer une couleur, et donc une peinture ou une teinture, en le mélangeant avec un liant. Les pigments peuvent être d'origine minérale, animale ou végétale ou synthétique. Selon le type de pigment employé, on obtiendra une couleur plus ou moins vive, parmi ces pigments, on cite **l'indigo**. **L'indigo** est historiquement la matière colorante bleu-violet extraite des feuilles et des tiges de l'indigotier. À partir de la fin du XIX^e siècle, les chimistes montrèrent que la couleur bleu-indigo extraite de diverses plantes tinctoriales correspondait à un même pigment nommé indigotine ou indigo. Dans cet article sous forme de rapport de laboratoire, on va détailler le protocole de synthèse de l'indigo.

Keywords: Pigment, Coloration, Synthèse, Substance hétérocyclique

1. Objectif

Le but de cette manipulation est de synthétiser un pigment

2. Principe

Durant cette manipulation, on va synthétiser le pigment de coloration bleue foncée qu'on appelle **Indigo** ou 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-on suivant son nomenclature systématique selon l'UIPAC à partir du **2-nitrobenzaldéhyde** et de **l'acétone** en milieu **basique** selon l'équation de la réaction suivante 1:

Figure 1. Equation de la réaction de synthèse de l'indigo selon la méthode de Baeyer

3. Matériel Utilisé

- Bécher
- Pipette et pro-pipette (poire)
- Barreau et agitateur magnétique
- Eprouvettes graduées de 10 mL et 50 mL
- Fiole à vide
- Trompe à eau
- verre fritté (ou filtre Buchner)

Citation: LABIDI, A Synthèse d'un pigment: L'Indigo . *Chemical Engineering* 2021, 1, 0. [10.31219/osf.io/xqnds](https://doi.org/10.31219/osf.io/xqnds)

Published: 29th, September 2021

Author's Note: You can Visit my Researchgate and LinkedIn profiles for more researches.

Copyright: © 2021 by the author. Licensed to Aymen Labidi for Chemical Engineering - Open Resource (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

4. Réactifs

- 2-nitrobenzaldéhyde
- Acétone
- Éthanol
- Solution de soude NaOH 2M

5. Mode opératoire

1. On commence par peser **0.5 g** de **nitrobenzaldéhyde**.
2. On prend un volume de **10 mL** **acétone**.
3. On ajoute **20 mL** **d'eau distillée**.
→ On met l'ensemble dans un **Erlen meyer**
4. On passe maintenant à l'agitation sans chauffage sur un agitateur magnétique, **Figure 2**.
5. Sous la hotte (**et avec précautions**), on prend **2.5 mL** de soude caustique **NaOH** qu'on met dans un bécher.
6. Avec une pipette pasteur, on ajoute ce volumé prélevé au milieu réactionnel sous agitation.
7. Dès que la coloration **bleue indigo** apparaît, on lance le chronomètre pour **5 minutes**.
8. On passe maintenant à une filtration sous vide pour récupérer les cristaux de l'indigo, **Figure 3**
→ Rinçage avec de l'eau distillée (*jusqu'à ce que l'eau de rinçage devienne claire !*)
→ Rinçage avec **5 mL** d'éthanol

Attention ! Il faut utiliser le minimum d'éthanol parceque le pigment indigo est soluble dans ce solvant et partant on risque de le perdre !!

9. On récupère nos cristaux dans un papier filtre et on les sèche à l'étuve, **Figure 4**
(Le mode opératoire détaillé a été fait avec le logiciel **Chemix**, consultez la page 3)

Figure 2. Réaction de synthèse de l'Indigo: phase d'agitation et ajout de soude caustique

Figure 3. Filtration sous vide et récupération des cristaux

Figure 4. Séchage des cristaux de l'Indigo à l'étuve

6. Notions fondamentales

Baeyer-Drewsen

La synthèse de Baeyer-Drewsen de l'indigo est une méthode de synthèse de l'indigo à partir du 2-nitrobenzaldéhyde et de l'acétone, publiée en 1882 par Adolf von Baeyer [1] et Viggo Drewsen [2]. C'est une réaction de type **crotonisation (ou condensation aldolique)**, on forme une hydroxycétone qui se transforme en indigo et acétate.

2-Nitrobenzaldéhyde Le 2-nitrobenzaldéhyde ou orthonitrobenzaldehyde est un composé organique aromatique. C'est un dérivé du benzène, substitué par un groupe nitro et un groupe aldéhyde en position ortho, donc l'isomère ortho du nitrobenzaldéhyde. Il est un intermédiaire utilisé dans la synthèse de l'**indigo**, colorant insoluble dans l'eau, utilisé couramment pour teindre les jeans et d'autres produits.

Indigotier L'indigotier [3], indigo des teinturiers ou indigo des Indes (*Indigofera tinctoria*), est un arbuste des régions chaudes de la famille des Fabacées dont les feuilles sont utilisées pour la préparation de la teinture d'indigo.

Figure 5. *Indigofera tinctoria*, inflorescence (Jardin des Plantes de Paris).

Pigment, colorant: quelles différences ?

Le pigment, en réalité, n'est autre qu'un type particulier de colorant. C'est une substance colorante, généralement insoluble dans le milieu qu'elle colore. Dans les liquides, on trouve des pigments en suspension et dans les solides, en dispersion.

Contrairement au pigment, une coloration est soluble. Elle est généralement absorbée par la surface de l'objet visé. Elle se lie chimiquement aux molécules qu'elle colore. C'est pourquoi une teinture bleue appliquée sur une surface jaune lui donnera finalement une couleur verte.

Indigo et Leuco-Indigo ?

L'indigo, de couleur blue, est insoluble dans l'eau, c'est pour cette raison qu'on procède à une réduction de l'indigo avec l'agent réducteur **dithionite de sodium** $Na_2S_2O_4$ pour avoir le **Leuco-indigo** qui est **incolor** et **soluble** dans l'eau (bain d'eau) et partant il est plus judicieux de l'utiliser pour faire la teinture des tissus, après on expose ce tissu à l'air pour subir une oxydation par le dioxygène pour avoir la forme **oxydée**: Indigo qui présentera la coloration **bleue-violacée** ce qui veut dire que **la peinture directe à l'indigo est impossible !!**

Figure 6. la réduction de l'indigo en Leuco-indigo par le dithionite de sodium

Leuco ??

Un colorant leuco est un colorant qui peut basculer entre deux formes chimiques ; dont l'un est incolore. Des transformations réversibles peuvent être provoquées par la chaleur, la lumière ou le pH ; résultant en des exemples de thermochromisme , photochromisme et halochromisme respectivement. Les transformations irréversibles impliquent généralement une réduction ou une oxydation [4]. La forme incolore est parfois appelée forme leuco.

Pourquoi la toile de jean est-elle bleue ?

les jeans auraient-ils pu être rouge ? Pas du tout. C'était même impensable. Les valeurs protestantes de l'époque voulaient qu'un vêtement de travail soit sobre et discret.

Le tissu était teint à l'indigo, un procédé facile, qui peut se faire à froid, car la couleur pénètre bien les fibres du tissu. On immerge le tissu dans un bain contenant le Leuco-Indigo (une solution transparente), après essorage, on expose le tissu à l'air libre pour qu'il puisse s'oxyder, cette couleur absorbe la raie du jaune-organé pour émettre la couleur bleu-violacée qu'on voit !!

Figure 7. La pigmentation Indigo sur les jean

Quelle influence de la structure sur la couleur ?

Pour absorber de la lumière, une molécule doit être un **système chimique conjugué**. Plus généralement, l'alternance de liaisons simples et doubles forme un système conjugué. Ces groupements d'atomes appelés **chromophores** permettent l'absorption de lumière.

7. Etude théorique

1. le rendement de la réaction est défini par la formule suivante:

$$\text{rendement} = 100 * \frac{\text{masse}_{\text{exp}}}{\text{masse}_{\text{the}}} \quad (1)$$

la **masse expérimentale** se détermine en identifiant le réactif **limitant**

$$\frac{n_{\text{nitro}}}{2} = \frac{m_{\text{nitro}}}{2M_{\text{nitro}}} = \frac{0.5}{2 * 151.12} = 0.0016553 \text{ mol} \quad (2)$$

$$\frac{n_{\text{acetone}}}{2} = \frac{m_{\text{acetone}}}{2M_{\text{acetone}}} = \frac{\rho_{\text{acetone}} V_{\text{acetone}}}{2M_{\text{acetone}}} = \frac{0.784 * 10}{2 * 58.08} = 0.067493 \text{ mol} \quad (3)$$

D'où le **réactif limitant** est le **nitrobenzaldéhyde**

Par conséquent, $n_{\text{indigo}} = \frac{n_{\text{nitro}}}{2}$ ce qui nous permet de calculer la **masse théorique de l'indigo**

$$m_{\text{th}} = \frac{M_{\text{indigo}} * m_{\text{nitro}}}{2 * M_{\text{nitro}}} = \frac{262.26 * 0.5}{2 * 151.12} = 0.4338 \text{ g} \quad (4)$$

Et partant,

$$\tau = 100 * \frac{0.4338}{0.4338} = \text{g} \quad (5)$$

2. le mécanisme qu'on propose pour la synthèse de l'ion **A** est le suivant:

Remarque:

Dans cette réaction, lors de la déprotonation de l'acétone par les ions hydroxydes de soude caustique, on ne risque pas d'avoir une **auto condensation** de la cétone vu que le centre électrophile de l'aldéhyde est **beaucoup plus réactif** (ceci est accentué par la présence d'un groupement fortement électro-attracteur qui est le Nitro)

Figure 8. Mécanisme de synthèse de l'ion A

3. les couples rédox: IndH_2/Ind ; $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$

En milieu **Acide**

Pour le couple $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$:

Pour le couple IndH_2/Ind :

L'équation bilan sera alors:

4. Pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:
 $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

Pour le couple IndH_2/Ind :

L'équation bilan sera alors:

5. Pour caractériser le produit obtenu (**Indigo**), à part la détermination du point de fusion moyennant le **banc kofler**, on peut avoir recours à **la chromatographie sur couche mince CCM** en rapportant le rapport frontal de l'indigo commercialement synthétisé (pureté importante) dont le principe repose sur la migration par capillarité d'une espèce sur un support grâce à sa solubilité dans le solvant choisi.

Etant donné que le produit (Indigo), est insoluble dans l'eau, on peut alors préparer une solution de l'indigo dans de l'éthanol acidifié et caractériser notre produit moyennant **la spectrophotométrie dans le visible** puisque la molécule absorbe principalement dans le jaune orangé ($\lambda = 600 \text{ nm}$).

On peut également avoir recours à la **chromatographie en phase liquide (HPLC)** en choisissant le solvant convenable pour la séparation et la détermination du temps de rétention caractéristique de l'indigo.

6. • Il est évident que cette molécule contient deux cycles benzéniques, donc à priori et à première vue, on peut considérer cette molécule comme aromatique vu qu'elle est plane, tous les carbones impliqués sont hybridés sp^2 et que leur nombre respecte la règle de hückel, **MAIS**, il est également à signaler que l'aromaticité a tendance à rendre le composé plus stable (stabilité thermodynamique) qu'avant. Si on se concentre sur l'entourage des deux cycles benzéniques, on peut facilement apercevoir la présence de deux groupement fortement **électro-attracteurs ou électro-attractifs** qui sont les groupements carbonyles, ainsi le cycle benzénique se trouve alors conjugué avec les deux groupements carbonyles ($\pi\sigma\pi$), ce qui veut dire qu'à un moment donné, l'aromaticité des deux cycles a été interrompue, j'ai bien illustré cela sur la figure ??, ce qui confère à un carbone hybridé sp^2 du benzène une lacune électronique rompant ainsi son aromaticité !!

→ *C'est pour cette raison qu'on ne peut pas considérer cette molécule comme aromatique*

→ Cette molécule n'est pas aromatique

Figure 9. Ecriture mésomère de la molécule d'Indigo

- Pour rendre cette molécule aromatique, on doit inhiber l'effet mésomère électro-attracteur du carbonyle (-M), ceci est possible moyennant **protection de la fonction carbonyle en un acétal correspondant en utilisant de l'éthylène glycol en milieu acide** ou **réduire la fonction cétone en alcool secondaire moyennant les réducteurs de type hydrure métallique tels que NaBH_4 ou LiAlH_4**

- 1 **Author Contributions:** LABIDI Aymen, KHARRAT Nadia and SLEIMI Teyssir , please turn to the
- 2 [Research gate](#) and [Linkedin](#) for the term explanation and more scientific papers.
- 3 **Institutional Review Board Statement:** National Institute of Applied Sciences and Technology,
- 4 Tunis, Tunisia, Chemical Engineering Student, Chemical Engineering Department
- 5 **Sample Availability:** Samples and more researches and papers are available from author's [Research](#)
- 6 [gate](#) profile
- 7 **Appendix H Other sources**
- 8 to learn more about Organic Chemistry, you can search for articles in [Techniques de](#)
- 9 [l'ingénieurs](#)

References

1. A. J. Arduengo III and R. Krafczyk, *Chemie in unserer Zeit*, 1998, **32**, 6–14.
2. A. Baeyer and V. Drewsen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1882, **15**, 2856–2864.
3. B. Roussel and D. Juhé-Beaulaton, *Les cahiers d'outre-mer*, 1992, **45**, 373–386.
4. S. Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai and A. Albourine, *Comptes Rendus Chimie*, 2006, **9**, 1314–1321.