

Utilisation de la spectroscopie infrarouge pour étudier la régiosélectivité d'une bromation d'un dérivé aromatique

par Nicolas CHEYMOL

Agrégé préparateur

École Normale Supérieure - Département de Chimie

24, rue Lhomond - 75231 Paris Cedex 05

RÉSUMÉ

Cet article propose la formation du toluène, puis l'analyse des produits obtenus par spectroscopie infrarouge.

Principe

L'addition de dibrome en présence d'ion argent sur le toluène peut conduire à trois produits de monohalogénéation. La spectroscopie infrarouge nous permettra de déterminer le pourcentage de chaque régioisomère obtenu par comparaison avec les produits commerciaux.

1. BROMATION DU TOLUÈNE [1]

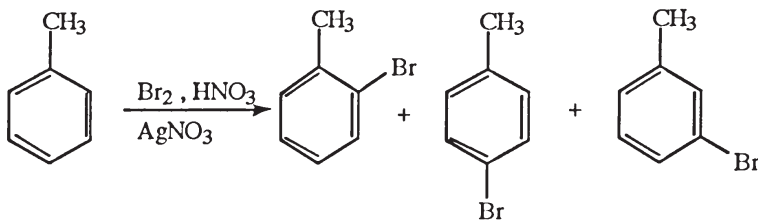


Figure 1

Matériel

- erlenmeyer de 50 mL,
- ballon rodé de 250 mL, (prévoir un bouchon en verre),
- pipette de 5 mL,
- propipette,
- éprouvettes graduée de 100 mL et de 20 mL,
- agitateur magnétique,
- ampoule à additionner de 50 mL rodée,
- papier aluminium,
- ampoule à décanter de 250 mL,
- fritté de porosité 3,
- fiole à vide,
- évaporateur rotatif,
- spectrophotomètre infrarouge,
- pastilles de KBr ou accessoire pour spectres par diffusion.

Produits chimiques• Pour la synthèse

- acide nitrique à 70 %,
- dibrome pur,
- toluène,
- nitrate d'argent,
- sulfite de sodium en solution aqueuse saturée,
- éther diéthylique,
- solution aqueuse saturée de carbonate de sodium,
- sulfate de magnésium anhydre.

• Pour l'analyse

- toluène,
- 2-bromotoluène,
- 3-bromotoluène,
- 4-bromotoluène.

Note : L'emploi de dibrome pur nécessite de travailler sous une hotte ventilée et d'avoir à proximité une solution de sulfite de sodium afin de réduire le dibrome restant dans la verrerie utilisée.

Préparation du réactif de bromation

16 mL d'acide nitrique à 70 % sont prélevés dans une éprouvette graduée de 50 mL et additionnés à 100 mL d'eau contenue dans un ballon rodé de 250 mL. 1 mL (0,02 moles) de dibrome est ajouté, le tout est agité pendant dix minutes à température ambiante (le ballon doit être fermé avec un bouchon en verre).

Dans un erlenmeyer de 50 mL, 3,5 g (0,02 moles) de nitrate d'argent sont dissous dans 10 mL d'eau distillée.

Le ballon de 250 mL est surmonté d'une ampoule à additionner de 50 mL dans laquelle se trouve la solution de nitrate d'argent. La solution est alors lentement additionnée. Le tout est agité pendant cinq minutes à l'abri de la lumière (couvrir l'erlenmeyer

avec du papier aluminium). La coloration rouge caractéristique du dibrome a disparu et un précipité de bromure d'argent s'est formé.

Réaction de bromation

3,7 mL (0,035 moles) de toluène sont ajoutés goutte à goutte par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée. Une fois l'addition terminée, l'agitation est poursuivie pendant quinze minutes.

Traitement de la réaction

L'excès de dibrome est réduit par l'addition de quelques gouttes d'une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium. Le tout est versé dans une ampoule à décanter de 250 mL. 50 mL d'éther diéthylique sont ajoutés. La phase aqueuse est éliminée et la phase étherée est traitée par 20 mL d'une solution saturée de carbonate de potassium afin d'éliminer les traces d'acide nitrique (contrôle au papier pH). La phase organique est alors séchée sur sulfate de magnésium anhydre pendant dix minutes puis filtrée sur fritté. L'éther est évaporé à l'évaporateur rotatif, puis l'huile obtenue est analysée par spectroscopie infrarouge.

2. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les spectres IR du toluène, du 2-bromotoluène et du 3-bromotoluène commerciaux sont réalisés en déposant une goutte de produit sur les pastilles de *KBr*. Pour le 4-bromotoluène le spectre est réalisé en pastille de *KBr* (le composé étant solide) ou par diffusion dans une poudre de *KBr* broyé.

Faire de même pour le produit de réaction. Comparer les spectres obtenus et en déduire le(s) régioisomère(s) formé(s).

Les bandes caractéristiques de chaque régioisomères se trouvent dans la région comprise entre 860 et 710 cm^{-1} .

Note : Si vous disposez d'un appareil pouvant sauvegarder et superposer les spectres cela est encore plus démonstratif. Les spectres obtenus figurent sur la figure 2.

3. ANALYSE DES RÉSULTATS OBTENUS

3.1. Formation de l'électrophile

La formation de l'entité Br^+ est obtenue par réaction du dibrome avec une solution d'acide nitrique concentré et une solution de nitrate d'argent. Le dibrome dans l'eau

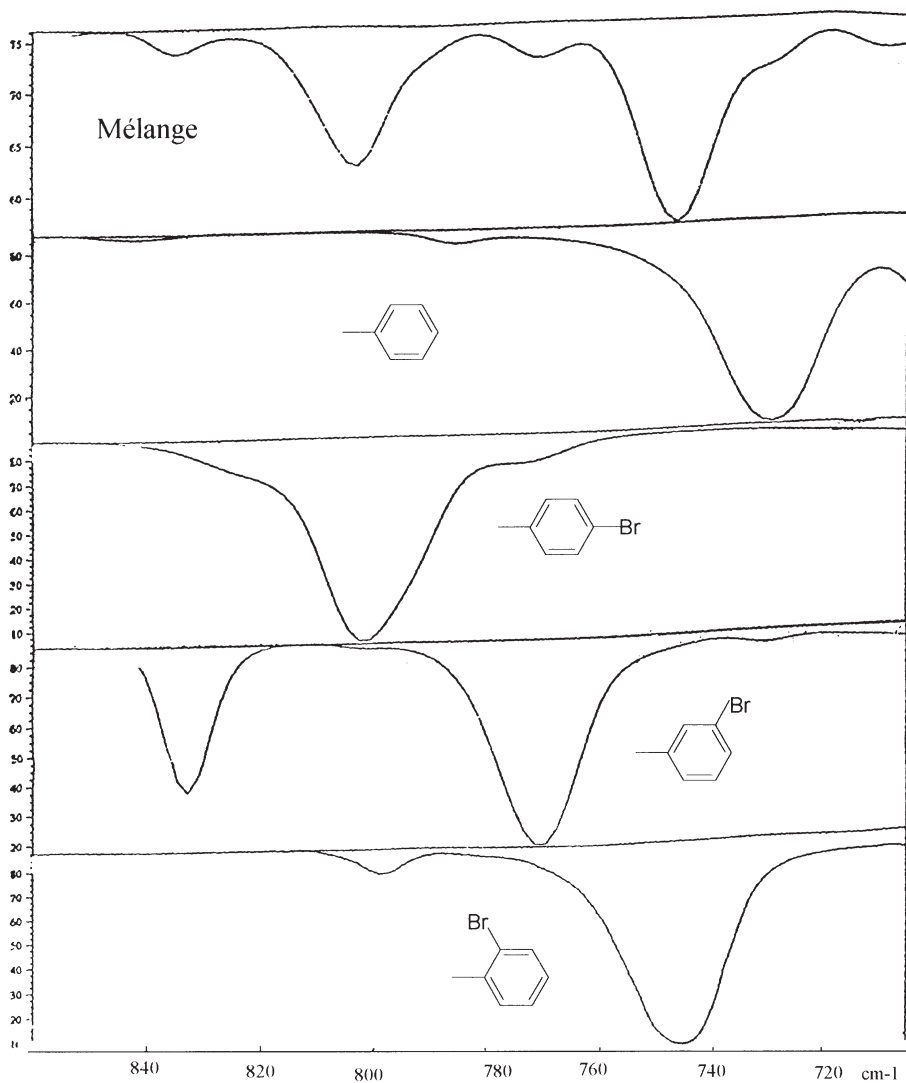
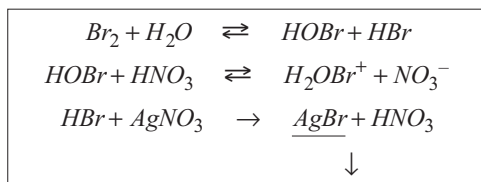


Figure 2

n'est pas stable, il se forme lentement les composés $HOBr$ et HBr . En milieu acide nitrique concentré, $HOBr$ capte un proton et génère l'électrophile H_2OBr^+ . Les deux réactions précédentes étant équilibrées, il est nécessaire de déplacer l'équilibre dans le sens de formation de Br^+ en ajoutant du nitrate d'argent. Les ions argent vont réagir avec HBr pour former un précipité de bromure d'argent. L'ensemble de ces réactions est résumé sur le schéma suivant :



3.2. Exploitation des spectres infrarouge [2]

La bromation du toluène peut conduire à plusieurs composés. Afin de déterminer le ou les composé(s) obtenu(s), on utilise la spectroscopie infrarouge. L'analyse des spectres nous montre qu'il n'existe pas de bande caractéristique de ces différents composés dans le domaine d'identification de fonctions, situé entre 3500 et 1000 cm^{-1} . On va s'intéresser au domaine du spectre correspondant à «l'empreinte digitale» de la molécule ($1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$). Cependant, il est difficile d'identifier les nombreuses bandes qui apparaissent dans cette région.

Pour résoudre ce problème, on compare le produit obtenu aux différents régioisomères disponibles commercialement. L'étude des spectres des : 4-bromotoluène, 3-bromotoluène, 2-bromotoluène et du toluène présentent tous une à deux bandes caractéristiques dans la région $860\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Le tableau 1 présente les bandes caractéristiques de chaque composé ainsi que celles du mélange.

Composés	Bandes caractéristiques (cm^{-1})
Toluène	730
2-bromotoluène	745
4-bromotoluène	802
3-bromotoluène	770 et 832
Mélange	745 et 802

Tableau 1

Il s'agit des bandes de déformation hors du plan des liaisons C-H qui apparaissent à un nombre d'onde différent selon la substitution du cycle aromatique [2].

A la vue de ces résultats, on en déduit que la bromation du toluène est régiosélective avec la formation des isomères ortho et para. Il n'est pas possible ici de déterminer les quantités de chaque régioisomère. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les règles de Holleman pour prévoir le site d'attaque sur un dérivé aromatique [3] et [4].

La réaction se déroulant sous contrôle cinétique, le régioisomère majoritaire en vertu du postulat de Hammond [5] est issu de l'intermédiaire de Wheland le plus stabilisé par effet électronique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bromination of toluene. Orientation effects and the nature of the brominating agent - Caserio - exp 22.
- [2] PRETSCH, CLERC, SEIBL and SIMON - Table of spectral data for structure determination of organic compounds - Second edition.
- [3] J. MARCH - «*Advanced organic chemistry - Reactions, mechanisms and structure*» - Fourth edition - p. 507.
- [4] M. SAINSBURY - «*Aromatic chemistry*» - Oxford chemistry - n° 4.
- [5] N. ISAACS - «*Physical organic chemistry*» - Second edition.