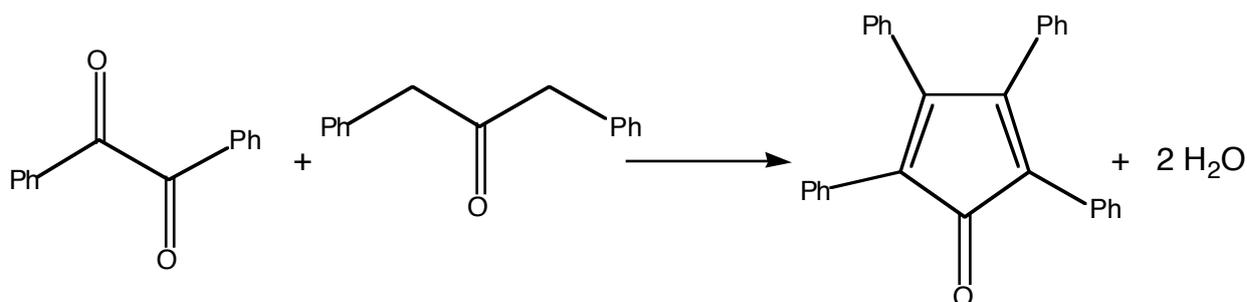


Mobilité de l'H en alpha du carbonyle : synthèse de la tétraphénylcyclopentadiénone



1) Mode opératoire

Toute la verrerie, utilisée dans cette manipulation, doit être parfaitement sèche.

Dans un ballon de 100 mL muni d'un barreau aimanté, placer 2,00 g de benzile, 2,00 g de dibenzylcétone, puis 15 mL d'éthanol absolu. Adapter un réfrigérant et une ampoule de coulée, puis agiter et tiédir jusqu'à disparition du précipité. Ajouter goutte à goutte 5 mL d'une solution de potasse alcoolique (10 g de potasse pour 100 mL d'éthanol absolu ; solution fournie)

Attention, l'éthanol absolu s'hydrate facilement en présence de l'humidité de l'air. On évitera donc de conserver la solution à l'air libre pendant trop longtemps.

Attention : la potasse réagit très violemment sur l'eau. Il y a donc des risques dans la manipulation de ce produit. On opérera avec des gants, et le port de lunettes de protection est obligatoire. D'autre part, l'utilisation de la potasse se fera sous contrôle du responsable de TP.

Attention : la potasse alcoolique étant très hygroscopique et réagissant sur le CO₂ de l'air, il convient de refermer le flacon immédiatement après utilisation.

Après avoir adapté un tube de garde à CaCl₂ sur le réfrigérant, chauffer 20 min à reflux à l'aide d'un chauffe-ballon, puis refroidir d'abord à l'eau et, ensuite, au bain de glace. Filtrer sur Büchner, laver les cristaux violets avec de l'éthanol à 95%.

Si on a le temps, recristalliser dans un mélange éthanol/toluène (1/1).

Peser le produit obtenu, mesurer sa température de fusion, tracer son spectre (en solution dans le cyclohexane) entre 335 et 650 nm.

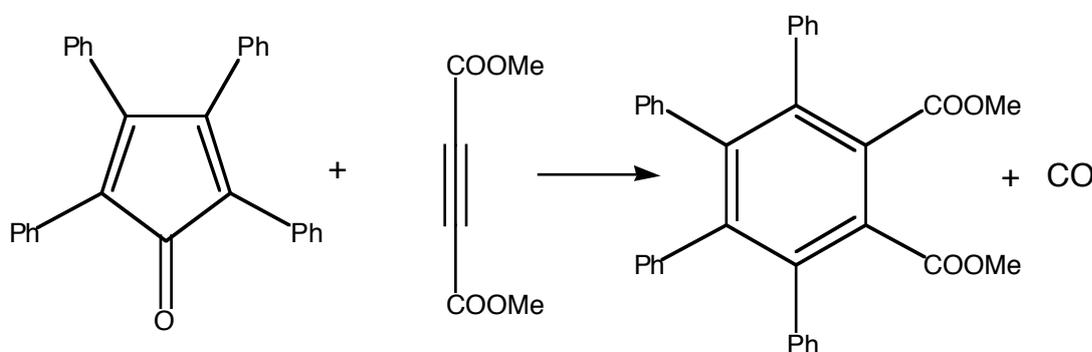
Remarque : le coefficient d'absorption est très grand dans l'UV. On préparera donc une solution très diluée ; elle doit être d'un violet pâle.

2) Exploitation

- Écrire le schéma réactionnel de cette réaction.
- Qu'appelle-t-on éthanol absolu ? À 95% ? Justifier l'existence du dernier et la nécessité, ici, du premier.
- Quel est le rôle de la potasse ? La quantité introduite est-elle critique ?
- Pourquoi utilise-t-on de la potasse plutôt que de la soude ? Dans l'éthanol plutôt que dans l'eau ?
- Calculer le rendement.
- Pourquoi le produit est-il coloré ?
- Quels sont les maxima d'absorption ?

Traiter cette molécule par la méthode de Hückel à l'aide de MODesign®. Les résultats obtenus permettent-ils de justifier le fait que la molécule soit colorée ?

La tétraphénylcyclopentadiénone réagit sur le dicarbométhoxyacétylène selon la réaction :



Proposer un mécanisme pour cette réaction. D'une façon générale la réaction d'une cyclopentadiénone sur un alcyne permet d'avoir accès à une famille de composés difficilement accessibles par d'autres voies. Expliciter cette remarque. La réalisation de cette réaction nécessite des précautions particulières. Pourquoi ?

Comment synthétiser l'hexaphénylbenzène ? Comparer à la réaction précédente.

La tétraphénylcyclopentadiénone a été traitée par une méthode de dynamique moléculaire (on suppose que les liaisons sont des ressorts et on minimise l'énergie potentielle). Le résultat est dessiné ci-dessous (vous pouvez également modéliser cette molécule à l'aide d'HyperChemLite®). La molécule est-elle plane ? Cette géométrie était-elle attendue ?

