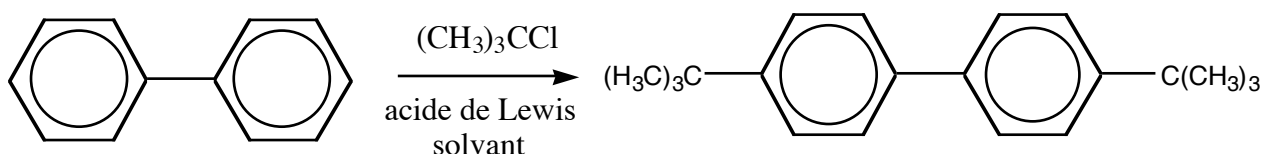


Synthèse du 4,4'-di-tert-butylbiphényle

1) Principe de la synthèse



Le problème de cette synthèse réside dans le choix d'un bon solvant et d'un bon catalyseur : le catalyseur ne doit pas être trop actif sous peine d'obtenir des alkylations multiples et un très grand nombre de dérivés. Le choix se porte alors sur FeCl_3 plutôt que sur AlCl_3 . Dans ces conditions, le solvant peut être un dérivé chloré, le dichlorométhane.

- Rechercher la densité ainsi que la température d'ébullition de ce produit.

On constate, en effet, que la formation de CH_2Cl^+ est très lente devant la formation de $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, tout du moins dans les conditions expérimentales choisies.

Le fort encombrement du groupement tertibutyle favorise évidemment la substitution dans les deux positions présentant le moins de gêne stérique.

2) Préalables théoriques

RMN

Chercher, tracer et commenter le spectre RMN du biphenyle.

En se référant éventuellement à d'autres spectres de produits voisins, tracer l'allure du spectre du 4,4'-ditertibutylbiphényle.

Hückel

À l'aide d'un logiciel ad hoc chercher les énergies et les coefficients des orbitales HO et BV du système π du biphenyle et du carbocation tertibutyle. En déduire la régiosélectivité de la réaction.

UV

Le spectre UV du benzène possède une forte absorption pour $\lambda_{\text{max}} = 200 \text{ nm}$, alors que le pic correspondant du biphenyle est décalé à 250 nm. Interpréter qualitativement ces résultats.

Examiner leur compatibilité en théorie de Hückel simplifiée. Que peut-on dire du λ_{max} du produit synthétisé ?

3) Réalisation de la synthèse

Attention : toute la verrerie utilisée dans le début de cette manipulation doit être parfaitement sèche.

On dispose d'un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant à boules sur lequel est adapté un dispositif d'absorption (voir schéma). Le ballon plonge dans un cristalliseur contenant de l'eau tiède, le tout reposant sur un agitateur-chauffeur.

Introduire dans le ballon 5 g de diphényle, 10 mL de chlorure de tert-butyle (2-chloro-2-méthylpropane) et 25 mL de dichlorométhane. Faire dissoudre le solide, puis ajouter 0,5 g de chlorure ferrique anhydre. FeCl_3 est un solide noir. Si votre produit est jaune ou orange c'est qu'il est hydraté et donc inactif en tant qu'acide de Lewis. Il suffit généralement de gratter la couche superficielle pour trouver le produit anhydre.

*Il est bien évident qu'il est impératif de bien boucher le flacon immédiatement après usage !
Attention : la réaction démarre dès que l'on a ajouté le chlorure ferrique. Celui-ci doit donc introduit sous la hotte et le dispositif d'absorption mis en place immédiatement.*

Adapter le réfrigérant et le dispositif d'absorption, tremper le ballon dans l'eau tiède et mettre l'agitation en route. Continuer ainsi jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse (30 à 40 mn).

Verser alors le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et laver deux fois avec 2x20 mL d'acide chlorhydrique à 10%. La phase organique est alors séchée sur CaCl_2 anhydre, puis le dichlorométhane est chassé à l'évaporateur rotatif.

On recristallise le résidu obtenu à partir d'éthanol à 95%.

Peser, prendre le point de fusion (127-128°C), déterminer le rendement.

4) Résultats

- Expliquer le rôle catalytique de FeCl_3 . Pourquoi la verrerie doit-elle être parfaitement sèche ?
- Pourquoi lave-on la phase organique avec HCl ?
- Quels produits secondaires peut-on obtenir ?
- Quelle est la nature du dégagement gazeux ? Évaluer le volume attendu.
- À quoi peut-on attribuer la couleur jaunâtre du produit ?
- Donner la valeur mesurée pour la température de fusion. La comparer à la valeur tabulée et à celle du biphenyle.
- Calculer le rendement

5) Manipulations complémentaires

Si on a le temps, on pourra effectuer les manipulations suivantes.

- Recueillir le contenu du barboteur et le doser par la soude. Commenter la valeur obtenue.
- Le produit qui devrait être blanc tire généralement sur le jaune. Cette couleur peut être supprimée en faisant passer une solution du 4,4'-di-tert-butylidiphényle dans l'hexane sur une colonne d'alumine activée. L'hexane est alors chassé par évaporation et l'on récupère le produit.

