

### Synthèse du nylon 11

- Une capsule en porcelaine ;
- une plaque chauffante ;
- un crochet ou une pince à épiler ;
- acide amino-11-undécanoïque.

### RÉPONSES À QUELQUES QUESTIONS

- $-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-$  ;  
 $-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{NH}-$  ;  
 $-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{11}-$
- Dans une polycondensation, il y a élimination d'une « petite » molécule (eau, chlorure d'hydrogène...) ce qui n'est pas le cas dans une polyaddition. D'autre part, un polymère de polyaddition a la même composition massique que son monomère, ce qui n'est pas le cas pour une polycondensation.
- Protéines ; liaison peptidique.
- La première solution introduite est la plus dense ; d'où son introduction en premier pour éviter un mélange non désiré des réactifs.
- $n \text{ ClOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COCl} + n \text{ H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$   
 $= \text{Cl}-[\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}]_n-\text{H}$   
 $+ (2n-1) \text{ HCl}$
- Le chlorure d'hydrogène est un acide ; il réagit avec la base hexane-1,6-diamine.
- L'hexane-1,6-diamine est une base, le pH de la solution est voisin de 11, d'où la teinte de la phénolphthaleïne.
- $n \text{ H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}$   
 $= n \text{ H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{NH}]_{n-1}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}_2\text{H}$   
 $+ (n-1) \text{ H}_2\text{O}$

### SYNTHÈSE D'UNE IMINE AYANT UN COMPORTEMENT DE « CRISTAL LIQUIDE »

Le T.P. présenté est une manipulation proposée il y a quelques années dans le cadre des *Olympiades de la Chimie* pour lesquelles des industriels avaient fourni les principaux réactifs. Il existe actuellement des difficultés à trouver le 4-heptyloxybenzaldéhyde ; nous espérons que les distributeurs habituels sauront convaincre les industriels de mettre ce réactif à notre disposition dans un flaconnage adapté à nos lycées.

La recherche documentaire sur les cristaux liquides est néanmoins passionnante.

### MATÉRIEL ET PRODUITS

- Un dispositif de chauffage à reflux avec ballon monocol ;
- un agitateur magnétique chauffant ou un chauffe-ballon ;
- un barreau magnétique ou de la pierre ponce ;
- une éprouvette graduée de 10 mL ;
- un cristalliseur ou un récipient pour bain-marie eau-glace ;
- une pipette graduée de 5 mL ;
- un bécher de 50 mL ;
- un dispositif de filtration avec filtre Büchner ou à verre fritté ;
- papier-filtre ;
- deux verres de montre ;
- deux pipettes Pasteur ;
- une loupe binoculaire polarisante avec plaque chauffante ou un dispositif équivalent (à demander au laboratoire des Sciences de la Vie et de la Terre) ;

- 4-heptyloxybenzaldéhyde ;
- 4-butylaniline ;
- éthanol (alcool à 95°) ;
- acide éthanoïque.

### RÉPONSES À QUELQUES QUESTIONS

- $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$   
 $= \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$
- L'éthanol est ici un solvant.
- L'acide éthanoïque peut favoriser la dissolution de la base azotée et catalyser la réaction.
- Voir document A Fiche technique n° 4, page 324 du livre de Chimie TS coll. Durupthy, Hachette 2002. Un support élévateur à croisillons permet de bien maîtriser le chauffage à reflux en descendant ou montant le chauffe-ballon suivant les nécessités.
- Les cristaux liquides sont solubles dans l'éthanol à chaud, d'où la nécessité, pour obtenir un bon rendement, de les rincer à froid.
- L'imine préparée est soluble à chaud dans l'éthanol mais peu soluble à froid, alors que l'amine et l'aldéhyde qui peuvent éventuellement constituer les impuretés y sont solubles à chaud et à froid, d'où le choix de ce solvant.
- $n$  (amine) = 4,3 mmol ;  $n$  (aldéhyde) = 4,0 mmol. Le benzaldéhyde est le réactif limitant.  
 $\rho = \frac{n(\text{imine})}{n(\text{aldéhyde})} = \frac{m(\text{imine})}{M(\text{imine}) \cdot n(\text{aldéhyde})}$   
 $= 0,71 m(\text{imine})$ .
- Nous avons trouvé environ 45 %.
- Ce rendement n'est pas de 100 % car l'avancement maximal n'a peut-être pas été atteint, des pertes de produits se sont produites au lavage et à la recristallisation...
- L'ensemble  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$  constitue la partie rigide du cristal liquide, qui est ici de type *bâtonnet*.

### EXERCICE RÉSOLU

L'exercice proposé présente une synthèse qui peut tout à fait être réalisée en travaux pratiques à la place de celle du paracétamol.

### CORRIGÉS DES EXERCICES

- $\text{NH}_3$  ;
  - $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$  ;
  - $\text{CH}_3\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ .
- $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$  ;  
 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ;  
 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ .
- $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{H}$  et  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$  ;
  - $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$ .
- $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-$  ;
  - $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ .
- Anhydride éthanoïque :  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ .

2.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$   
 $= \text{CH}_3\text{CO}-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
3. Voir document 3 page 134.
4. Purifier le paracétamol, soluble dans l'eau chaude et peu soluble dans l'eau froide.
5. Le produit brut est impur, le produit recristallisé est pur.
6. Mesure de la température de fusion.
7. a.  $n(\text{A}) = 58 \text{ mmol}$  ;  $n(\text{para-amin.}) = 38,5 \text{ mmol}$ .  
 A est en excès.
- b. L'un est un solvant, l'autre est le réactif en excès.
8.  $x_{\text{max.}} = 38,5 \text{ mmol}$  ;  $x_f = 20,4 \text{ mmol}$  ;  $\rho = 52 \%$ .
- 5. 1.** Voir tout dictionnaire.
2. Éthanol pur (sans eau).
3. a.  $2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{ Na} = 2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}^- + 2 \text{ Na}^+ + \text{H}_2$
- b. Afin d'éviter toute destruction du sodium par l'eau.
4.  $2 \text{ NH}_3 + \text{CO}_2 = (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
5. a.  $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3-\text{NH}_2$   
 $= \text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- b.  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$   
 $= \text{acide barbiturique} (\text{C}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{H}_4) + 2 \text{ C}_2\text{H}_5-\text{OH}$
6.  $n(\text{urée}) = 20 \text{ mmol}$  ;  $n(\text{malon.}) = 20 \text{ mmol}$  ;  
 $n(\text{ac. barb.}) = 11,9 \text{ mmol}$  ;  $\rho = 59 \%$ .
7. Recristallisation pour purifier car l'acide barbiturique est soluble dans l'eau à chaud mais pas à froid.
8. Mesure de la température de fusion.
9. a.  $\text{A}^-$ .
- b.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  ;  $K = 8 \cdot 10^{15}$ .  
 $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$  ;  $K' = 10^7$ .

- 6. 1. a.** Dihydrogène  $\text{H}_2$ .
- b. Ammoniac :  $\text{NH}_3$ .
2. (IV)  $\rightarrow$  (V) : oxydoréduction ;  
 (VI)  $\rightarrow$  (VII) : acido-basique.
3.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + 2 \text{ NO}_3 + 2 \text{ H}_{\text{aq}}^+ = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2 \text{ NO} + \text{H}_2\text{O}$
4.  $\rho_{\text{tot.}} = \rho^8 = 27 \%$ .  
 Nécessité d'améliorer chaque rendement.
5.  $n \text{ HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{H} + n \text{ H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$   
 $= \text{HO}-[\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}]_n-\text{H}$   
 $+ (2n-1) \text{ H}_2\text{O}$
- 7. 1.** Nylon 6 :  $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$  ;  
 nylon 12 :  $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-$ .
2. Motif du Kevlar :  $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ .
- 8. 1.**  $2 \text{ C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{OHC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$   
 $= \text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$   
 $+ 2 \text{ H}_2\text{O}$
2. Type bâtonnet.
3. Espèce accélérant une réaction sans apparaître dans son équation.
4. Voir document 3 page 134.
5. Dissolution du T.B.B.A. dans un minimum d'éthanol absolu bouillant, puis refroidissement dans un bain eau-glace.
6.  $n(\text{a}) = 10 \text{ mmol}$  ;  
 $n(\text{b}) = 20 \text{ mmol}$  ;  
 $n(\text{T.B.B.A.}) = 7,2 \text{ mmol}$ , d'où  $\rho = 72 \%$ .
7. a. Présence d'un groupe carbonyle  $\text{C}=\text{O}$ .
- b.  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-\text{N}=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$