

Laboratoire n°6
Nitration régiosélective de l'acétaniline
Le mercredi 30 mars 2016

Nom de l'étudiante: Ashley Detchou
Numéro d'étudiante: 8135813

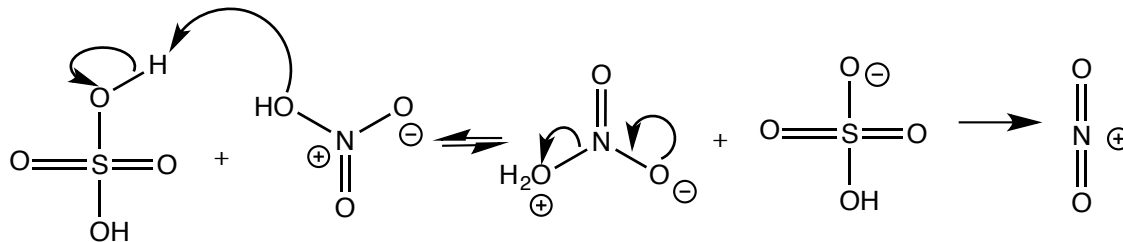
Nom et numéro d'étudiante de ma partenaire: Vanessa Bournival; 8146703
Nom du démonstrateur: Jennifer Dacchache

Jour du laboratoire: Mercredi 6 avril 2016
Semaine 1

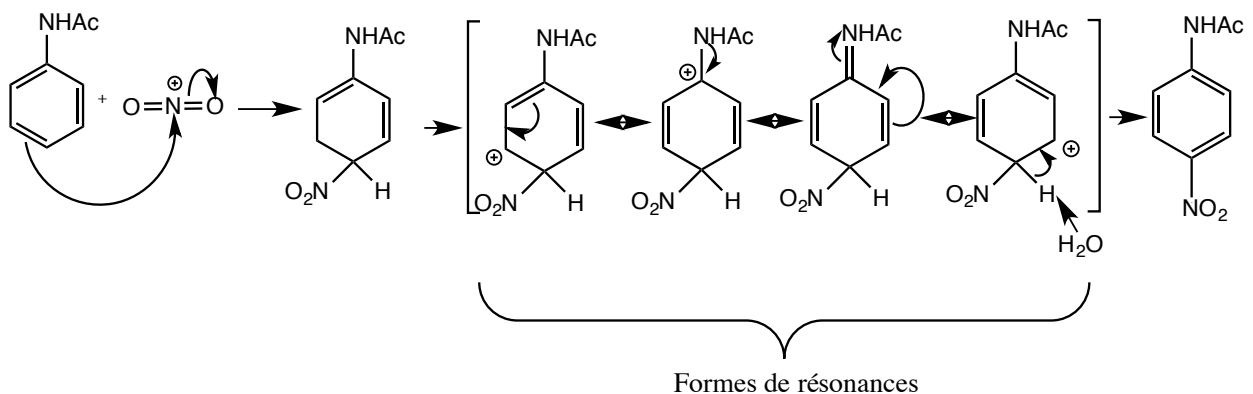
INTRODUCTION

Voici le mécanisme qui démontre la nitration de l'acétanilide;

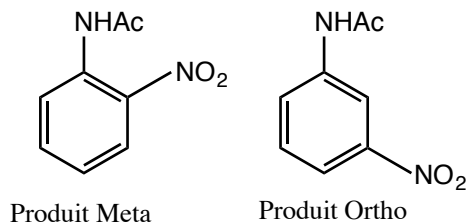
Réaction électrophile



Mécanisme de la réaction



Produit final Méta et Ortho



PROCÉDURE

La procédure de ce laboratoire est décrite dans le manuel de laboratoire du cours CHM1721 (page 58-59).

Modification:

- Nous avons utilisé de l'acétone au lieu du dichlorométhane

OBSERVATIONS

- **H₂SO₄ (acide sulfurique):** Liquide, incolore, transparent, inodore, chaud
- **HNO₃ (acide nitrique):** liquide incolore, volatile (gaz s'échappe), inodore, chaud
- **Acétanilide:** solide inodore, couleur beige/ brun pale
- Aucune réaction lorsqu'on mélange l'acide sulfurique avec l'acide nitrique (étape 5)
- Acétanilide + H₂SO₄ → acétanilide se dissout partiellement (presque pas); solution devient brunatre (étape 3)
- Dans la solution d'eau froide, on dirait qu'il y a moins de morceaux d'acétanilide
- Acétanilide (H₂SO₄) + mélange H₂SO₄/ HNO₃ (étape 5)
 - Solution devient brun foncé ensuite noir/ rougeatre (les bordures de la solution sont jaune/orange)
 - Des morceaux d'acétanilide sont toujours présent sur les bordures de la solution
 - **Note:** Ces changements se font en moins de 10 secondes
- **Isolation du produit brut**
 - Formation d'un liquide vert/jaune (initialement)
 - Ensuite solution devient complètement jaune
 - **Formation de deux couches distinct (jaune):**
 - **Couche inférieure:** liquide jaune opaque
 - **Couche supérieure:** mousse jaune; opaque
- **EtOAc: hexane à 5:5:** liquide incolore, transparent, faible odeur
- **Produit solide:** jaune, pateaux et solide
- **Ortho, méta, para, 2,4-dinitro:** liquide transparent
- **Produit purifiée:** cristaux jaunatre

TABLEAU DE RÉACTIFS

Composées	Masse molaire (g/mol)	Quantité (g ou ml)	Nombre de mole	Densité (g/cm ³)
Acide sulfurique	98,08	0,9ml	0,009	1,84
Acide nitrique	63,01	1,2 ml	0.019	1,38
Acétanilide	135,16	1 g	0,007	1,22 ¹

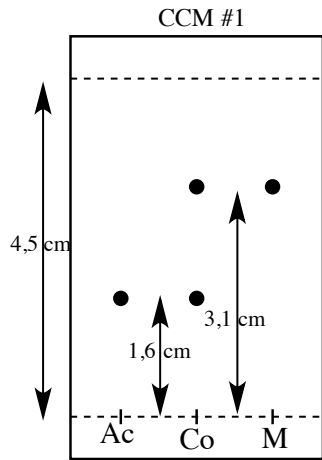
NOTE: Nous avons calculé la masse molaire des composés à la main.

TABLEAU DES RÉSULTATS

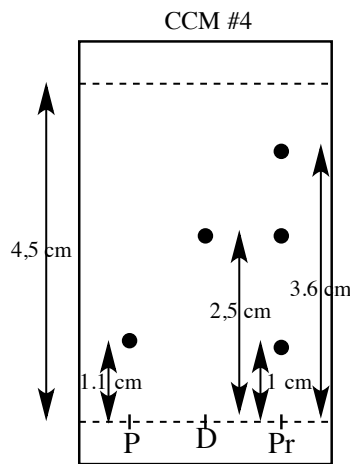
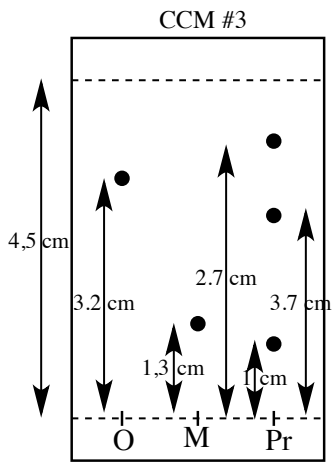
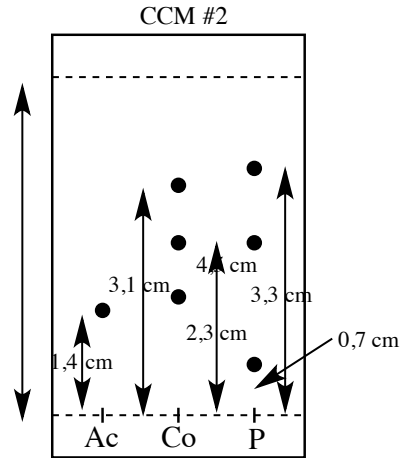
Composées	Quantité (g)
Produit (cristaux)	0,81

Composées	Masse molaire (g/mol)	Quantité (g)	Nombre de mole	Pourcentage de rendement (%)
Produit purifié (cristaux)	180.16 ⁴	0,14	0.0008	11.4

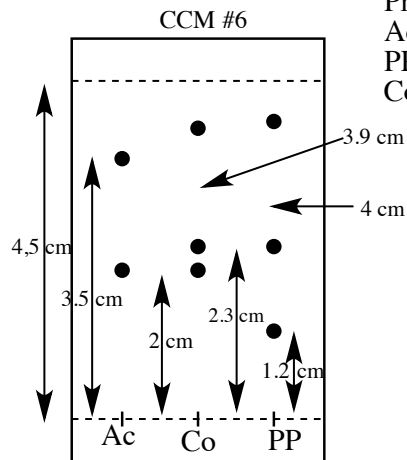
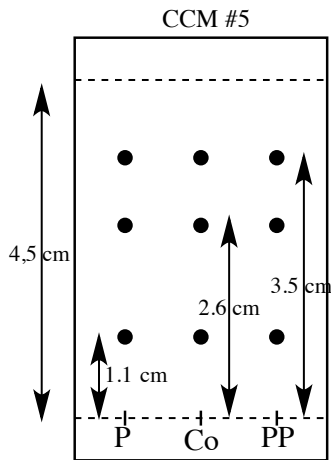
CCMs



Légende:
 Ac: Acétanilide (référence)
 M: Mélange acide nitrique,
 acide sulfurique, acétanilide
 P: Produit solide (cristaux)
 Co: Point combiné



Légende:
 O: Ortho
 M: Méta
 P: Para
 D: 2,4-dinitro
 Pr: Produit solide (cristaux)
 Ac: Acétanilide (solution-mère)
 PP: Produit purifié
 Co: Point combiné



Valeurs de R_f (placé du point inférieur au point supérieur)

CCM #1		
Acétanilide	Point combiné	Mélange $H_2SO_4 + HNO_3 +$ acétanilide
0.35	0.35; 0.68	0.68

CCM #2		
Acétanilide	Point combiné	Produit solide (cristaux)
0.31	0.35; 0.51; 0.73	
CCM #3		
Ortho	Méta	Produit solide (cristaux)
0.71	0.28	0.22; 0.60; 0.82
CCM #4		
Para	2,4-dinitro	Produit solide
0.24	0.55	0.22; 0.55; 0.80
CCM #5		
Produit solide (cristaux)	Point combiné	Produit purifié
0.24; 0.57; 0.77	0.24; 0.57; 0.77	0.24; 0.57; 0.77
CCM #6		
Acétanilide	Point combiné	Produit purifié
0.44; 0.77	0.44; 0.51; 0.86	0.26; 0.51; 0.88

CALCULS

Les valeurs de R_f

UN EXEMPLE: Acétanilide (CCM #1)

$$R_f = 1,6 \text{ cm} / 4,5 \text{ cm}$$

$$R_f = 0,35$$

Le nombres de moles

UN EXEMPLE: Acétanilide

$$\# \text{ mole} = \text{masse (g)} / \text{masse molaire (g/mol)}$$

$$\# \text{ mole} = 1 \text{ g} / 135,16 \text{ g/mol}$$

$$= 0,007 \text{ mol}$$

Pourcentage de rendement

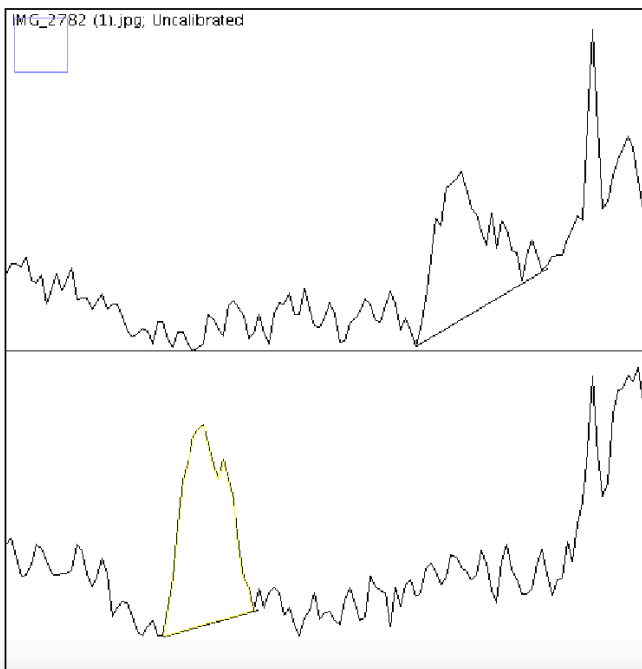
$$\text{Pourcentage de rendement} = [(\# \text{ moles nitroacétanilide}) / (\# \text{ moles acétanilide})] \times 100$$

$$= 0,0008 \text{ moles} / 0,007 \text{ moles}$$

$$= 11.4 \%$$

Courbe d'étalonnage

Area
1 5843.016
2 6756.761



a)

% para

$$[5843.016 / (5843.016 + 6756.761)] \times 100$$

$$= 46\%$$

% 2,4 - dinitroacétanilide

$$100\% - 46\%$$

$$= 54\%$$

b)

$$\% \text{ de mole } 2,4 - \text{ dinitro} = 0.022273(54)^2 - 1.6809(54) + 37.421$$

$$= 64.948068 - 90.7686 + 37.421$$

$$= 11.60\%$$

$$\% \text{ de mole para} = 100\% - 11.60\%$$

$$= 88.40\%$$

DISCUSSION

Du à la stabilité des composés aromatiques grâce à leurs nombreuses structures de résonances qu'ils possèdent, l'ajout d'une molécule est presque impossible. Pour que le benzène puissent accepter une molécule quelconque, il faut qu'il subissent une réaction de substitution. « La réaction de substitution s'amorce par la formation d'un électrophile hautement réactif et chargé positivement »². Dans cet expérience, l'électrophile est formé par la réaction entre l'acide sulfurique et l'acide nitrique. L'acide sulfurique est un acide plus fort donc l'acide nitrique joue le rôle d'une base et capte un proton H^+ de l'acide sulfurique. L'oxygène de l'acide sulfurique va garder la liaison O-H ce qui va lui donner sa charge négative. Suite à une autre courte réaction (qui entraîne la formation d'une molécule d'eau), il va avoir formation d'un ion nitronium, très réactif, qui jouera le rôle d'électrophile. «Après l'activation de l'électrophile, une liaison π nucléophile dans le noyau aromatique attaque l'électrophile. La charge positive est stabilisée par résonance, et on appelle cet ion stabilisé ainsi formé un *ion arénium* »². La réaction se termine après que l'eau (libéré par HNO_3 pour former HNO_2^+) réagit avec l'ion arénium pour briser la liaison carbone-hydrogène du carbone sur lequel s'attache l'électrophile. «Ceci libère un proton et rétablit l'aromaticité du noyau».³

Grâce à la filtration, nous avons recueilli un solide jaunâtre et après avoir analysé nos CCMs nous avons conclu que ce solide était un mélange de forme *para* et *2,4-dinitroacétanilide*. Les CCMs démontre que les formes *para* et *dinitro* ont des valeurs de R_f très similaire à celle à celle du produit brut. Soit 0.24 et 0.55 respectivement et soit de 0.22 et 0.55 pour le produit solide. La valeur de R_f de l'isomère *méta* (0.28) est aussi assez près de celle du produit brut mais nous ne pensons pas que c'est assez proche pour dire qu'il est contenu dans le produit brut. La courbe de calibration nous a permis de déterminer les pourcentage de mole de chacune des composantes du produit solide: 11.60% de *2,4-dinitro* et 88.4% de *para*. Puisque l'isomère *para* est formé majoritairement, c'est tout à fait normal qu'il ait un pourcentage plus élevé.

Au moment de la recristallisation, nous avons extrait des cristaux nitroacétanilide. La recristallisation est essentiellement une extraction des deux composante du produit afin de pouvoir isoler le produit *para*. Donc la recristallisation solidifie seulement le nitroacétanilide *para* et c'est ce solide que l'on fait filtrer pour obtenir le «produit purifié» et le *2,4-dinitroacétanilide*

demeure dans l'éthanol (dissout). Ceci étant dit, notre produit purifié devrait seulement contenir un seul produit soit le *para* (donc une seule tache). Cependant, nos CCMs démontrent que notre produit purifié possède encore des impuretés. Notre 5^{ème} CCM fait la comparaison entre le produit brut et le produit purifié. Selon cette CCM, chacun de ses produits sont composés d'exactly les mêmes trois produits (valeur de $R_f = 0.24; 0.57; 0.77$). Nous sommes pas mal certaines que ses impuretés sont l'isomère *ortho* et probablement de l'éthanol. Donc peut-être que lors de la recristallisation, notre produit n'était pas complètement sec quand nous l'avons mesuré.

On fait ensuite un CCM final pour comparer l'acétanilide au produit purifié. L'acétanilide n'est pas du tout contenu dans le produit purifié (toutes les valeurs de R_f sont différentes) par contre il est impure puisqu'il contient deux taches. Cette deuxième tache doit être due à des impuretés.

Source d'erreur:

Durant le laboratoire, au moment où l'on devait prendre la masse du produit brut, nous avons accidentellement échappé une partie de ce produit. Ceci étant dit, la masse du produit brut indiquée dans notre rapport, est inférieure à la quantité que nous avons réellement obtenue. Ceci veut dire qu'au moment de la recristallisation, nous avons eu une petite quantité de produit brut restant à dissoudre dans l'éthanol. Conséquemment, nous avons obtenu très peu de cristaux lors de la recristallisation (soit 0.14g) ce qui fait diminuer le pourcentage de rendement.

Il est fort probable qu'on est eu des impuretés puisque les deux dernières CCMs démontrent des produits autres que le para-nitroacétanilide.

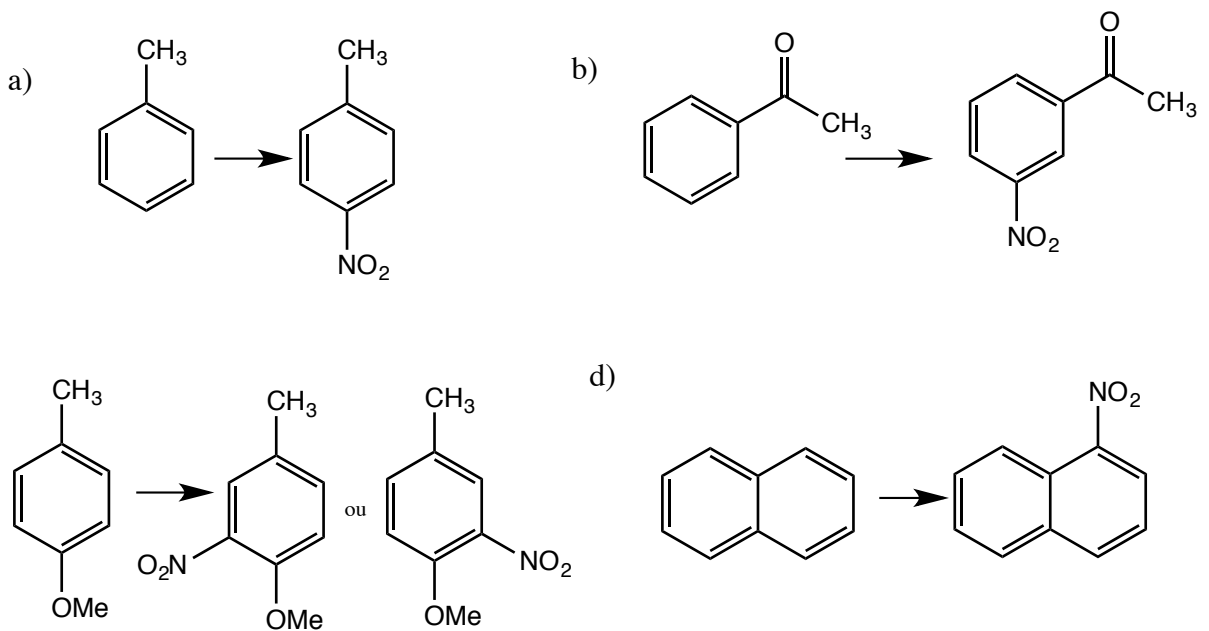
CONCLUSION

Pour conclure, nous avons pu déterminer que notre produit brut était composé de 11.60% de 2,4- dinitroacétanilide et 88.4% de l'isomère *para*. Nous avons aussi été en mesure de trouver le pourcentage de rendement, soit de 11.4%.

QUESTIONS

1. Le produit *ortho* est plus polaire que le produit *para*, conséquemment il aura une plus grande interaction avec la gel de silice. Ceci étant dit, le produit *ortho* va se déplacer plus rapidement sur la plaque et obtiendra une valeur R_f plus élevée que le produit *para*.

2. Étant donné qu'un groupement nitro est un groupe désactivateur très puissant et qu'il aime garder les électrons, si l'on ajoute un deuxième à la réaction, ceci aura comme conséquence de diminuer la densité électronique. Donc l'ajout d'un deuxième groupement nitro va faire perdre beaucoup de temps.
3. Dans une substitution électrophile aromatique, les isomère *para* et *ortho* sont favorisé grâce à leurs nombreuse formes de résonances qui stabilisent le composé. Par contre, le produit *para* est légèrement plus stable puisque le positionnement de ses ramifications diminue la tension stérique.
- 4.

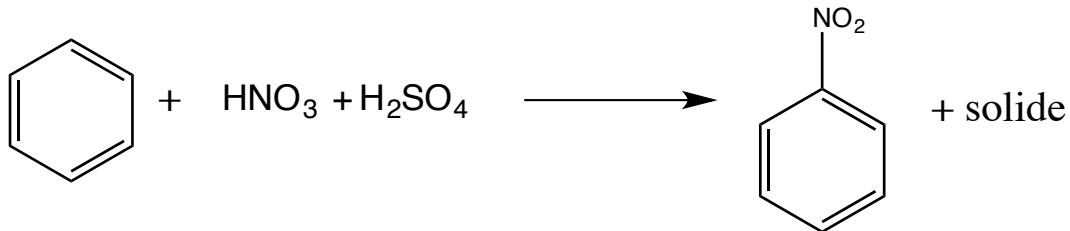


5. L'attaque du lien π sur le Br₂ va donner naissance à un intermédiaire réactionnel appelé *ion halonium*. De cette façon la double liaison se brise et chacun des carbone de cette liaison (double) se lie à l'une des molécule Br. Le Br⁻ (l'autre molécule de brome) étant nucléophile, va attaquer (du côté opposé du pont → *addition anti*) l'un des carbones de l'ion bromonium. Les deux molécule de brome vont chacun être lié sur l'un des deux carbones (qui formait auparavant une double liaison) en position *anti*. Pour le benzène, ce type de réaction n'est pas possible puisque le benzène est relativement stable et très peu réactif. Il est plus stable parce qu'il possède de nombreuses formes de résonances ainsi parce que les orbitales *p* se chevauchent pour créer un nuage π . Dans le cas du benzène, pour que la

substitution du Br se fasse sur l'un des carbone, il faut utiliser un catalyseur (remplace un hydrogène qui se lie ensuite à l'autre brome pour produire du HBr).

6.

a)



Benzène

780g/ (78g/mol)

= 10 mol

HNO₃

750 mL x 16M

= 12

H₂SO₄

750 mL x 13,5 mol

Donc le benzène est le réactif limitant dans un ratio 1:1

b)

La masse théorique

10 mol x 123g/mol

= 1230g

Rendement = (réelle/théorique) x100

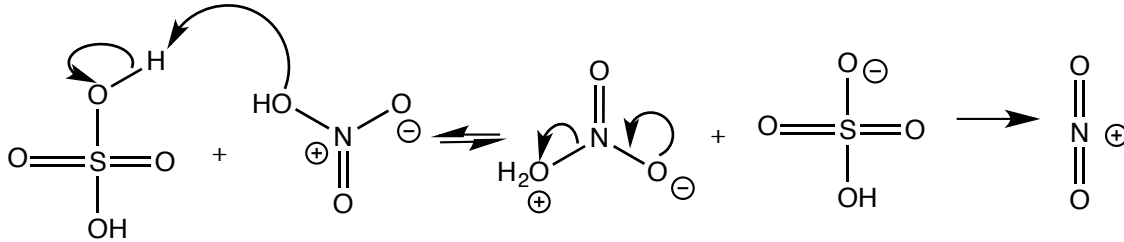
= (1000g/1230g) x100

= 0.813 x100

= **81.30%**

c) méta-dinitrobenzène

d) Le H_2SO_4 protone le HNO_3 se qui forme une molécule capable de libéré une molécule d'eau pour ainsi formé le nitronium qui est l'électrophile nécessaire pour la nitration.



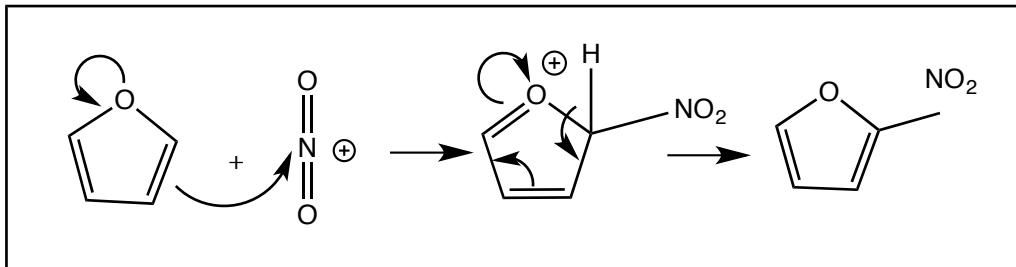
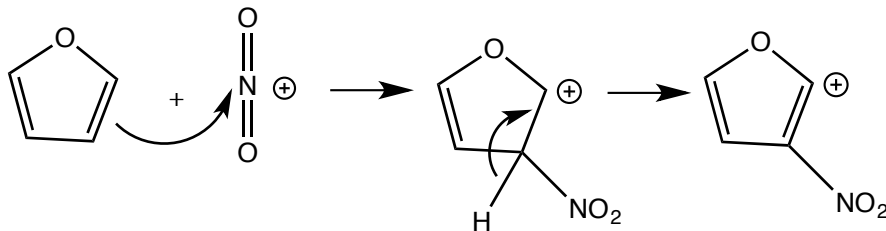
e)

Masse théorique

$$100 \text{ mol} \times 168.06 \text{ g/mol} \\ = 1680.6 \text{ g}$$

$$\text{Rendement} = (\text{réelle}/\text{théorique}) \times 100 \\ = (250\text{g}/1680.6\text{g}) \times 100 \\ = \mathbf{14.87\%}$$

7. Dans la forme intermédiaire du 2-nitrofurane, l'oxygène porte une charge positive ce qui démontre qu'il veut des électrons. Étant donné que l'électronégativité de l'oxygène le rend électro-attracteur, la structure intermédiaire du 2-nitrofurane est plus stable que l'isomère qui possède un carbocation. Donc le 2-nitrofurane est le produit favorisé.



SOURCES

¹http://www.emdmillipore.com/CA/en/product/Acetanilide,MDA_CHEM-822344

²Manuel de laboratoire CHM 1721, 2015, Expérience 6, p.52-53

³Manuel de laboratoire CHM 1721, 2015, Expérience 6, p.52-53

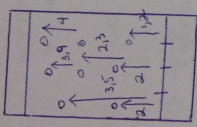
⁴<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7407.html>

DONNÉES BRUTES



Observations
 pour la reconstituer,
 → dissolution du produit
 brut dans l'éthanol
 bouillont.
 → formation d'une solution
 jaune mateuse de
 de couleur.
 → formation de cristaux.

Rét: solution-mère
 (accrémentide).
 Rm: produit purifié



CCM 6.

Observations

H₂SO₄: liquide, incolore, transparent, inodore, visqueux.
5 ml

acide nitrique: liquide incolore, volatil (gaz s'échappe), inodore, chaud

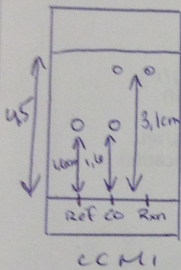
acide sulfurique

aucune réaction lorsque acide nitrique et acide sulfurique mélangés (légèrement chaud)

EtOAc: hexane 5:5 liquide incolore, transparent, faible odeur.

Plaques CCM

Étape 6

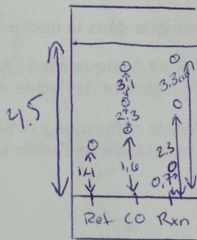


Rxn: acide nitrique, sulfurique et acétanilide

Ref: acétanilide

* stries jaunes

Étape 10



Rxn: produit solide avec acétone

Ref: acétanilide

produit brut solide: jaune incrustant et poudreux solide

ortho: liquide transparent, jaune très pâle, inodore

meta: liquide incolore, transparent

para: "

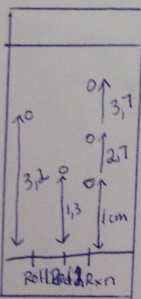
dinitro: "

CH₂Cl₂: remplacer par de l'acétone

source d'erreur: - acétone très réactif - échapper un peu d'acétone lors de l'éthanal => ne peut pas précipiter

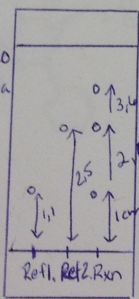
Étape 11

Étape 17



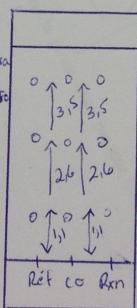
CCM3

Ref 1: ortho
Ref 2: meta



CCM4

Ref 1: para
Ref 2: dinitro



CCM5

Ref: produit brut

Rxn: produit purifié

éthanal: liquide incolore, odeur faible, transparent

Paul

Acetamide: 1g

- solide incolore, couleur beige lorsqu'il est

3. Acetamide + H₂O = acetamide se dissout partiellement (pragm. part), solution devient brunâtre.

4. Dans solution d'eau froide, au fur et à mesure que l'on ajoute des morceaux d'acetamide

les solutions sont jaunes / orange / rouge

5. - Solution forte foncée se

- Solutions deviennent brun foncé et ensuite noir (graduellement)

- Des morceaux d'acetamide sont toujours présente sur les bords de la solution
ce changement se fait en moins de 10 sec

8. Formation d'un liquide vert / jaune (initialement)

- Ensuite solution devient complètement jaune

- formation de deux couches distinctes (jaunes):

↳ Couche inférieure = liquide jaune opaque

↳ Couche supérieure = mousse jaune; on dirait qu'il y a présence de petites particules; opaque

produit:

masse du = 0,81g

Recristallisation: 0.14g