

PARTIE C

CHIMIE ORGANIQUE

DE L'HUILE DE RICIN AU NYLON 11

L'huile de ricin renferme 89 % d'acide ricinoléique, combiné sous forme de triglycérides. Le reste de l'huile est formé de triglycérides des acides palmitique, stéarique, oléique, linoléique,...

Le sujet de chimie organique se propose d'étudier dans un premier temps les acides gras, l'acide ricinoléique et les triglycérides contenus dans l'huile de ricin puis d'analyser les différentes étapes de la synthèse industrielle du nylon 11 à partir de l'huile de ricin. (*Les deux parties sont indépendantes*)

Données :

Masses molaires atomiques :

$M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

Volume molaire dans les CNTP : $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$

1. L'huile de ricin ; des acides gras et de l'acide ricinoléique aux triglycérides

1.1. A propos des acides gras

1.1.1. Donner la définition d'un acide gras.

1.1.2. Donner la formule générale d'un acide gras saturé.

1.1.3. Les acides gras sont quelquefois insaturés et peuvent comporter une ou plusieurs doubles liaisons. Donner les formules générales d'un acide gras monoinsaturé, diinsaturé, triinsaturé.

1.1.4. Une nomenclature spécifique des acides gras est utilisée.

Exemple : l'acide oléique est noté **18 : 1(n-9)**, ce qui signifie **n = 18** atomes de carbone au total, **1** double-liaison entre les atomes de carbone **Cn-9** et **Cn-8** à partir du groupe méthyl terminal soit : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-CO}_2\text{H}$ pour l'acide oléique.

Ecrire les formules semi-développées des acides suivants sachant que, si le nombre de double liaisons est égal à 2 ou à 3, il y a un groupe CH_2 entre chaque double liaison :

a. acide linoléique noté **18 : 2(n-6)**

b. acide linoléique noté **18 : 3(n-3)**

1.1.5. Donner les formules brutes des acides oléique, linoléique et linoléique.

1.1.6. Nommer, selon la nomenclature IUPAC, les acides oléique, linoléique et linoléique.

1.1.7. Ces composés sont-ils solubles dans l'eau ? Justifier.

1.1.8. Quel est l'état physique des acides gras saturés ? Quel est l'état physique des acides gras insaturés ? Justifier.

1.1.9. Préciser si ces trois acides gras présentent des stéréoisomères. Dans l'affirmative, indiquer leur nombre.

1.1.10. Ces trois acides gras sont appelés AGE :

a. Que signifie ce sigle ? Justifier cette appellation.

b. La configuration de chacun d'entre eux est Z : représenter l'AGE acide linoléique.

1.1.11. Les acides gras dans les huiles à tableaux :

C'est Van Eyck qui introduisit l'utilisation des huiles comme médium à peindre. Les huiles crues, n'ayant pas encore subi de processus de séchage, sont constituées d'une forte proportion d'acides gras insaturés. Lorsque l'huile sèche, la proportion d'acides gras insaturés diminue. Le phénomène est équivalent à l'oxydation de la double liaison par l'ozone.

a. Quelle est la formule brute et développée de l'ozone ? Donner sa représentation de Lewis. Présente-t-elle des formes mésomères ?

b. L'action de l'ozone sur le pent-2-ène donne le composé intermédiaire B. A quelle famille de composé appartient-il ? Quels sont les produits obtenus par hydrolyse de l'intermédiaire B en milieu réducteur (présence de zinc), puis en milieu oxydant ?

c. Quels sont les composés obtenus par réaction de l'ozone, suivie d'une hydrolyse en milieu oxydant, sur :

- l'acide oléique,
- l'acide linoléique,

d. L'acide malonique F ou acide propanedioïque est obtenu en question c. Après estérification, ce produit donne en présence d'une base forte comme le tertiobutylate de potassium un produit G (réaction 1) qui réagit ensuite sur du chlorure de benzyle H (réaction 2) : le produit organique I est formé. L'hydrolyse de I suivie d'une décarboxylation par chauffage donne le produit J. Ce dernier réagit avec le chlorure de thionyle donne le produit K1 qui, mis en présence de trichlorure d'aluminium conduit au produit K(C₉H₈O) (réaction 3) dont le spectre IR donne une bande intense à 1680 cm⁻¹. L'organomagnésien L (CH₂=CH-CH₂MgBr) réagit avec le produit K (réaction 4) : après hydrolyse, le produit M (présentant une large bande à 3300 cm⁻¹ sur le spectre IR) est obtenu.

- Identifier par la formule semi-développée les produits F, G, H, I, J, K1, K, L, M.
- Ecrire les équations-bilan des réactions 1, 2, 3.
- Préciser la nature des réactions 1, 2, 3, 4.
- Détailler le mécanisme réactionnel des réactions 3 et 4.

1.2. L'acide ricinoléique

L'acide ricinoléique est un dérivé de l'acide oléique : il se nomme en nomenclature officielle IUPAC : acide 12-hydroxyoctadéc-9-énoïque

1.2.1. Donner la formule semi-développée de cet acide.

1.2.2. Est-ce un acide gras saturé ou insaturé ?

1.2.3. Donner sa formule brute.

1.2.4. Est-il soluble ou insoluble dans l'eau ? Justifier.

1.2.5. Présente-t-il des stéréoisomères ? Si oui, combien de stéréoisomères présente-t-il ? De quel type d'isomérisation s'agit-il ?

1.2.6. Cet acide réagit avec le dihydrogène en présence d'un catalyseur :

a. Indiquer les conditions expérimentales de cette réaction. et son équation-bilan.

b. Quel volume de dihydrogène réagit dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) avec 1g de cet acide ?

1.2.7. Cet acide ricinoléique réagit avec le méthanol et donne le produit N :

a. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Nommer le produit obtenu.

b. Donner le nom attribué à cette réaction.

c. Citer ses caractéristiques thermodynamiques et cinétiques.

1.3. Les triglycérides

1.3.1. Qu'appelle-t-on triglycéride ?

1.3.2. Donner la formule semi-développée du triglycéride de l'acide oléique : il sera symbolisé TG dans la suite de l'exercice.

1.3.3. Un triglycéride est-il soluble dans l'eau ? Indiquer le qualificatif qui atteste de cette propriété.

1.3.4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse de ce triglycéride. Nommer les produits obtenus.

1.3.5. Quel est le nom de cette réaction quand elle est effectuée en milieu basique ? Ecrire l'équation-bilan correspondante. Quelles sont ses caractéristiques ? Nommer les produits obtenus.

1.3.6. Quelle est l'espèce, présente dans l'une et/ou l'autre des deux précédente(s) réaction(s), qui a les propriétés d'un savon ? Nommer la.

1.3.7. Pourquoi les savons sont-ils solubles dans l'eau ? Justifier.

1.4. L'huile de ricin

L'huile de ricin renferme 89 % d'acide ricinoléique, combiné sous forme de triglycérides. Le reste de l'huile est formé de triglycérides des acides palmitique, stéarique, oléique, linoléique,...

Donner la formule de trois triglycérides contenus dans l'huile de ricin.

2 De l'huile de ricin au Nylon 11

2.1. Transestérification de l'huile brute

Dans une première étape, la transestérification, l'huile brute est mise en présence d'un excès de méthanol et de traces de méthylate de sodium agissant comme catalyseur. La température est de 80°C dans le réacteur, dont l'alimentation s'effectue en continu afin de maintenir à 3/1 le rapport molaire méthanol / ester. A la fin de la réaction, le ricinoléate de méthyle formé se sépare de la phase glycérol par décantation.

2.1.1. Donner la formule semi-développée du ricinoléate de méthyle.

2.1.2. Pourquoi ce produit se sépare-t-il du glycérol ?

2.1.3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de transestérification du triglycéride de l'acide ricinoléique.

2.1.4. Quelle quantité de méthanol faut-il utilisé pour traiter 20 kg d'huile brute contenant 89 % de triglycéride de l'acide ricinoléique.

2.1.5. Quel est le but de cette réaction ?

2.2. Pyrolyse du ricinoléate de méthyle

Dans l'étape de pyrolyse, le ricinoléate de méthyle, vaporisé à 215°C, est mélangé à de la vapeur d'eau à 600°C, dans le rapport pondéral 1/1.

La réaction de pyrolyse produit de l'**undéc-10-énoate de méthyle** et de l'heptanal (ou œnanthol), mais également des hydrocarbures gazeux et un résidu appelé métiloil composé essentiellement d'un mélange d'esters méthyliques (linoléate, oléate, ricinoléate, stéarate, palmitate, ...) et de petites quantités d'acides gras saturés et insaturés de C₁₄ à C₁₈.

L'undéc-10-énoate de méthyle de formule brute C₁₂H₂₂O₂ obtenu est ozonolysé puis hydrolysé en milieu réducteur : ces réactions successives conduisent à un mélange de produits dont l'un T, après analyse élémentaire, présente la formule brute C₁₁H₂₀O₃. Le produit T peut se dimériser de la façon suivante : en présence de tertibutylate de potassium, le carbanion obtenu peut réagir avec une deuxième molécule de T. Après chauffage en milieu acide, le produit U (C₂₂H₃₈O₅) est obtenu ; ce dernier décolore une réaction sur l'eau de brome de.

2.2.1. Identifier le composé T.

2.2.2. Quel est le carbanion obtenu ?

2.2.3. Préciser le mécanisme de la(des) réaction(s) permettant d'obtenir le produit U.

2.2.4. Le produit U présente en spectroscopie infrarouge, entre autre une bande à 1580 cm^{-1} située à côté d'une bande à 1680 cm^{-1} . Le spectre de U, en RMN du proton, présente au milieu de pics complexes deux singulets très déblindés chacun d'intégration proportionnelle à 3, un triplet déblindé ($\delta = 6\text{ ppm}$) d'intégration proportionnelle à 1, un doublet (2H) moins déblindé et un triplet très déblindé ($\delta = 10\text{ ppm}$) d'intégration proportionnelle à 1.

a. Justifier les données spectrales infrarouge, compte tenu de la formule semi-développée de U.

b. Justifier les données spectrales en RMN du proton, compte tenu de la formule semi-développée de U.

2.3. Hydrolyse de l'undéc-10-énoate de méthyle

La réaction d'hydrolyse s'effectue en présence de soude et à une température de 25°C .

2.3.1. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

2.3.2. Pourquoi opère-t-on en milieu basique ?

2.3.3. Comment obtenir ensuite l'acide undécénoïque ?

2.4. Bromuration de l'acide undécénoïque

La bromuration s'effectue en introduisant le bromure d'hydrogène gazeux, dans une solution contenant de l'acide undécénoïque et du peroxyde de benzoyle dans le toluène, dans des conditions opératoires permettant de maintenir la température à 0°C .

2.4.1. Quel est le composé formé ?

2.4.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction réalisée.

2.4.3. Quel est le rôle du peroxyde de benzoyle ?

2.4.4. Préciser le mécanisme de cette réaction.

2.4.5. Quel est le rôle du toluène ?

2.5. Amination de l'acide 11-bromo undécénoïque

Le bromo acide est envoyé à l'étape d'amination, opération qui se déroule à 30°C , en présence d'un grand excès d'une solution aqueuse d'ammoniac à 32 % en masse.

2.5.1. Quel est le produit obtenu ? A quelle famille de composés appartient-il ? Quelle est l'espèce prédominante en solution aqueuse ?

2.5.2. Ecrire l'équation-bilan de la(des) réaction(s) effectuée(s) lors de l'amination. Quel est la nature de cette réaction ?

2.5.3. Quel(s) inconvénient(s) pourrai(en)t présenter cette réaction ?

2.6. Polymérisation de l'acide 11-amino undécénoïque

L'acide 11-amino undécénoïque est le monomère du nylon 11, commercialisé par Atochem sous le nom de rilsan®.

2.6.1. Justifier la possibilité de réaliser une réaction de polymérisation.

2.6.2. Quel serait le dimère obtenu par réaction de deux molécules de cet acide ? Comment le nommer de façon générale ?

2.6.3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dimérisation.

2.6.4. Donner son mécanisme réactionnel.

2.6.5. Donner le motif du **nylon 11** et justifier son appellation ; d'où vient le nom de nylon et à quoi correspond le nombre 11 ?

2.6.6. Quels réactifs permettraient de n'obtenir que le dimère ?

