



Fiche : Nitration du toluène

Table des matières

1	Introduction	1
2	Matériel	1
3	Protocole	1
3.1	Nitration du toluène	1
3.2	Analyse en CPV	2
4	Autour de la manipulation	2
4.1	Régiosélectivité	3
4.2	Mécanisme réactionnel	3
4.3	Autour de la CPV	3

1 Introduction

Cette manipulation est intéressante car elle permet de faire une introduction à la chromatographie en phase vapeur (CPV) à des élèves de niveau L2-L3. Les phases de synthèse sont très simples. Elle permet également d'illustrer les différentes positions sur un site aromatique : ortho, méta et para. On peut voir les effets d'orientation et en discuter.

Source : Blanchard p.135

Gestes manipulateurs : Extraction liquide-liquide, lavage, CPV.

2 Matériel

Pour cette manipulation, nous avons besoin de matériel classique de chimie organique et surtout d'une CPV. Il faut bien penser à allumer celle-ci avant le montage.

3 Protocole

3.1 Nitration du toluène

- Préparer **4 mL** de solution nitrante en introduisant dans un erlenmeyer **3 mL** d'acide nitrique et **1 mL** d'acide sulfurique sous agitation.
- Prélever **1 mL** du mélange et introduire dans un erlenmeyer de **25 mL**. Ajouter 10 gouttes de toluène en agitant.

Réactifs	M(g.mol ⁻¹)	Concentration (mol.L ⁻¹)	Eq	quantité	Remarques
acide nitrique	63	65%		3 mL	H272, H290, H314, H331 et EUH071
acide sulfurique	98	96-98%		1 mL	H290, H314, P280, P309, P310, P301+P330+P331 et P305+P351+P338
toluène	92			10 gouttes	H225, H304, H315, H336, H361d et H373
tert-butylbenzène	134	0.19 M			H226, H315, H319
solution de carbonate de sodium					
sulfate de magnésium anhydre					
éther de pétrole					
Solution de NaCl saturée					H225, H304, H336, H411

TABLE 1 – Produits nécessaire pour la réaction

- Poursuivre sous agitation pendant 10 min. *Remarque : une coloration peut apparaître.*
- verser lentement le contenu de l'erenmeyer dans un autre erlenmeyer de **50 mL** contenant **25 mL** d'eau. *Remarque : ne surtout pas faire l'inverse et avoir un bain d'eau glacé à côté.*
- Extraire 2 fois la phase aqueuse avec de l'éther de pétrole (**env. 20 mL**).
- Récupérer la phase organique et ajouter **EN DEHORS DE L'AMPOULE 10 mL** de solution de carbonate de sodium. *Remarque un dégagement gazeux se produit.* Effectuer deux fois l'opération.
- Laver la phase organique avec **15 mL** de NaCl. *On peut faire deux fois l'opération*
- Sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Récupérer la solution dans un erlenmeyer.

Remarque : si on veut faire la manipulation pour le tert-butylbenzène il faut chauffer un peu (donc monter un montage à reflux). On chauffe à 40-50°C pendant quelques minutes.

3.2 Analyse en CPV

Pour déterminer la proportion en différents isomères, on fait une CPV. Les conditions proposées sont : $T_{inj} = T_{inj} = 210^\circ\text{C}$, $T_{four} = 120-130^\circ\text{C}$, $P = 0.7-0.8$. Comme nous disposons des produits purs, on peut comparer les temps de rétention et l'ordre et déterminer les proportions.

4 Autour de la manipulation

Le schéma de la synthèse de la nitration du toluène est présenté à la Fig. 1.

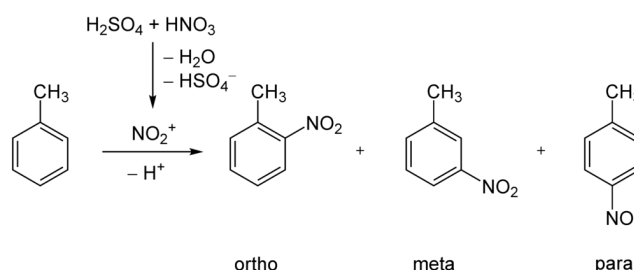


FIGURE 1 – Nitration du toluène et dérivés, source : wikipédia

On peut voir que l'on obtient 3 isomères de position : ortho, méta et para. Les propriétés physiques entre ces molécules sont suffisamment différentes pour qu'on puisse les séparer par CPV.

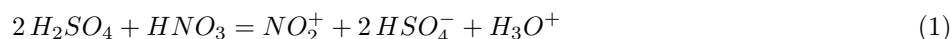
4.1 Régiosélectivité

La régiosélectivité est régie par les règles de Holleman. On utilise les intermédiaires de Wheland pour l'expliquer. Le groupe substituant Me est inductif donneur. D'après ces règles, cela favorise les positions ortho et para. On devrait par ailleurs observer un rapport 2 : 1 pour les isomères ortho : para (deux fois plus de positions). Nous n'observons pas à priori cela à cause de la gêne stérique. On est plus sur du 1.5 : 1. La position méta devrait vraiment être minoritaire. Les proportions attendues sont (pour le toluène) : 60 - 0 - 40, ortho - méta - para. Si on pouvait le faire pour le tert-butylbenzène ce serait 15 - 10 - 75. En effet dans ce second cas, on augmente la contrainte stérique et du coup les positions ortho deviennent moins favorables.

4.2 Mécanisme réactionnel

Pour ce qui est des acides utilisés : l'acide sulfurique est un diacide dont la première acidité est forte : -3 et la seconde faible 1.9. Le pKa de l'acide nitrique est de -1.3. Ce second acide a la particularité d'être également réducteur (potentiel standard $E^0 = 0.94 \text{ V}$), c'est ce qui fait sa dangerosité. Celui-ci est produit selon le procédé Ostwald. Si on a une concentration supérieure à 86% on dit qu'il est fumant.

La première étape du mécanisme correspond à la formation de l'électrophile :



Le mécanisme de la SeAr est présenté dans la Fig. 2

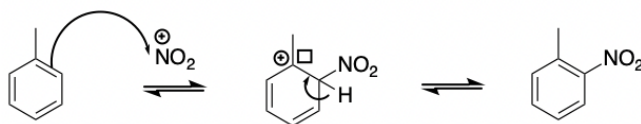


FIGURE 2 – Mécanisme de SeAr pour la nitration du toluène

Pour justifier la sélectivité on peut écrire les intermédiaires de Wheland (voir Fig. 3).

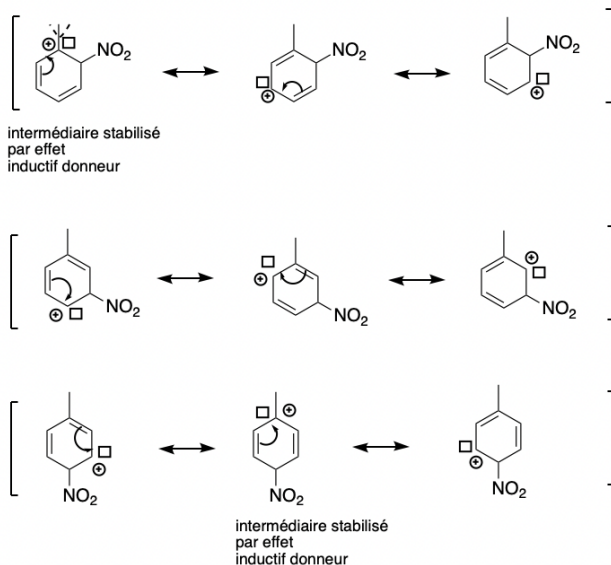


FIGURE 3 – Intermédiaires de Wheland pour les différentes réactions

4.3 Autour de la CPV

On compile ici différentes idées sur la chromatographie :

- FID : détecteur à ionisation de flamme destructif. Pour une méthode non destructive : catharomètre avec un pont de Wheastone.
- Pour un bon résultat, il vaut mieux avoir beaucoup d'échantillons et une concentration faible que l'inverse. On essaye d'éviter les phénomènes de diffusion.
- Pour pouvoir comparer les aires, il faut que les structures soient similaires. On peut également utiliser d'autres méthodes : étalon interne et externe (droite d'étalonnage). Pour l'étalon interne on ajoute dans l'échantillon un composé dont on connaît la concentration et le temps de rétention. On compare les deux.