

Expérience # 3

Nitration du benzoate de méthyle

1. But

Le but de l'expérience consiste à effectuer une substitution électrophile sur un substrat aromatique. Le benzoate de méthyle sera transformé en nitrobenzoate de méthyle par nitration avec l'acide nitrique

2. Théorie

Comme nous l'avons vu en classe, les substrats organiques peuvent être impliqués dans des réactions de substitution électrophile (S_E). La position à laquelle le réactif électrophile se fixera est déterminée grâce à l'hybride de résonance. Les groupements activants favoriseront les positions ortho et para sans toutefois empêcher complètement l'obtention du produit méta. Les groupements désactivants (attracteurs) ne permettront cependant que l'obtention du produit méta.

Le réactif électrophile utilisé ici sera l'ion nitronium (NO_2^+) qui est formé par l'action de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. La formation de ce réactif est ralentie par la présence d'eau dans le mélange. Les acides utilisés doivent donc être concentrés et le montage utilisé doit être sec.

La réaction doit être contrôlée au niveau de la température et de la proportion du réactif nitronium afin de limiter la formation d'un produit secondaire dinitré ou autre.

Comme nous travaillons à très petite échelle, la quantité de produits est souvent trop petite pour utiliser une technique de purification conventionnelle telle la recristallisation. Il faut donc effectuer cette opération dans un appareillage approprié : le tube de Craig illustré à la figure 1.

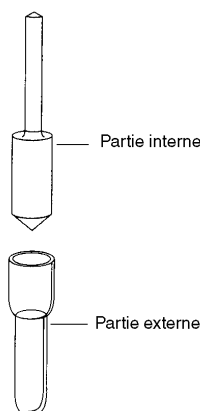


Figure 1. Tube de Craig pour la recristallisation

La dissolution et la recristallisation sont effectuées dans la partie externe. La partie interne est en fait un bouchon qui permettra d'effectuer la séparation du solide recristallisé dans une centrifugeuse avec un tube à centrifuger. Le solvant sera retrouvé dans le fond de l'éprouvette à centrifuger tandis que le solide restera coincé par le bouchon (partie interne).

3. Mode opératoire

1. Pesez exactement environ 0,25g de benzoate de méthyle dans une fiole à fond conique (vial) de 3 mL ou plus et ajoutez un barreau magnétique (la forme est différente de ceux utilisés jusqu'à maintenant ;-)
2. Ajoutez 0,8 à 0,9 g d'acide sulfurique concentré (½ mL) en vous ASSURANT de ne pas en échapper sur le matériel. Pour ce faire, déposez un bout de papier brun sur la balance (toute la surface) avant de tarer votre fiole à fond conique. Nettoyez la balance après avoir terminé.
3. Vissez un tube réfrigérant à air à votre fiole (n'oubliez pas le O-ring). Fixez le système par le condenseur à air de façon à immerger la majorité du réacteur à fond conique dans un bain d'eau glacée (bécher de 250 mL).
4. Agitez à l'aide de la barre magnétique et ajoutez TRÈS LENTEMENT à l'aide d'une longue pipette pasteur un mélange préalablement refroidi de 0,15 mL d'acide sulfurique concentré et de 0,15 mL d'acide nitrique concentré. L'ajout devrait prendre environ 15 minutes et l'agitation doit être constante.
5. À la fin de l'ajout, transférez le système réactionnel dans un bécher d'eau à la température ambiante et laissez reposer pendant 15 minutes.
6. Réduisez environ 5 mL de glace en petits morceaux et transférez-en 2 mL dans un bécher de 30 mL. Transférez le mélange réactionnel de l'étape 5 dans ce bécher en utilisant une pipette pasteur.
7. Lorsque la glace sera fondue, filtrez sous vide sur un petit creuset à fond poreux (fixé sur une éprouvette à vide) afin de récupérer le produit.
8. Lavez avec deux portions de 1 mL d'eau glacée et ensuite avec deux portions de 0,3 mL de méthanol glacé.
9. Laissez sécher 10 minutes et pesez le produit.
10. Si le système est disponible, effectuez une recristallisation dans un tube de Craig en utilisant le méthanol comme solvant de recristallisation. :
 - a. Transférez le solide dans la partie externe du tube de Craig (fig. 1).
 - b. Ajoutez le solvant de recristallisation par petites portions à l'aide d'une pipette pasteur et chauffez doucement pour dissoudre le tout. La quantité de solvant doit être aussi petite que possible.
 - c. Laissez refroidir lentement au début et finissez dans un bain d'eau glacée.
 - d. Attachez un fil de cuivre à la partie interne du tube afin de le maintenir en place sur la partie externe lorsque vous inverserez le tout dans un tube à centrifuger (figure 2).
 - e. Centrifugez et récupérez le solide. Laissez sécher et pesez.
11. Mesurez le point de fusion.

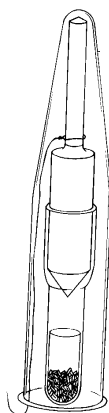


Figure 2. Montage pour séparer le solide cristallisé

4. Cahier de laboratoire

1. Titre de l'expérience
2. But
3. Résumé des manipulations sous la forme d'un organigramme
4. Données et observations

5. Rapport de laboratoire

1. Page titre
2. Réactions et mécanismes (2,0 pts)
 - Réaction principale et réactions secondaires prévues
3. Données et observations (3,0 pts)
4. Résultats (2,0 pts) ***** La qualité des résultats est évaluée*****
 - Rendement, écart des pf
5. Discussion (3,0 pts)
 - Rappelez et commentez les résultats et observations.
 - Sources d'erreurs et effets
 - Pureté des produits (identifiez les contaminants possibles ainsi que leurs pf, couleur, aspect...)