

**Travaux Pratiques**  
**SYNTHÈSE D'UN PIGMENT NATUREL : L'INDIGO**

**But :**

- Réaliser le protocole de la synthèse de l'indigotier ;
- Caractériser l'espèce synthétisée
- Réaliser la teinture d'un tissu de coton avec ce pigment

**I- L'histoire de l'indigo**

*L'indigo est un colorant qui était utilisé au Moyen Âge pour teindre les draps en bleu. Il est extrait par macération de plantes appelées pastel dans le midi et guède ou vouède dans le nord de la France. La substance extraite des feuilles, doit s'oxyder à l'air pour former ce colorant qui est insoluble et peut donc être facilement isolé.*

*Par un traitement chimique on transforme l'indigo en une forme dérivée qui, soluble dans l'eau, est capable de se fixer sur les fibres de l'étoffe. Lorsque le tissu est retiré du bain, l'oxydation par l'air, transforme à nouveau le dérivé en indigo.*

*Les anciens devaient utiliser des agents naturels (sucre, chaux, urine) et des procédés qui se distinguaient par une odeur repoussante et valaient aux teinturiers une certaine impopularité. C'est pour cette raison qu'en 1587 la reine Élisabeth fit interdire la préparation du pastel à moins de cinq milles de Londres.*

*Dans l'une des étapes de la fabrication, les feuilles étaient broyées et formaient une pâte (d'où pastel) qui était ensuite pressée en boules de 15 cm de diamètre qu'on appelait cocagnes ou cocagne.*

*Le nom de pays de cocagne est par la suite resté dans la langue française pour désigner un pays riche.*

*Depuis le XVII<sup>e</sup> siècle, l'indigo est importé d'Inde puis d'Amérique ce qui va bouleverser l'économie. En 1609 Henri IV, réagit en interdisant l'indigo d'importation sous peine de mort.*

*Au Bengale la culture de l'indigotier avait prospéré au point de concurrencer la culture du riz et provoqué une disette.*

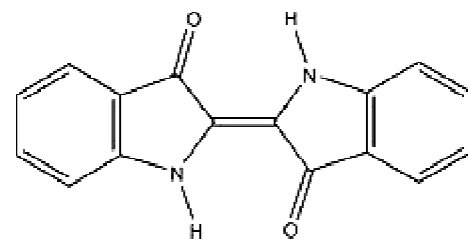
*La première synthèse industrielle de ce colorant date de 1897. À cette date l'Allemagne en importait 1400 tonnes, en 1904 elle en exportait 9000 tonnes.*

*Actuellement la production annuelle mondiale est de 14000 tonnes. Le marché du blue-jeans consomme 99% de cette production.*

*D'après un article de M. Chastrette dans l'actualité chimique n°11 Novembre 1999 « chimie et vie quotidienne »*

- 1- Qu'est ce que l'indigo ? Depuis quand est-il utilisé ?
- 2- Pourquoi doit-on le transformer ?
- 3- Qu'est ce qu'une cocagne ?
- 4- Pourquoi Henry IV a-t-il interdit l'importation de l'indigo ?
- 5- Quel est l'intérêt de l'indigo de synthèse ?

La structure de l'indigo a été déterminée en 1926 ; elle est représentée ci-contre :




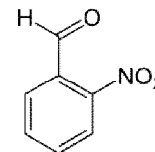
- 1- Quelle est la formule brute de l'indigo ?
- 2- Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans l'indigo ?



## II- Synthèse de l'indigo


## 1°) Protocole expérimental

- Observer les pictogrammes de sécurité sur les flacons des réactifs utilisés et agir en conséquence.

- Peser 0,50 g de 2-nitrobenzaldéhyde (  ) à l'aide d'un sabot de mesure.
- Dans un erlenmeyer, introduire le 2-nitrobenzaldéhyde de formule semi-développée ci-contre :
- Poser l'erlenmeyer sur un agitateur magnétique et introduire un barreau aimanté à l'intérieur.



- Verser 5,0 mL d'acétone  $C_3H_6O$  (   ), puis 10 mL d'eau distillée.
- Agiter.
- À l'aide d'une burette (cf. schéma ci-dessous), ajouter (goutte à goutte et tout en agitant) 4,0 mL d'une solution

d'hydroxyde de sodium concentrée  $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ . (  )

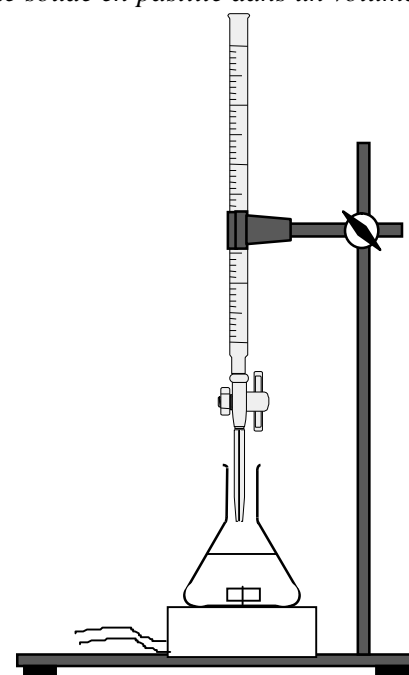
**Attention :** La soude est préparée par dissolution d'une masse  $m_{NaOH} = 8,0$  g de soude en pastille dans un volume  $V_{sol} = 100$  mL d'eau.

Le mélange s'échauffe et brunit : l'indigo formé précipite.

- Filtrer sur le filtre Büchner.
- Rincer le précipité à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage s'écoulant dans la fiole à vide devienne incolore.
- Laver les cristaux avec environ 5 mL d'éthanol, puis sécher le solide en tirant sous vide.

## 2°) Un peu de réflexion

- Qu'est-ce qu'une plante tinctoriale ?
- Quels sont les dangers liés à la soude ?
- Quels sont les dangers liés au 2-nitrobenzaldéhyde ?
- Quels sont les dangers liés à l'acétone ?
- Quelle est la concentration molaire de la solution de soude utilisée ?  
*Données :*  $M(O) = 16,0$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M(H) = 1,00$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M(Na) = 23,0$  g.mol<sup>-1</sup>
- Quelle est la couleur de l'indigo obtenu ?
- L'indigo est-il soluble dans l'eau ?
- Quelle est la formule brute du 2-nitrobenzaldéhyde ?
- Écrire l'équation de la réaction sachant que les ions sodium  $Na^+_{(aq)}$  sont spectateurs et qu'il se forme également des ions éthanoate  $CH_3CO_2^-$  et de l'eau.



## III- Caractérisation de l'indigo par une chromatographie sur couche mince

## 1°) Protocole expérimental

- Préparer un chromatogramme avec une ligne de dépôt à 1 cm du bord du papier Whatman
- Déposer 2 taches :
  - l'indigo synthétisé (noté  $I_S$ ) que le professeur aura dilué et mis à disposition sur une paillasse du fond ;
  - l'indigo commercial (noté  $I_C$ ) que le professeur aura dilué au bureau avec de l'acide sulfurique très concentré et mis à disposition sur une paillasse du fond.
- Placer alors le chromatogramme dans l'une des cuves à chromatographie positionnées sous la hotte.
- Répondre aux 3 questions du paragraphe suivant pendant les quelques minutes de l'élution.
- Récupérer le chromatogramme.
- Tracer le front du solvant.

## 2°) Un peu de réflexion

- Qu'observe-t-on sur le chromatogramme ?
- Déterminer le rapport frontal de chaque tache obtenue.
- Que peut-on en déduire ?

#### IV- Teinture d'un tissu de coton

##### 1°) Teinture directe par simple immersion

- Dans un petit bécher, introduire une pointe de spatule de l'indigo synthétisé.
- Ajouter 20 mL d'eau. Rincer la spatule et agiter grâce à un agitateur magnétique.
- Introduire grâce à une pince métallique une bande de coton blanc dans la solution et l'agiter.
- La retirer à l'aide d'une pince.
- Retirer le tissu et le rincer abondamment sous un courant d'eau.

1- L'indigo est-il soluble dans l'eau ?

2- Le tissu est-il teint ? Commenter.

##### 2°) Teinture en deux temps

- Dans un bécher, introduire 1,0 g de dithionite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .
- Ajouter 10 mL d'hydroxyde de sodium à  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Ajouter une pointe de spatule du pigment obtenu.
- Verser 20 mL d'eau. Rincer la spatule et agiter grâce à un agitateur magnétique.
- Au bout d'une dizaine de minutes, lorsque la teinte de la solution n'évolue plus, plonger une bande de coton blanc dans la solution pendant une vingtaine de secondes, la retirer avec une pince et l'exposer à l'air libre.
- Le rincer abondamment sous un courant d'eau.

1- Noter les observations liées à l'évolution de la teinte de la solution.

2- Noter les observations sur l'évolution de la teinte du tissu.

3- Le procédé de teinture en deux temps est-il plus efficace que la teinture directe ?

##### 3°) Interprétation du phénomène observé

L'indigo, sous sa forme  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$ , notée Ind, est un solide de couleur bleue. Il est d'abord mis en présence d'ions dithionite  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ , produisant une forme d'indigo notée  $\text{IndH}_2$  (forme réduite), de couleur jaune pâle, soluble dans l'eau. Cette forme de l'indigo est celle qui se fixe sur le tissu. Le tissu imprégné de la forme  $\text{IndH}_2$  est ensuite exposé à l'air. Il réagit avec le dioxygène (réaction d'oxydation). La forme jaune pâle donne alors la forme bleue de l'indigo qui teint alors le tissu en surface.

La réduction de l'indigo Ind par les ions dithionite n'est possible qu'en milieu basique, l'ajout de soude permet d'obtenir un pH suffisamment élevé pour que cette réduction se fasse. L'indigo est alors sous forme  $\text{Ind}^{2-}$ .