

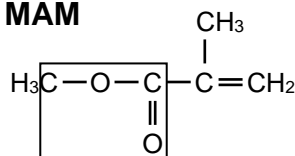
EXERCICE II : LA SYNTHÈSE DU MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE (9 points)

La molécule de méthacrylate de méthyle ou MAM

1.1. Formule semi-développée du MAM :

Groupe caractéristique : ester

Famille chimique : ester



1.2. Des molécules stéréoisomères possèdent la même formule semi-développée mais des arrangements différents dans l'espace.

La molécule de MAM présente des stéréoisomères de conformation, il y a libre rotation de groupes d'atomes autour des liaisons simples.

La molécule de MAM ne présente pas de stéréoisomères de configuration :

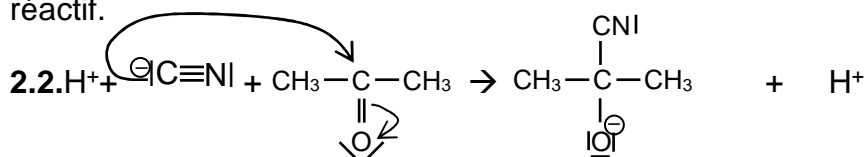
- elle ne contient pas d'atome de carbone asymétrique (portant 4 substituants différents), donc elle ne possède pas d'énantiomères.

- la double liaison C=C ne présente pas d'isomérisation Z/E puisqu'un des atomes de carbone est lié à deux atomes d'hydrogène.

2. Synthèse du MAM par le procédé développé par MGC (Mitsubishi Gas Chemicals)

2.1. La réaction A constitue une réaction d'addition :

Les atomes du cyanure d'hydrogène HCN s'additionnent sur la molécule de propanone. (Ou 2 réactifs donnent un seul produit).

La réaction C est une réaction de **substitution** : le groupe méthyle CH₃ de l'ester se substitue au groupe amino NH₂.La réaction D présente une **élimination** : deux groupes d'atomes (OH et H) sont éliminés du réactif.

Les atomes C, N, O respectent la règle de l'octet, ils sont entourés de quatre doublets.

Les flèches sont orientées du site donneur de doublet vers le site accepteur.

L'atome C porteur d'une charge négative est un site donneur de doublets.

Le carbone central de la propanone porte une charge partielle positive car l'électronégativité de l'atome d'oxygène voisin est supérieure à la sienne. Il constitue un site accepteur de doublets.

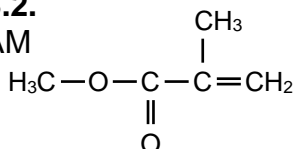
2.3.1. La propanone sera repérable par la présence dans son spectre IR d'un pic caractéristique entre 1650 et 1730 cm⁻¹ (C=O_{cétone}).Les spectres du méthanoate de méthyle et du MAM présenteront un pic entre 1700 et 1740 cm⁻¹ (C=O_{ester}) et un pic entre 1050 et 1450 cm⁻¹ (C_{tet}-O).Seul le spectre du MAM présentera un pic entre 1625 et 1685 cm⁻¹ (C=C).

Il est donc possible de différencier ces trois espèces grâce à la spectroscopie IR.

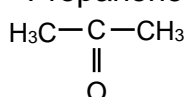
Remarque : Il faut tout de même noter que les pics des C=O_{ester} et C=O_{cétone} risquent d'être difficiles à distinguer. Et que le pic de la liaison C_{tet}-O risque d'être peu visible dans l'empreinte digitale (σ < 1500 cm⁻¹) de la molécule.

2.3.2.

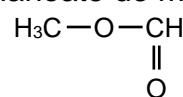
MAM



Propanone



Méthanoate de méthyle



3 ou 4 (*) groupes de protons équivalents

Donc 3 ou 4 signaux

1 groupe de protons équivalents

1 signal

2 groupes

2 signaux

Les spectres de RMN de ces trois molécules seront distinguables en raison de la différence du nombre de signaux.

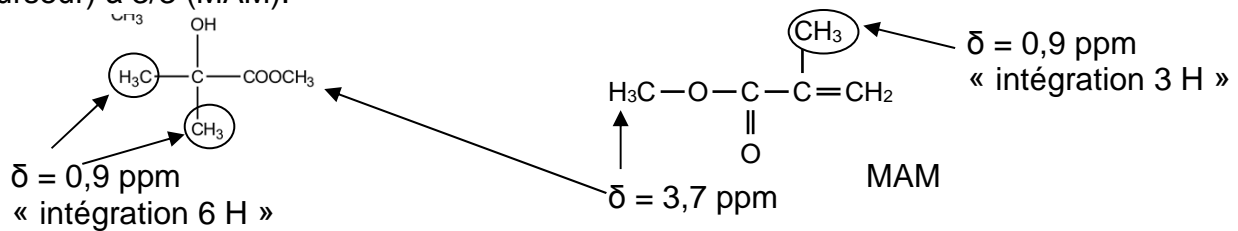
(*)pour le spectre du MAM : les deux protons du =CH₂ ne sont pas équivalents (donc 4 signaux dans le spectre RMN) car il n'y a pas libre-rotation autour de la liaison C=C et que les 2 groupes portés par l'autre C de la double liaison sont différents.

2.3.3. Si on s'intéresse à l'étape D.

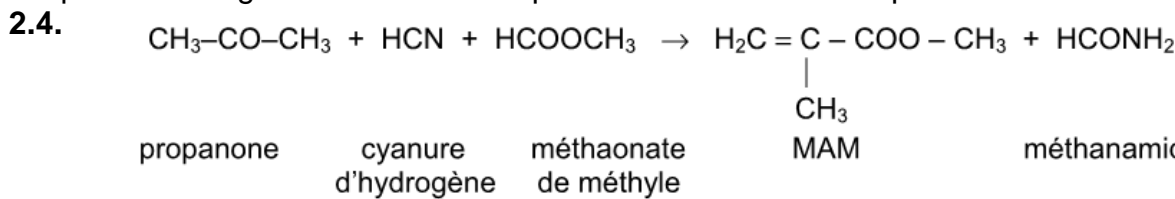
La spectroscopie IR doit permettre de confirmer la formation du MAM grâce à l'apparition dans le spectre d'un pic entre 1625 et 1685 cm^{-1} (C=C).

Spectroscopie de RMN : les spectres du MAM et son précurseur présentent tous les deux des singulets à $\delta = 0,9$ ppm ($\text{CH}_3\text{-C}$) et à $\delta = 3,7$ ppm ($\text{CH}_3\text{-O-CO-R}$).

Mais le rapport des hauteurs (0,9 ppm / 3,7 ppm) de la courbe d'intégration passe de 6/3 (précurseur) à 3/3 (MAM).



On pourra distinguer le MAM de son précurseur et valider l'étape D.



La quantité de matière de MAM contenue dans une tonne s'exprime par $n_{\text{MAM}} = \frac{m_{\text{MAM}}}{M_{\text{MAM}}}$

D'après l'équation de la réaction, il faut consommer 1 mol de propanone pour former 1 mol de MAM, donc $n_{\text{propanone}} = n_{\text{MAM}}$

$$\frac{m_{\text{propanone}}}{M_{\text{propanone}}} = \frac{m_{\text{MAM}}}{M_{\text{MAM}}}$$

$$m_{\text{propanone}} = \frac{m_{\text{MAM}}}{M_{\text{MAM}}} \cdot M_{\text{propanone}} \quad (\text{avec les masses exprimées en g})$$

$$m_{\text{propanone}} = \frac{10^6}{100,0} \times 58,0 = 5,80 \times 10^5 \text{ g} = 5,80 \times 10^2 \text{ kg} = \mathbf{0,580 \text{ t}}$$

$$\text{De la même façon, } m_{\text{HCN}} = \frac{m_{\text{MAM}}}{M_{\text{MAM}}} \cdot M_{\text{HCN}}$$

$$m_{\text{HCN}} = \frac{10^6}{100,0} \times 27,0 = 2,7 \times 10^5 \text{ g} = 2,7 \times 10^2 \text{ kg} = \mathbf{0,270 \text{ t}}$$

$$\text{Et enfin pour le méthanoate de méthyle, } m_{\text{méth}} = \frac{m_{\text{MAM}}}{M_{\text{MAM}}} \cdot M_{\text{Méth}}$$

$$m_{\text{méth}} = \frac{10^6}{100,0} \times 60,0 = 6,00 \times 10^5 \text{ g} = 6,00 \times 10^2 \text{ kg} = \mathbf{0,600 \text{ t}}$$

Vérification non demandée, mais utile au brouillon : conservation de la masse au cours de la réaction. Calculons la masse de méthanamide formée.

Il se forme autant de méthanamide que de MAM $n_{\text{MAM}} = n_{\text{amide}}$

$$\frac{m_{\text{MAM}}}{M_{\text{MAM}}} = \frac{m_{\text{amide}}}{M_{\text{amide}}} \quad \text{donc } m_{\text{amide}} = \frac{m_{\text{MAM}}}{M_{\text{MAM}}} \cdot M_{\text{amide}}$$

$$m_{\text{amide}} = \frac{10^6}{100,0} \times 45,0 = 4,50 \times 10^5 \text{ g} = 4,50 \times 10^2 \text{ kg} = \mathbf{0,450 \text{ t}}$$

On vérifie que $\Sigma m_{\text{réactifs}} = \Sigma m_{\text{produits}}$

$$m_{\text{propanone}} + m_{\text{HCN}} + m_{\text{méth}} = 0,580 + 0,270 + 0,600 = 1,450 \text{ t}$$

$$m_{\text{amide}} + m_{\text{MAM}} = 1,000 + 0,450 = 1,450 \text{ t}$$

L'égalité est vérifiée, nos calculs semblent corrects.

3. Synthèse du MAM et respect de l'environnement

3.1. L'économie d'atomes est définie par $E_A = \frac{a \times M(\text{produit recherché})}{\sum b_i \times M_i(\text{réactif})}$.

Dans le cas du procédé isobutène, $\text{H}_2\text{C} = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \frac{3}{2} \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{C} = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOCH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$\text{on a } E_A = \frac{1 \times M_{\text{MAM}}}{1 \times M_{\text{isobutène}} + \frac{3}{2} \times M_{\text{O}_2} + 1 \times M_{\text{méthanol}}}$$

$$E_A = \frac{1 \times 100,0}{1 \times 56,0 + \frac{3}{2} \times 32,0 + 1 \times 32,0} = 0,735$$

Cette valeur est **la plus proche de 1** parmi les trois procédés. Le procédé isobutène est le plus efficace en économie d'atomes et génère moins de déchets.

3.2. Au regard de la prévention et de l'économie d'atomes :

Le procédé isobutène est à privilégier comme le montre la réponse précédente.

On peut ajouter que le procédé MGC produit du méthanimide qui est valorisé en HCN, tandis que le procédé ACH produit du NH_4HSO_4 qui est difficile à valoriser.

Concernant l'environnement et la nocivité des substances :

- Les procédés ACH et MGC utilisent du cyanure d'hydrogène indiqué comme étant toxique dans le doc. 4 ;
- Le procédé ACH utilise de l'acide sulfurique H_2SO_4 (corrosif) ;
- Les procédés isobutène et ACH nécessitent du méthanol (nous n'avons pas d'information à propos de sa toxicité) ;
- Le procédé isobutène consomme du dioxygène (gaz qui facilite les combustions), et produit de l'eau.

Au regard de ces informations, le procédé ACH semble le plus polluant, tandis que le procédé isobutène semble le moins polluant.

Pour respecter les principes de la chimie verte, étudions enfin les besoins énergétiques :

- Le procédé MGC comporte des étapes nécessitant une température de à 500°C ;
- Pas d'informations sur le procédé ACH ;
- Le procédé isobutène fait mention de températures comprises entre 280°C et 365°C .

Pour conclure malgré le manque de quelques informations, le procédé isobutène semble à privilégier du point de vue du respect des principes de la chimie verte.