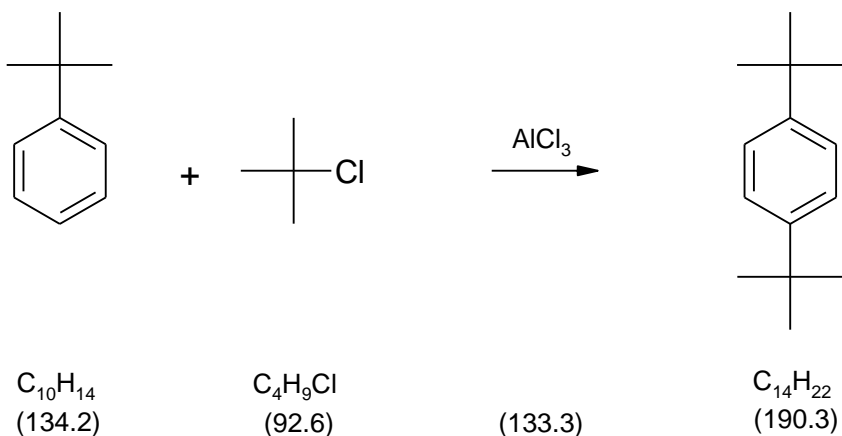


## 1011 Síntese do 1,4-di-*terc*-butil benzeno a partir do *terc*-butil benzeno e cloreto de *terc*-butila.



### Classificação

#### Tipos de Reações e classe de substâncias

Substituição eletrofílica em compostos aromáticos, Alquilação de Friedel-Crafts aromáticos, alquil aromáticos, cloroalcano, catalisador ácido

#### Técnicas de trabalho

Trabalho com exclusão de umidade, trabalho com pisseta, drenagem de gases, agitação com agitador magnético, extração, agitação, filtração, evaporação com o rotaevaporador, resfriamento com banho de gelo, recristalização, aquecimento com banho de óleo.

### Instrução (escala em batelada de 10 mmol)

#### Materiais

Fonte de gás protetor, balão de três bocais de 100 mL, termômetro interno, tubo de secagem com drenagem de gases, adaptador com junta de vidro esmerilhada e acoplamento de mangueira, duas pissetas, agitador magnético com aquecimento, barra magnética, funil de separação de 250 mL, rotaevaporador, balão de fundo redondo de 50 mL, condensador de refluxo, dessecador, banho de gelo ou cloreto de sódio para refrigeração, banho de óleo.

**Substâncias de Partida**

<i>Terc</i> -butilbenzeno (pe 64°C/27 hPa)	1,34 gramas (1,54 mL, 10,0 mmol)
Cloreto de <i>terc</i> -butila (pe 51°C)	1,85 gramas (2,10 mL, 20 mmol)
Cloreto de alumínio (desidratado)	100 mg (0,75 mmol)
Éter metil <i>terc</i> -butílico (pe 55°C)	30 mL
Metanol (pe 65°C) para recristalização	Aproximadamente 8 mL
Solução aquosa de hidróxido de sódio (10%)	Aproximadamente 10 mL
Carbonato de potássio para secagem	
Gelo	

**Reação**

A aparelhagem reacional consiste de um balão de três bocais de 100 ml com uma barra de agitação magnética (peixinho), termômetro interno e um tubo de secagem conectado com uma mangueira para drenagem de gás. A terceira abertura do balão é equipada com uma mangueira conectada a uma fonte de nitrogênio munida de torneira. A mangueira para drenagem de gás é conectada com uma pisseta de segurança vazia e esta é conectada a uma segunda pisseta contendo aproximadamente 50 mL da solução de hidróxido de sódio (10%).

O balão reacional é lavado com nitrogênio e após 1,34 g (1,54 mL, 10 mmol) de *terc*-butilbenzeno e 1,85 g (2,10 mL, 20 mmol) de cloreto de *terc*-butila são adicionados ao balão. A mistura é resfriada em um banho de gelo ou cloreto de sódio até 0°C. O termômetro interno é removido por um curto período e 200 mg de cloreto de alumínio desidratado são adicionados sob forte agitação, através da abertura do balão com um funil. Um sólido amarelo claro é formado na mistura reacional. O banho de refrigeração é removido e a mistura reacional é imediatamente processada.

**Etapas finais**

À mistura reacional são adicionados 20 g de gelo finamente moído, 10 mL de água e 20 mL de éter metil *terc*-butílico. A mistura é transferida para um funil de separação e é agitada fortemente. A fase orgânica é separada e a fase aquosa é agitada mais uma vez com 10 mL de éter metil *terc*-butílico. As fases orgânicas reunidas são lavadas em um funil de separação com 20 mL de água e então são secadas com carbonato de potássio. A substância seca é filtrada e o solvente é evaporado. Um resíduo cristalino incolor resulta como produto bruto.

Rendimento bruto: 2,24g

O produto bruto é recristalizado em cerca de 8 mL de metanol. Para recristalização do produto, a solução é mantida à temperatura ambiente; um resfriamento do banho de gelo pode

levar à cristalização de produtos secundários. O produto é filtrado em funil de Büchner e seco em dessecador sobre pentóxido de fósforo.

Rendimento: 1,39g (7,30 mmol, 73%); pf 76-77 °C; agulhas incolores; grau de pureza: 99% por CG.

### Comentários

O 1,4 di-*terc*-butilbenzeno é resultante do controle cinético da reação. Este cristaliza sob as condições da reação e, desse modo, evitam-se produtos adicionais de alquilação e isomerização. O 1,3,5-tri-*terc*-butilbenzeno é o produto termodinâmico mais estável, que pode ser formado a partir dos reagentes.

### Gerenciamento dos Resíduos

#### Reciclagem

O éter metil *terc*-butílico é coletado e re-destilado.

#### Disposição dos Resíduos

Resíduo	Disposição
Fase aquosa da agitação	Mistura de solvente aquoso, contendo halogênio
Água mãe	Solvente orgânico, contendo halogênio
Carbonato de potássio	Resíduo sólido, livre de mercúrio

#### Tempo

2-3 horas

#### Possível Intervalo

Antes de recristalização

#### Nível de dificuldade

Fácil

### Instrução (escala em batelada de 100 mmol)

#### Materiais

Suprimento de gás protetor, balão de três bocais de 250 mL, termômetro interno, tubo de secagem com drenagem de gases, adaptador com junta de vidro esmerilhada, duas pissetas, agitador magnético com aquecimento, barra magnética, funil de separação de 500 mL, rotaevaporador, balão de fundo redondo de 250 mL, condensador de refluxo, dessecador, Banho de refrigeração com gelo e cloreto de sódio, banho de óleo

**Substâncias de Partida**

<i>Terc</i> -butilbenzeno (pe 64°C/27 hPa)	13,4 g (15,4 mL, 100 mmol)
Cloreto de <i>terc</i> -butila (pe 51°C)	18,5 g (21,0 mL, 200 mmol)
Cloreto de alumínio (desidratado)	1,0 g (7,5 mmol)
Éter metil <i>terc</i> -butílico (pe 55°C)	80 mL
Metanol (pe 65°C) para recristalização	Aproximadamente 60 mL
Solução aquosa de hidróxido de sódio (10%)	Aproximadamente 150 mL
Carbonato de potássio para secagem	
Gelo	

**Reação**

O aparato de reação consiste em um de um balão de três bocais de 250 ml com uma barra de agitação magnética (peixinho), termômetro interno e um tubo de secagem conectado com uma mangueira para drenagem de gás. A terceira abertura do balão é equipada com uma mangueira conectada a uma fonte de nitrogênio munida de torneira. A mangueira para drenagem de gás é conectada com uma pisseta de segurança vazia e esta é conectada a uma segunda pisseta contendo aproximadamente 150 mL da solução de hidróxido de sódio (10%).

O balão reacional é lavado com nitrogênio. Na seqüência, 13,4 g (15,4 mL, 100 mmol) de *terc*-butil benzeno e 18,5 g (21 mL, 200 mmol) de cloreto de *terc*-butila são colocados no balão. A mistura é resfriada em um banho de gelo com cloreto de sódio até atingir 0°C. O termômetro interno é removido por um curto período e 1 g de cloreto de alumínio desidratado é adicionado sob forte agitação através da abertura do balão com um funil. Um sólido amarelo claro é formado na mistura reacional. O banho de refrigeração é removido e a mistura reacional é imediatamente processada.

**Etapa final**

À mistura reacional são adicionados 50 g de gelo finamente moído, 20 mL de água e 40 mL de éter metil *terc*-butílico. A mistura é transferida para um funil de separação e é agitada fortemente. A fase orgânica é separada e a fase aquosa é agitada mais uma vez com 40 mL de éter metil *terc*-butílico. As fases orgânicas reunidas são lavadas em um funil de separação com 20 mL de água e então são secas com carbonato de potássio. A substância seca é filtrada e o solvente é evaporado. Um resíduo cristalino incolor permanece como produto bruto.

Rendimento bruto: 21,3 g

O produto bruto é recristalizado com cerca de 60 mL de metanol. Para a cristalização do produto, a solução é mantida a temperatura ambiente; um resfriamento em banho de gelo

levaria a cristalização de outros produtos. O produto é filtrado em funil de Büchner e seco com pentóxido de fósforo.

Rendimento: 14,4 g (75,6 mmol, 77 %), pf 76-77 °C, cristais incolores, grau de pureza por cromatografia gasosa: 98%.

### Comentários

O 1,4 di-*tert*-butilbenzeno é o resultado do controle cinético da reação. Este cristaliza sob condições da reação e desse modo evitam-se adicionais produtos de alquilação e isomerização. O 1,3,5-tri-*tert*-butilbenzeno é o produto termodinâmico mais estável, que pode ser formado a partir dos reagentes.

### Gerenciamento dos Resíduos

#### Reciclagem

O éter metil *tert*-butílico evaporado é coletado e re-destilado.

#### Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
Fase aquosa devido à agitação	Mistura de solvente e água, contendo halogênio
Líquido mãe	Solvente orgânico, contendo halogênio
Carbonato de potássio	resíduo sólido, livre de mercúrio

#### Tempo

4-5 horas

#### Possível Intervalo

Antes de recristalização

#### Nível de dificuldade

Fácil

### Caracterização

#### CG

Preparação da amostra:

A amostra da substância é diluída em 1 mL de diclorometano.

Condições da análise por CG:

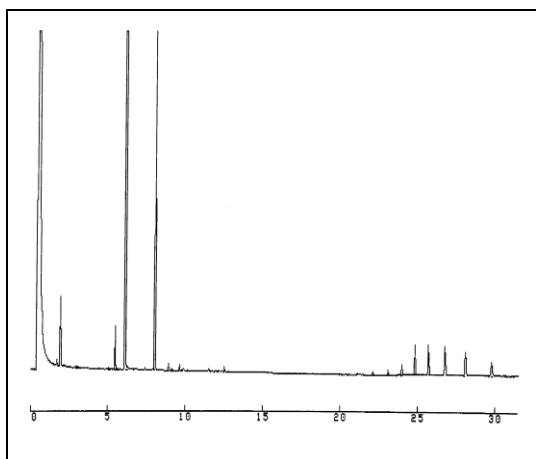
Coluna: ZB-1,7HM-G001-115CB, comprimento 30 min, diâmetro interno 0,32mm, filme 0,25 µm

Injeção: temperatura do injetor 210°C, injeção split, volume de injeção 1 µL

Gás carregador H<sub>2</sub>, pressão da pré-coluna de 50 KPa  
 Forno: 70°C (2 min), taxa de aquecimento 10°C/min , isoterma 300°C (10 min)  
 Detector: FID, 310°C  
 Integrador: Shimadzu

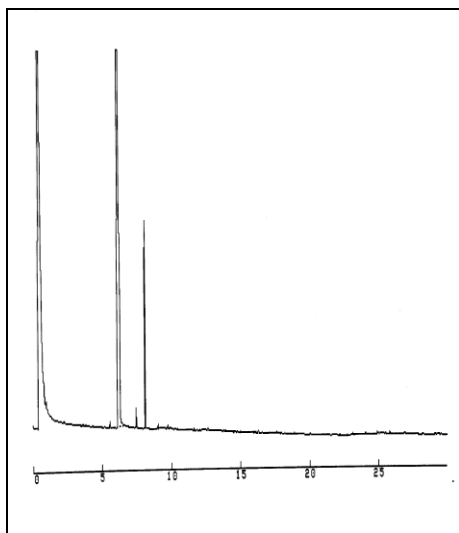
Concentração percentual foi calculada pelas áreas dos picos.

### Cromatografia gasosa do produto bruto



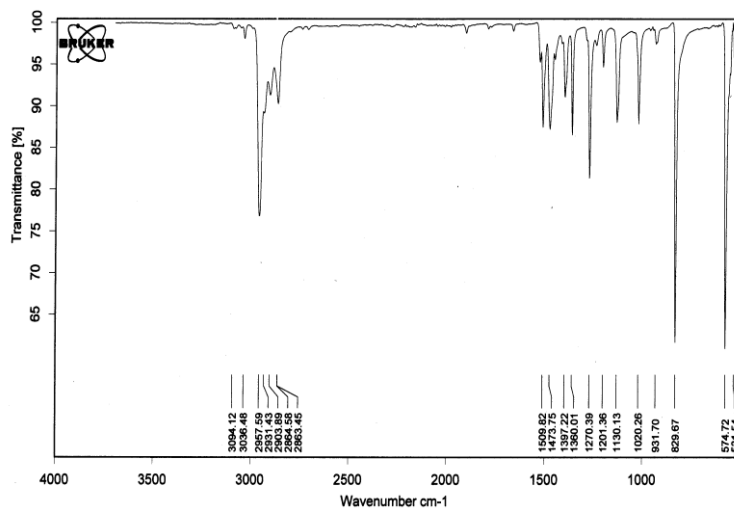
Tempo de retenção(min)	Substância	Áreas de picos %
5,47	<i>terc</i> -butilbenzeno	1
6,23	produto( 1,4-di- <i>terc</i> -butilbenzeno)	79,2
8,03	produto secundário(1,3,5-tri- <i>terc</i> -butilbenzeno)	14,8
maior que 20	impurezas	

### Cromatografia Gasosa do produto recristalizado



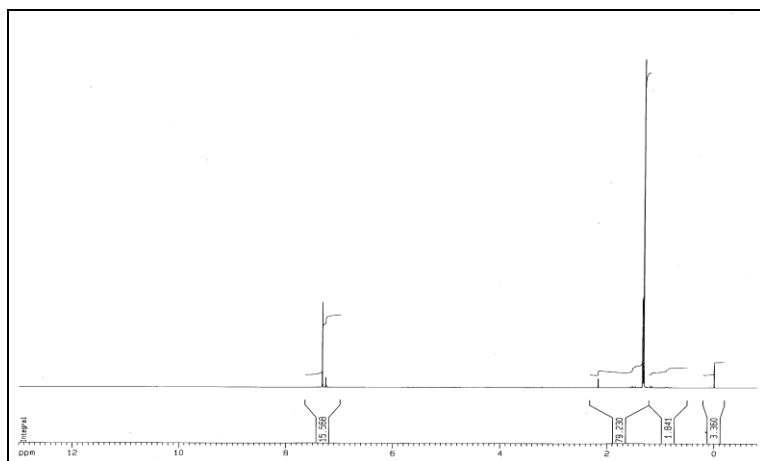
Tempo de retenção (min)	Substância	Áreas de pico %
6,29	produto (1,4-di- <i>tert</i> -butilbenzeno)	98,9
8,12	produto secundário (1,3,5-tri- <i>tert</i> -butilbenzeno)	1,1
maior que 20	impurezas	

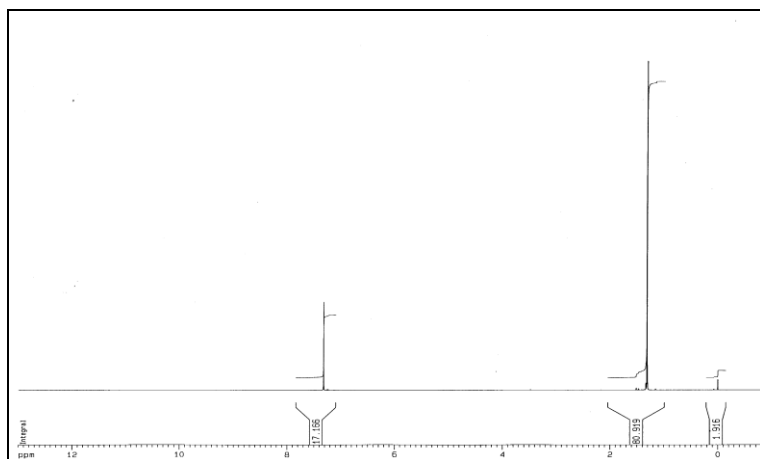
### Espectro de Infravermelho do produto recristalizado (ATR)



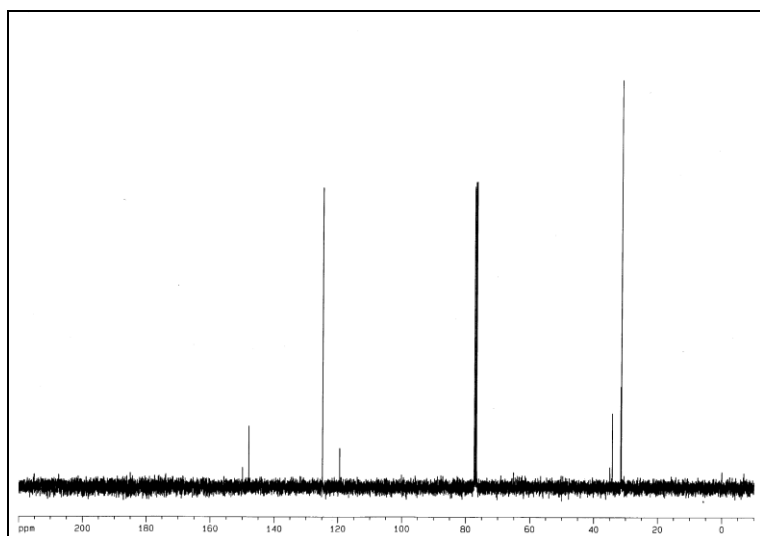
( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3095, 3035	Estiramento C-H, anel aromático
2960-2900	Estiramento C-H, alceno
1510	Estiramento C=C, anel aromático
1395, 1360	Deformação C(CH <sub>3</sub> )

### Espectro de RMN <sup>1</sup>H do produto bruto (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

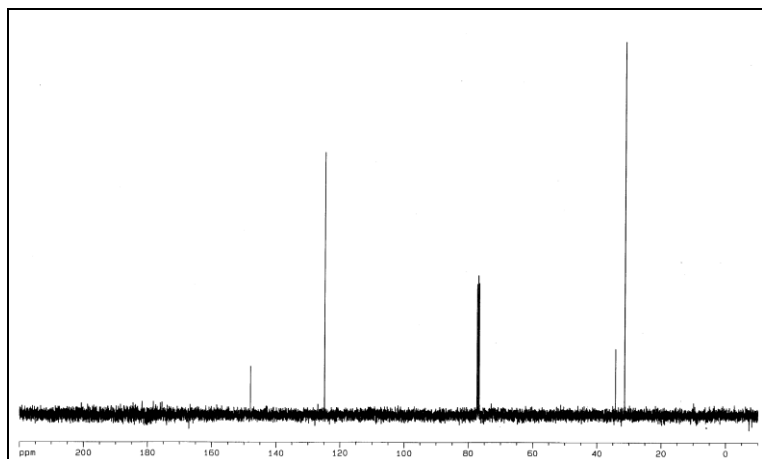


**Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto recristalizado (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Multiplidade	Número de H	Atribuição
1,31	s	18	$\text{CH}_3$
7,31	s	4	areno-H

**Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto bruto (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )****Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto recristalizado (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**





$\delta$ (ppm)	Atribuição
31,41	CH <sub>3</sub>
34,24	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
124,88	C-2
148,00	C-1
76,5-77,5	Solvente

