



Etude d'une nouvelle voie d'obtention du nylon

Mots clés *Estérification ; Spectroscopie IR ; Mécanismes réactionnels ; Méthode VSEPR*

Une nouvelle voie de synthèse du nylon-6,6 a été découverte en 1996. Ce procédé repose sur la synthèse d'un précurseur du polymère, noté AME-6,6.

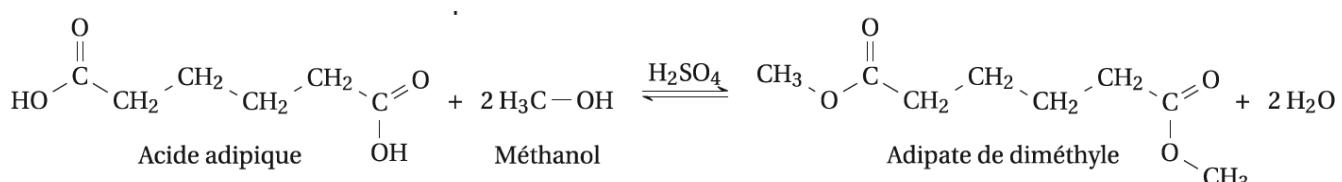
Nous étudions les deux premières étapes de cette synthèse : la préparation de l'adipate de diméthyle (étape 1) puis la synthèse de l'AME-6.6 (étape 2).

Document 1 : données

Espèce chimique	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Masse volumique (g·mL ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Pictogrammes de sécurité
Acide adipique	146,15	1,36	338	
Méthanol	32,04	0,79	65	
Adipate de diméthyle	174,14	1,06	227	
Acide sulfurique	98,08	1,83	335	

Étude de l'étape 1 : obtention de l'adipate de diméthyle

L'adipate de diméthyle est préparé par estérification. L'acide adipique est mis à réagir avec un excès de méthanol en milieu acide. L'équation modélisant cette transformation est la suivante :



Mode opératoire

Le montage utilisé lors de cette estérification est préalablement séché. Dans un ballon de 250 mL sont introduits :

- 14,62 g d'acide adipique (pur) ;
 - 80 mL de méthanol ;
 - 4 mL d'acide sulfurique, $\text{H}_2\text{SO}_4(l)$, concentré.

Le mélange est porté à reflux pendant 15 heures à basse température ($\theta \approx 50^\circ\text{C}$). Après refroidissement à température ambiante, le méthanol restant est évaporé sous pression réduite. Le mélange restant est de couleur brune et d'aspect huileux. Après purification, nous obtenons une masse m_a de valeur 8,03 g d'adipate de diméthyle.

1) Indiquer la signification des pictogrammes de sécurité de l'acide adipique.

2) Nommer les trois montages donnés.

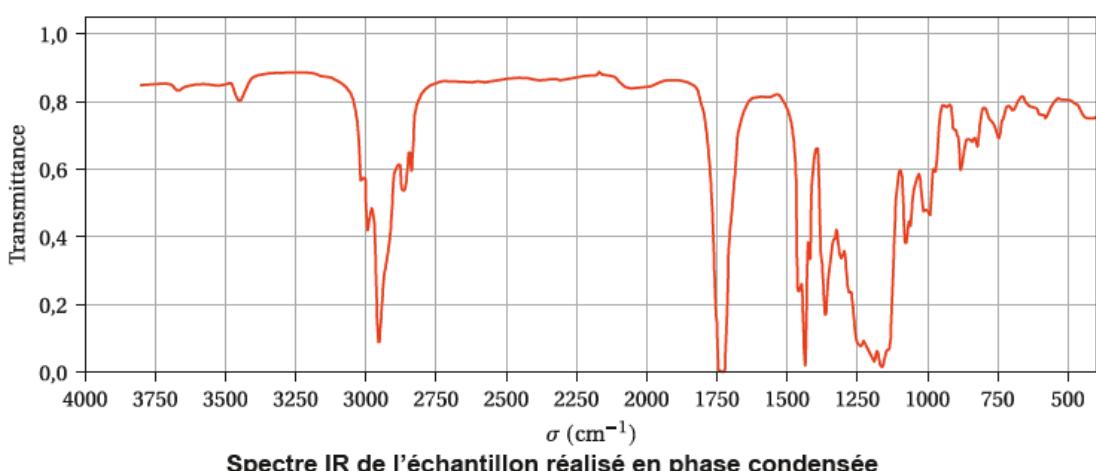
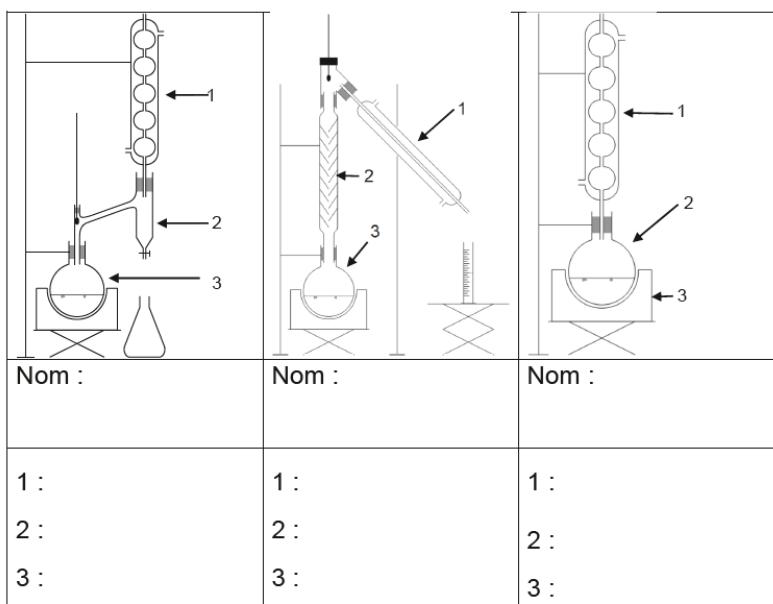
Légender **uniquement** le montage utilisé pour cette synthèse. Indiquer l'entrée et la sortie de l'eau au niveau du réfrigérant.

3) Donner le rôle de l'acide sulfurique dans cette transformation.

4) Justifier l'intérêt de faire la synthèse à basse température (environ 50 °C).

5) Vérifier à l'aide de calculs que le méthanol est bien introduit en excès et proposer une explication à ce choix.

6) Après l'étape de purification, nous réalisons le spectre infrarouge (IR) du produit obtenu :



Spectre IR de l'échantillon réalisé en phase condensée

Document 2 : extrait d'une table des nombres d'onde des vibrations en spectroscopie infrarouge

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (en cm ⁻¹)
C _{tri} -H (trigonal)	Élongation	3030–3100
C _{tet} -H (tétragonal)	Élongation	2850–2970
O-H alcool	Élongation	3200–3600 (large)
O-H acide carboxylique	Élongation	2500–3200 (large)
C=O ester	Élongation	1735–1750
C=O aldéhyde / cétone	Élongation	1700–1740
C=O acide carboxylique	Élongation	1700–1725
C=C	Élongation	1620–1690

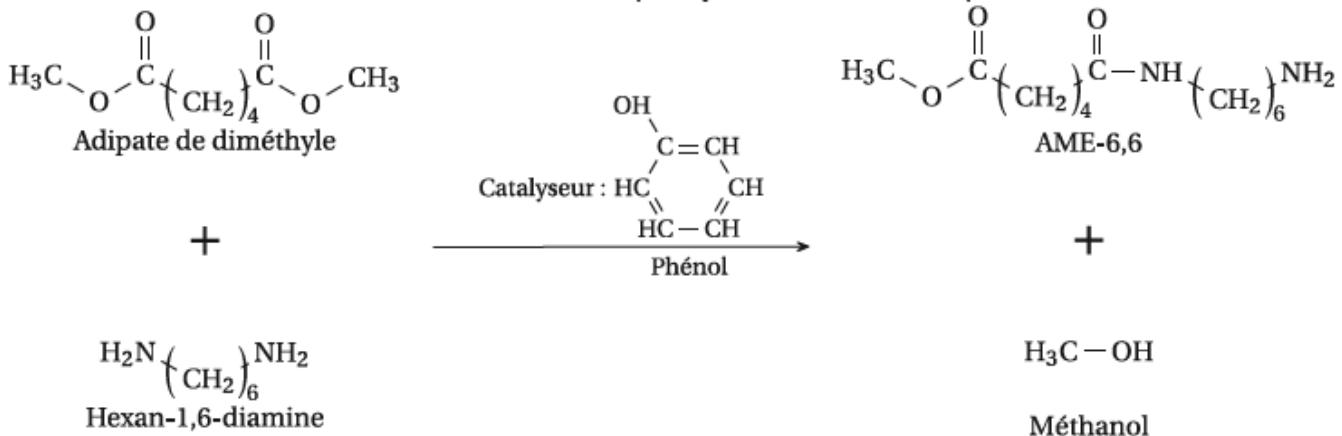
7) À l'aide du spectre IR ci-dessus, vérifier que l'échantillon obtenu est correctement purifié.

8) Déterminer la valeur du rendement atteint lors de cette transformation. Commenter la valeur obtenue.

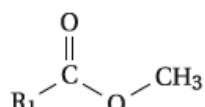
Étude de la deuxième étape : préparation du précurseur AME-6,6

Cette étape est une amidation qui précède la polymérisation. La réaction est catalysée par le phénol (catalyse acide).

La réaction modélisant la transformation chimique ayant lieu à cette étape est :



Pour simplifier, nous noterons l'adipate de diméthyle et l'hexan-1,6-diamine $\text{R}_2 - \text{NH}_2$.

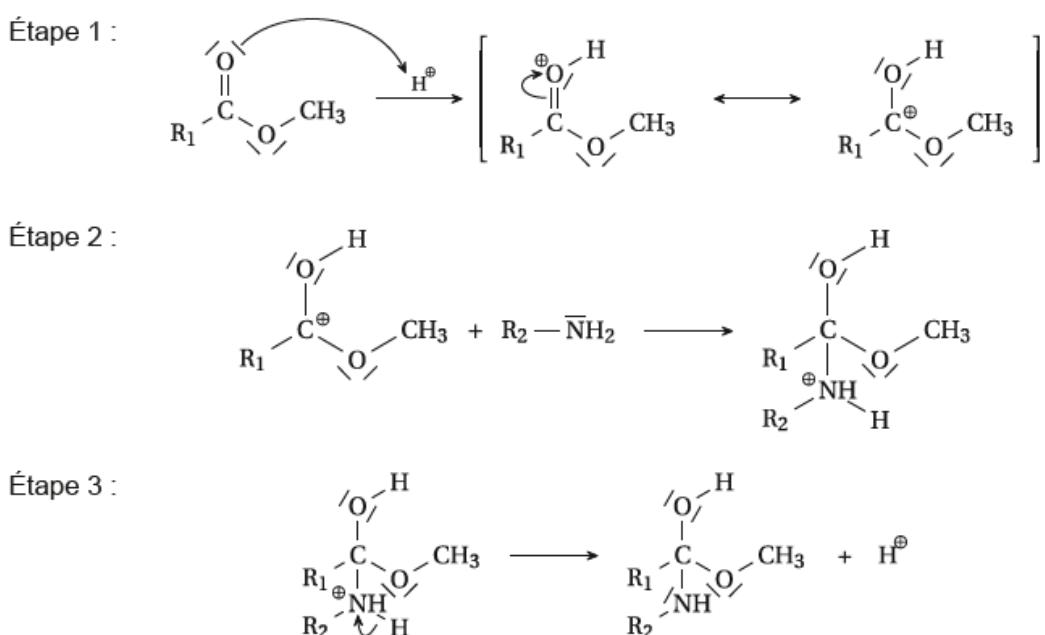


Le phénol, noté AH, est capable de céder dans le milieu réactionnel les protons (H^+) qui vont catalyser la transformation.

9) Indiquer si le phénol est un acide ou une base au sens de Brönsted. Justifier en écrivant la demi-équation acido-basique qui modélise ce transfert de proton.

10) Entourer les 3 groupes caractéristiques de l'AME-6,6 puis nommer les fonctions chimiques correspondantes.

11) Nous nous intéressons seulement aux 3 premières étapes du mécanisme réactionnel se produisant lors de la synthèse du AME-6,6.



11.1. Pour l'étape 2 : Compléter les éléments suivants :

- En utilisant le modèle des flèches courbes, représenter le transfert d'électrons permettant d'expliquer la formation du produit de l'étape 2.
- Indiquer le type de réaction (acide-base, oxydation, réduction, addition, substitution, élimination) correspondant à l'étape 2.

11.2. À partir des trois premières étapes du mécanisme réactionnel, vérifier que le rôle des protons (H^+) est compatible avec le caractère d'un catalyseur.

11.3. Indiquer, selon la méthode VSEPR, la géométrie autour de carbone central du carbocation présent à l'étape 2.

Document 3 : la méthode VSEPR

La méthode VSEPR permet de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples. Elle s'applique à des molécules (ou ions) du type :



où **A** désigne l'atome central qui est lié à **n** atomes **X** et qui possède **p** doublets non liants **E**.

Exemples de géométries les plus courantes :

Type de molécule ou d'ion	AX_2	AX_3	AX_4	AX_3E_1	AX_2E_2
Géométrie	Linéaire	Trigonale plane	Tétrahédrique	Pyramide trigonale	Angulaire (coudée)

11.4. À la fin de l'étape 2, le milieu réactionnel présente un mélange de deux énantiomères en proportion équimolaire.

- Donner le nom de ce mélange.