

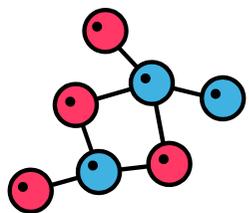
# Introduction

---

## Rappels de chimie organique et introduction à la chimie des polymères

Ingénieurs matériaux 2<sup>ème</sup> année

Th. Meyer



# Contenu

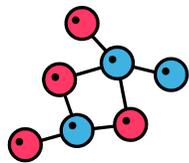
---

## Rappels de chimie organique

1. Structure
2. Liaison
3. Réaction

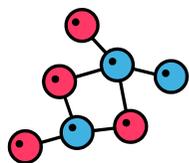
## Introduction à la chimie des polymères

4. Introduction
5. Polycondensation
6. Polymérisation radicalaire
7. Copolymérisation radicalaire
8. Polymérisation radicalaire de diènes
9. Polymérisations ioniques
10. Polymérisation stéréosélectives
11. Procédés des polymérisation
12. Aspects de dégradation des polymères
13. Aspects du recyclage



---

# Chapitre 1: Structure des molécules organiques

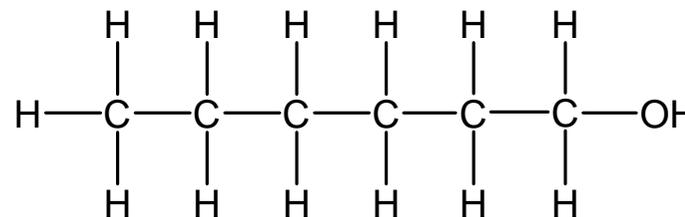


# Les différents types de formules

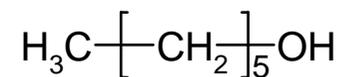
Il existe différents types de formules, exemple: hexan-1-ol

- Les formules brutes  $C_6H_{14}O$

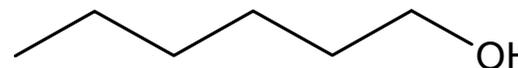
- Les formules développées planes

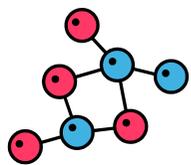


- Les formules semi développées planes

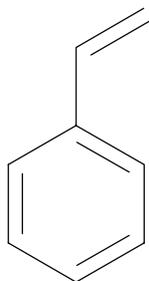
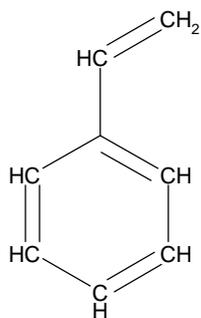


- Les formules simplifiées planes

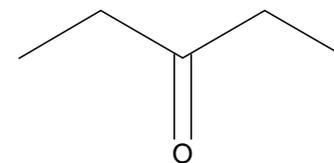
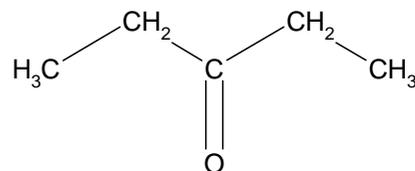




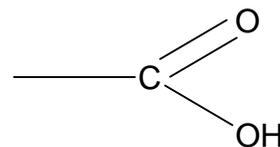
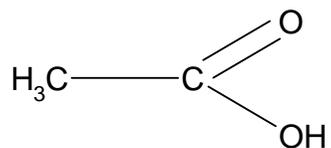
# Représentation simplifiée des formules



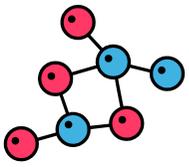
Vinyl-benzène, Styrène



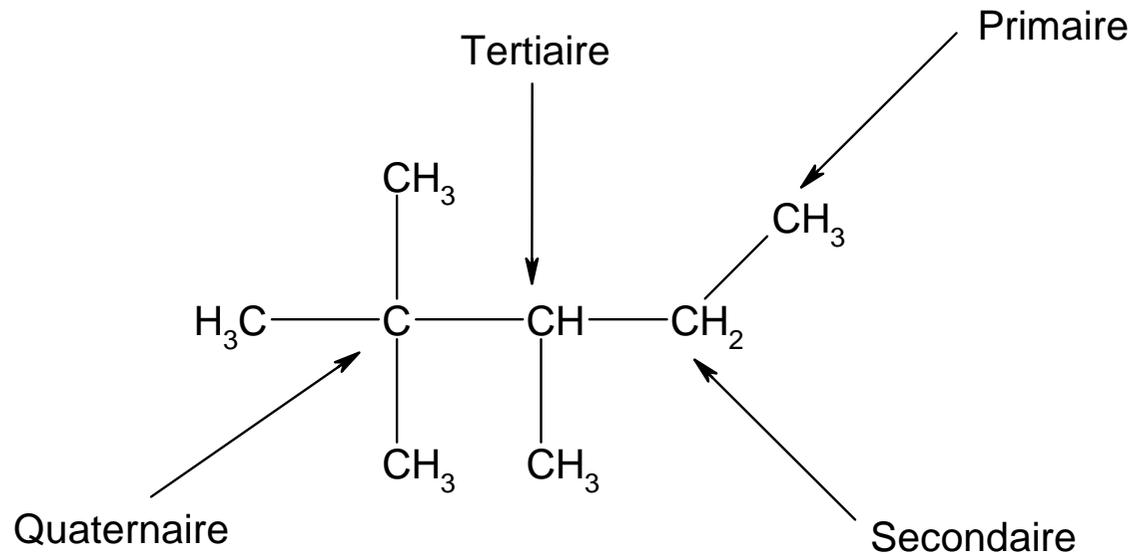
Pentan-3-one



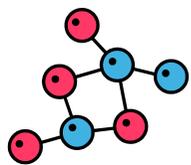
Acide éthanoïque, acide acétique



# Nomenclature du carbone

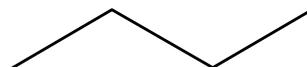
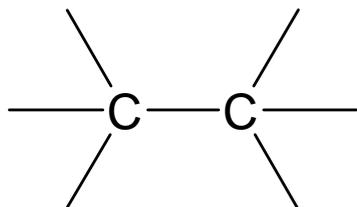


2,2,3-triméthylpentane



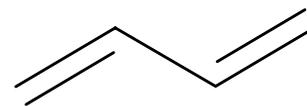
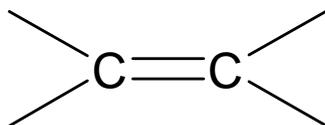
# Groupes fonctionnels 1: hydrocarbures

Alcanes



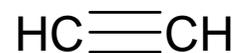
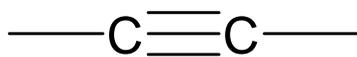
Butane

Alcènes



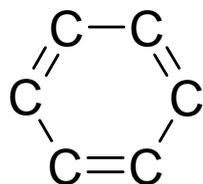
1,3-butadiène

Alcynes

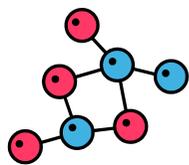


Ethyne

Arènes

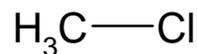
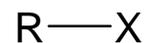


1,3,5-cyclohexatriène  
Benzène



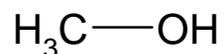
# Groupes fonctionnels 2: fonctions monovalentes

Halogénés



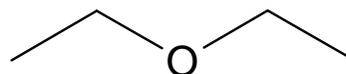
Chlorométhane

Alcools



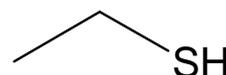
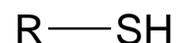
Méthanol

Ether-oxydes



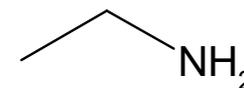
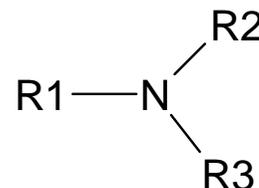
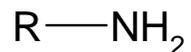
Ethoxyéthane

Thiols



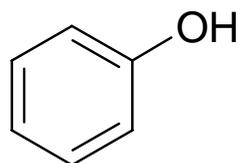
Ethanthiol

Amines

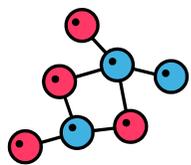


Ethanamine

Phénols



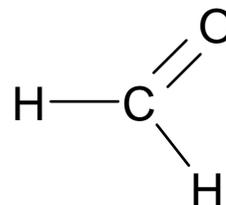
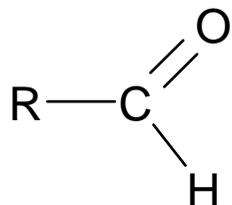
Phénols



# Groupes fonctionnels 3: fonctions bivalentes

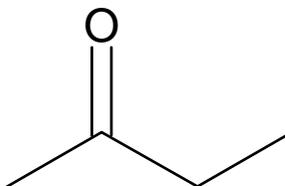
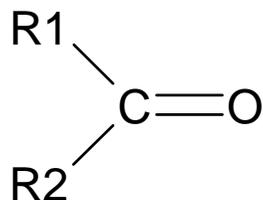
---

Aldéhydes

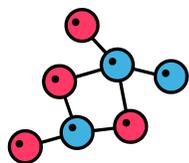


Méthanal  
(formaldéhyde)

Cétones

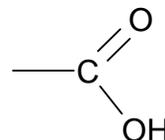
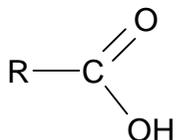


Butan-2-one



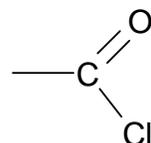
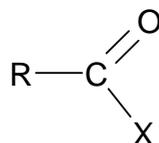
# Groupes fonctionnels 4: fonctions trivalentes

Acides carboxyliques



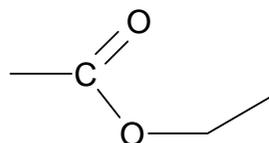
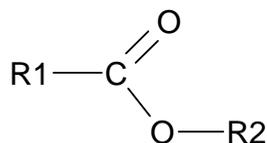
Acide éthanoïque

Halogénures d'acide



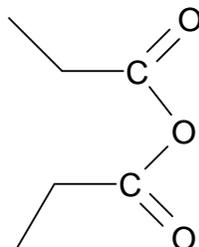
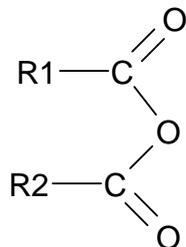
Chlorure d'éthanoyle

Esters



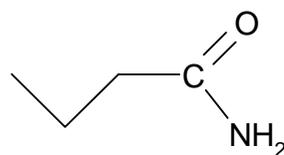
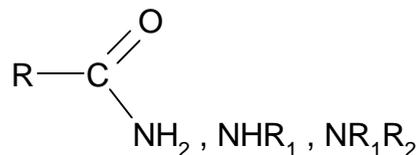
Ethanoate d'éthyle

Anhydrides



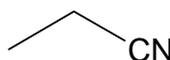
Anhydride propanoïque

Amides

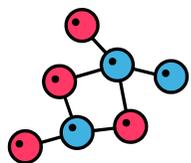


Butanamide

Nitrile

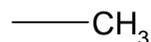


Propanenitrile

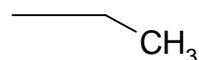


# Groupes radicaux: alkyles et aryles

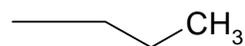
Méthyl



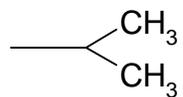
Ethyl



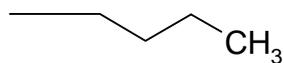
Propyl  
(n-propyl)



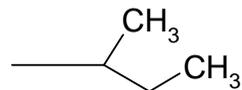
1-Méthyléthyl  
(Isopropyl)



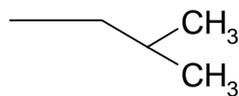
Butyl  
(n-butyl)



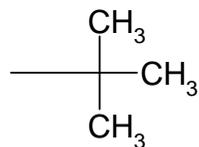
1-Méthylpropyl  
(s-butyl)



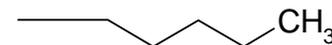
2-Méthylpropyl  
(i-butyl)



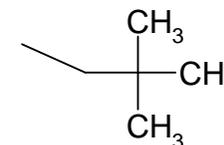
1,1-Diéthyléthyl  
(t-butyl)



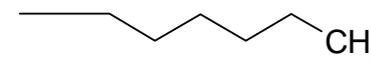
Pentyl



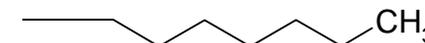
2,2-Diméthylpropyl  
(Néopentyl)



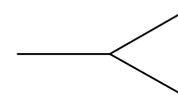
Héxyl



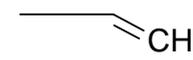
Heptyl



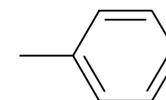
Cyclopropyl



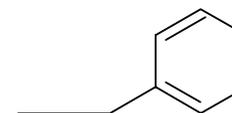
Vinyl

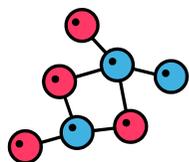


Phényl



Benzyl



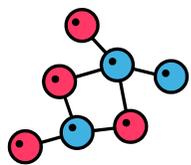


# Règles simples de nomenclature (1)

## Alcanes

Les alcanes sont des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène de formule générale  $C_nH_{2n+2}$  (hydrocarbures saturés). Ces molécules peuvent être sous forme linéaire ou ramifiée. Les alcanes sont aisément reconnaissables par le suffixe **-ane** contenu dans leur nom. (ex. méthane, éthane, ..). Les règles de base sont :

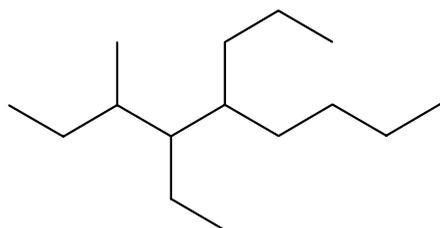
- 1) Rechercher et nommer la plus longue chaîne dans la molécule. Si deux chaînes sont équivalentes, on choisit celle qui a le plus de substituants.
- 2) Nommer tous les groupes attachés à cette plus longue chaîne en tant que substituant alkyle (si la chaîne alkyle est ramifiée, les mêmes règles s'appliquent : on recherche d'abord la plus longue chaîne de substituant, puis on nomme tous les substituants de celle-ci).
- 3) Numéroté les atomes de carbone de la plus longue chaîne en commençant par l'extrémité la plus proche du substituant. Si les deux substituants sont à égale distance des deux extrémités de la chaîne, on se base sur l'ordre alphabétique pour décider du sens de numérotage. En présence de trois substituants, on numérote la chaîne dans le sens qui fournit le chiffre le plus petit au niveau de la première différence entre les deux modes de numérotage possibles.
- 4) Arranger par ordre alphabétique les substituants alkyles qui sont précédés d'un chiffre indiquant le numéro de l'atome (point 3) de la chaîne principale auquel ils se rapportent. On indique en dernier lieu le nom de la chaîne principale. Lorsqu'une molécule contient un substituant en plusieurs exemplaires, on fait précéder son nom d'un préfixe indiquant la multiplicité du groupe tel que : di-, tri-, tétra-, penta-, ...



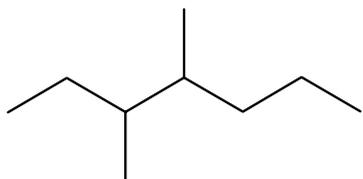
# Règles simples de nomenclature (2)

---

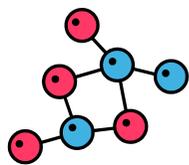
## Alcanes: exemples



4-Ethyl-3-Méthyl-5-Propylnonane



3,4-Diméthylheptane

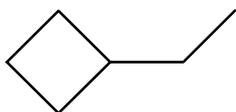


# Règles simples de nomenclature (3)

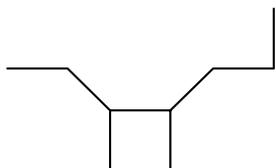
## Cycloalcanes (monocycliques)

La formule générale est identique à celle de alcènes  $C_nH_{2n}$ .

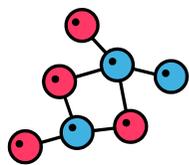
Il suffit de faire précéder le nom de l'alcane correspondant du préfixe **cyclo**. La numérotation des atomes de carbone d'un cycle n'est nécessaire que si plusieurs substituants sont fixés sur le cycle. Dans ce cas, il faut veiller à obtenir une séquence de numérotage la plus courte possible et suivre l'ordre alphabétique pour nommer les substituants.



Ethylcyclobutane



1-Ethyl-2-Propylcyclobutane

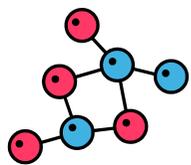


# Règles simples de nomenclature (4)

## Alcènes

La liaison double carbone-carbone est le groupe fonctionnel caractéristique des alcènes. La formule générale est  $C_nH_{2n}$ . On trouve les alcènes également désignés sous le nom générique d'oléfines. Pour les nommer, il faut remplacer le suffixe -ane de l'alcane correspondant par le suffixe **-ène**. Les règles de base sont :

- 1) Rechercher et nommer la plus longue chaîne qui contient le groupe fonctionnel, c'est-à-dire dans le cas présent, les deux atomes de carbone impliqués dans la double liaison. La molécule peut contenir de plus longues chaînes carbonées d'alcane, mais celle-ci sont ignorées.
- 2) Nommer tous les groupes attachés à cette plus longue chaîne en tant que substituant alkyle.
- 3) Indiquer à l'aide d'un nombre, la localisation de la double liaison dans la chaîne principale en commençant le numérotage par l'extrémité la plus proche de la double liaison.
- 4) Ensuite arranger par ordre alphabétique les substituants alkyles qui sont précédés d'un chiffre indiquant le numéro de l'atome de la chaîne principale auquel ils se rapportent. On indique en dernier lieu le nom de la chaîne principale. Lorsqu'une molécule contient une double liaison en plusieurs exemplaires, on fait précéder le suffixe -ène de la multiplicité du groupe tel que : di-, tri-, tétra-, penta-, ...



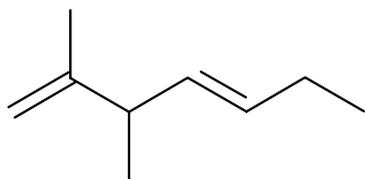
# Règles simples de nomenclature (5)

---

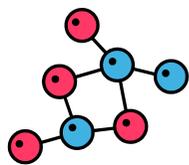
## Alcènes: exemples



2-Hexène



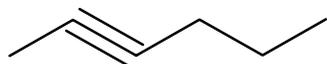
2,3-Diméthyl-Hepta-1,4-diène



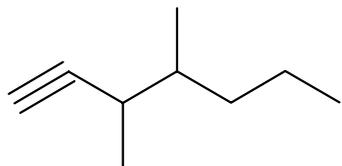
# Règles simples de nomenclature (6)

## Alcynes

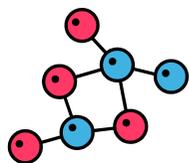
La liaison triple carbone-carbone est le groupe fonctionnel caractéristique des alcynes. La formule générale est  $C_nH_{2n-2}$ . Pour les nommer, il faut remplacer le suffixe -ane de l'alcane correspondant par le suffixe **-yne**.



2-Hexyne



3,4-Diméthyl-1-Heptyne

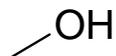


# Règles simples de nomenclature (7)

## Alcools et thiols

Les alcools sont des alcanols (R-OH) dans la nomenclature IUPAC. La chaîne contenant le groupe fonctionnel, donne à l'alcool son nom. Les substituants alkyles ou halogéno sont ajoutés sous forme de préfixe. Dans la nomenclature systématique, les alcools sont désignés par le nom de l'hydrocarbure portant la fonction en y ajoutant le suffixe **-ol**. Les règles de base sont :

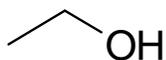
- 1) Rechercher et nommer la plus longue chaîne qui contient le groupe fonctionnel, c'est-à-dire dans le cas présent, la fonction alcool. On numérote chaque atome de carbone en commençant par l'extrémité la plus proche du groupe OH.
- 2) Les noms des autres substituants qui sont fixés sur la chaîne sont ajoutés au substrat alcool en tant que préfixes.



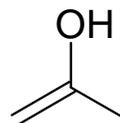
Méthanol



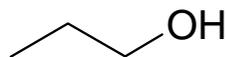
Ethane-1,2-diol



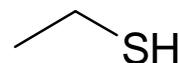
Ethanol



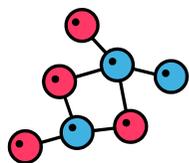
Propène-2-ol



Propane-1-ol



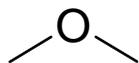
Ethanethiol



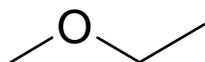
# Règles simples de nomenclature (8)

## Ethers et sulfures

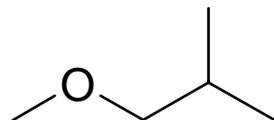
Les éthers et les alcools ont les mêmes formules brutes. Les éthers sont considérés dans la nomenclature IUPAC comme des alcoxyalcane ( $R'-O-R$ ). Le groupe R correspondant à l'alcane est celui qui a la chaîne carbonée la plus longue ou qui porte une fonction ou une insaturation. Le groupe  $R'-O$  est considéré comme substituant. Le suffixe **-oxy** est ajouté au substituant..



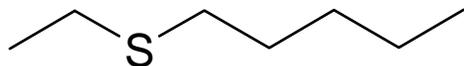
Méthoxyméthane



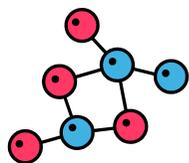
Méthoxyéthane



Méthoxy-2-Méthylpropane



Ethylthiopentane

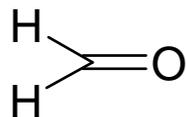


# Règles simples de nomenclature (9)

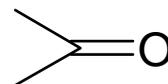
## Aldéhydes et cétones

Les aldéhydes et cétones contiennent le groupe carbonyle ( $>C=O$ ). Lorsque celui-ci est porteur d'un hydrogène, la molécule devient un aldéhyde.

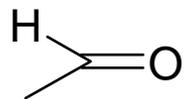
La nomenclature des aldéhydes et des cétones se fait en considérant ces dérivés comme des hydrocarbures. On ajoute le suffixe **-al** pour l'aldéhyde ou **-one** pour la cétone. Dans ce cas on indique la position de la fonction carbonyle par un indice numérique.



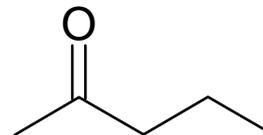
Méthanal  
(Formaldéhyde)



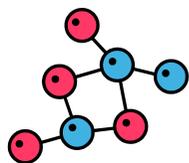
Propanone  
(Acétone)



Ethanal  
(Acétaldéhyde)



Pentan-2-one  
(Méthylpropylcétone)

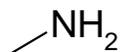


# Règles simples de nomenclature (10)

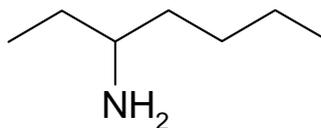
## Amines

Les amines sont des dérivés de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) dont on a remplacé un certain nombre d'hydrogènes par des groupes carbonés. Les amines peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires selon le nombre de remplacements.

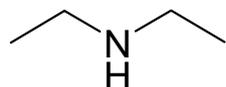
La nomenclature des amines se fait en ajoutant la terminaison **amine** au nom de la chaîne hydrocarbonée. Les amines secondaires et tertiaires sont considérées comme des dérivés des amines primaires N-substituées.



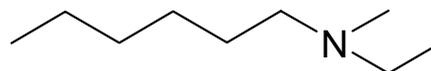
Méthanamine



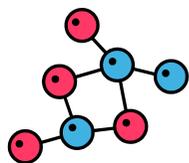
Heptane-3-amine



Diéthylamine



N-Ethyl-N-méthylhexanamine

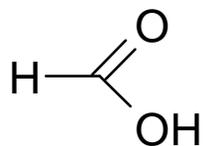


# Règles simples de nomenclature (11)

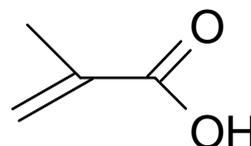
## Acides carboxyliques

Les acides carboxyliques s'obtiennent en remplaçant les groupe méthyle d'un hydrocarbure par le groupement fonctionnel carboxyle (-COOH). La nomenclature des acides non cycliques est réalisée en faisant suivre le mot acide du nom de l'alcane suivi du suffixe **-oïque**. Les règles de base sont :

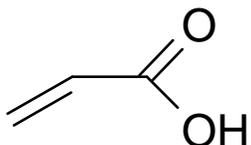
- 1) Rechercher et nommer la plus longue chaîne qui contient le groupe fonctionnel, c'est-à-dire dans le cas présent, la fonction carboxyle. Le numéro 1 est donné au carbone du groupe carboxylique, qui est prioritaire vis-à-vis des autres groupes fonctionnels.
- 2) Les noms des autres substituants qui sont fixés sur la chaîne sont ajoutés en tant que préfixes.



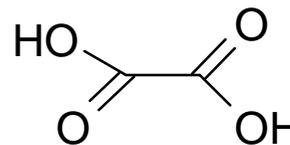
Acide méthanoïque  
(acide formique)



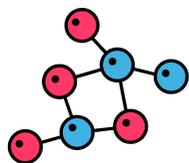
Acide 2-Méthylpropénoïque  
(acide méthacrylique)



Acide propénoïque  
(acide acrylique)



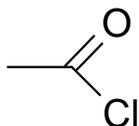
Acide Ethanedioïque  
(acide oxalique)



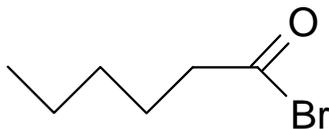
# Règles simples de nomenclature (12)

## Halogénures d'acyles

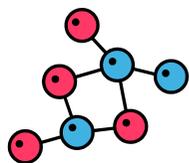
On nomme acyle (R-CO-), un acide qui a perdu sa fonction hydroxyle. Les halogénures d'acyle, connu également sous le nom d'halogénure d'acide, sont obtenus en remplaçant les groupe hydroxyle des acides par un halogène. La nomenclature des halogénures d'acyles est réalisée en faisant suivre le nom de l'halogénure par celui du groupe acyle correspondant à l'acide. Le suffixe **-oïque** est remplacé par le suffixe **-oyle**



Chlorure d'éthanoyle  
(Chlorure d'acétyle)



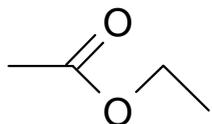
Bromure d'héxanoyle



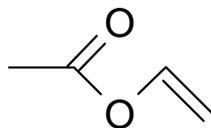
# Règles simples de nomenclature (13)

## Esters

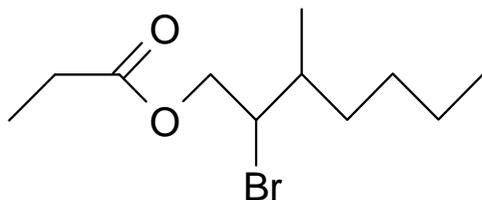
Les esters carboxyliques sont généralement formés par condensation d'un acide carboxylique et d'un alcool. La nomenclature des esters s'obtient en remplaçant la terminaison -oïque de l'acide par **-ate** en faisant suivre cette dénomination par le nom du groupe alkyle ou aryle.



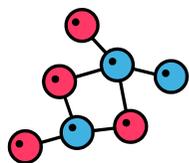
Ethanoate d'éthyle  
(Acétate d'éthyle)



Ethanoate d'éthényle  
(Acétate de vinyle)



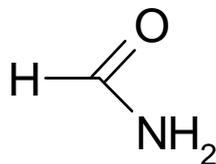
Propanoate de 2-bromo-3-méthylheptane



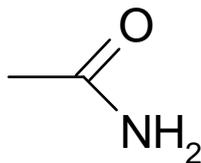
# Règles simples de nomenclature (14)

## Amides

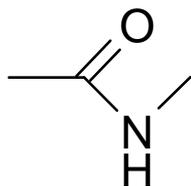
On peut considérer les amides comme des produits de substitution de l'ammoniac par des groupes acyle. De manière analogue aux amines, on distingue les amides primaires, secondaires ou tertiaires. La fonction hydroxyle de l'acide est remplacée par une fonction amine. La nomenclature est réalisée en remplaçant la terminaison -oïque par **-amide** et carboxylique par **carboxamide**. Le nom acide disparaît.



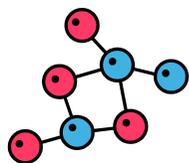
Méthanamide  
(Formamide)



Ethanamide  
(Acétamide)



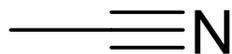
N-Méthyl-éthanamide  
(N-Méthyl-acétamide)



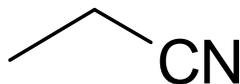
# Règles simples de nomenclature (15)

## Nitriles

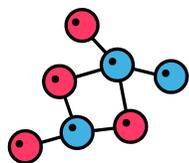
Les composés porteurs de la fonction  $\text{-CN}$ , sont appelés nitriles. Leur nomenclature est réalisée en faisant suivre le nom de l'hydrocarbure correspondant du suffixe **-nitrile**.



Ethanenitrile  
(Acétonitrile)



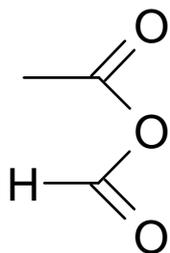
Propanenitrile  
(Propionitrile)



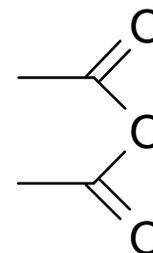
# Règles simples de nomenclature (16)

## Anhydrides

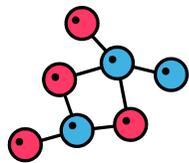
Les anhydrides d'acide sont formés par condensation de deux molécules d'acides. Leur nomenclature est très simple, il suffit de remplacer le mot acide par anhydride et de conserver le reste de nomenclature de l'acide de base. Dans le cas d'anhydrides mixtes, on place le nom des deux acides par ordre alphabétique



Anhydride éthanoïque  
(anhydride acétique)



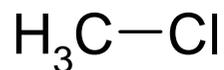
Anhydride éthanoïque-méthanoïque



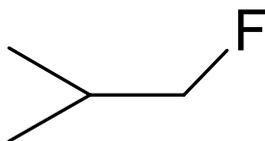
# Règles simples de nomenclature (17)

## Dérivés halogénés

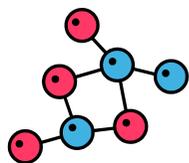
La nomenclature des dérivés halogénés obéit aux mêmes règles que celle pour les hydrocarbures. L'halogéné est considéré de la même manière qu'un substituant alkyle. Leur nomenclature est réalisée en faisant précéder le nom de l'hydrocarbure du préfixe fluoro-, chloro-, ...



Chlorométhane



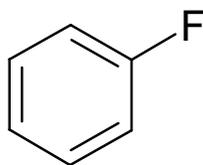
1-Fluoro-2-méthylpropane



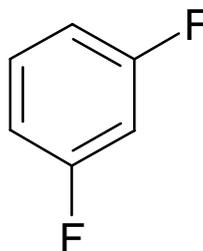
# Règles simples de nomenclature (18)

## Composés aromatiques

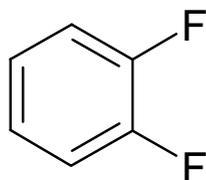
Les composés aromatiques sont souvent des dérivés du benzène. On applique le nom générique d'arènes à ces composés. Leur nomenclature suit les règles usuelles. Lorsque la molécule porte plusieurs fonctions on utilise la dénomination **ortho (o-), méta (m-) ou para (p-)** pour indiquer la position des substituants.



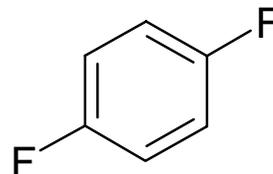
Fluorobenzène



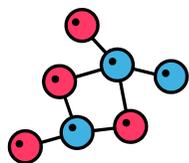
m-Difluorobenzène  
(1,3- Difluorobenzène)



o-Difluorobenzène  
(1,2- Difluorobenzène)



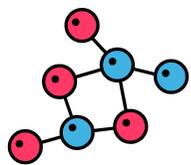
p-Difluorobenzène  
(1,4- Difluorobenzène)



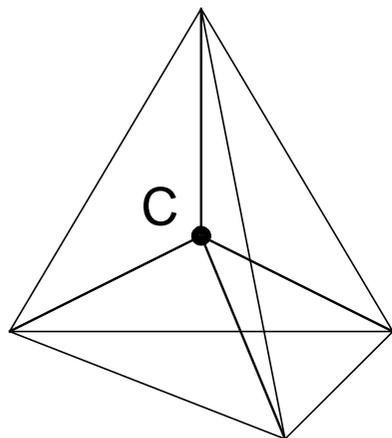
# Règles simples de nomenclature (19)

## Groupements principaux classés par ordre de priorité décroissante

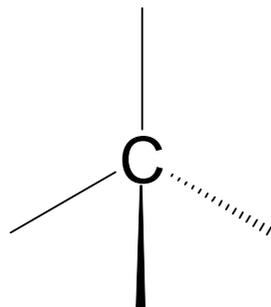
1	Radicaux
2	Acides
3	Anhydrides
4	Esters
5	Halogénures d'acides
6	Amides
7	Nitriles
8	Aldéhydes
9	Cétones
10	Alcools et phénols, puis thiols
11	Amines
12	Ethers, puis sulfures
13	Peroxydes



# Stéréochimie 1: Carbone tétraédrique

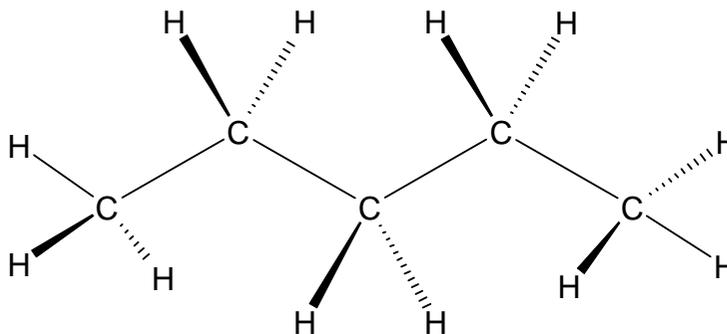


$$\alpha = 109^\circ 28'$$

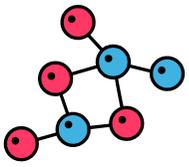


- Dans le plan
- En avant du plan
- ⋯ En arrière du plan

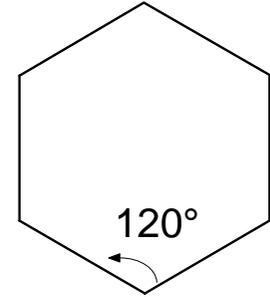
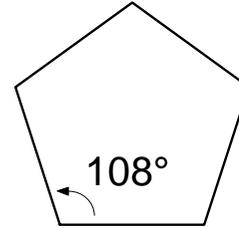
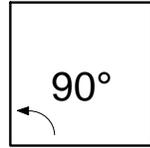
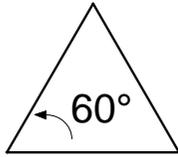
Représentation schématique



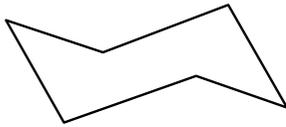
n-pentane



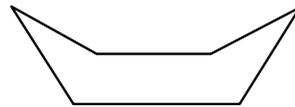
# Stéréochimie 2: Les cycles



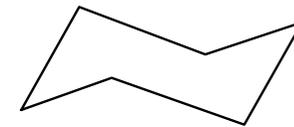
$\alpha > 109^{\circ} 28'$



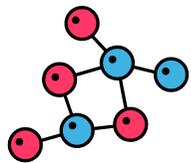
Chaise



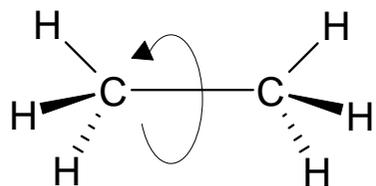
Bateau



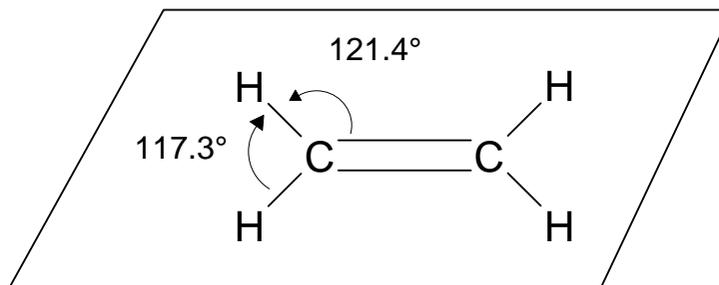
Chaise



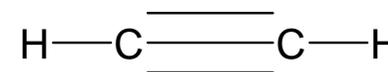
# Stéréochimie 3: Les liaisons multiples



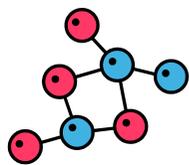
Ethane  
(tridimensionnel)



Ethène, éthylène  
(plan)

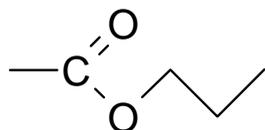
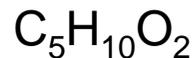


Ethyne, acétylène  
(linéaire)

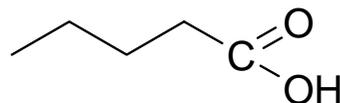


# Isoméries planes 1: isométrie de constitution

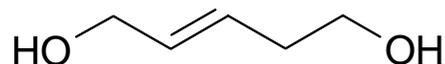
Formule brute identique, formules développées différentes



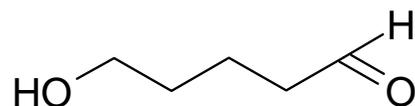
Ethanoate de propyle



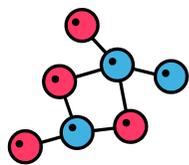
Acide pentanoïque



1,5-Dihydroxy-2-pentène



5-hydroxy-1-pentanal

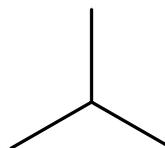


## Isoméries planes 2: isométrie de position

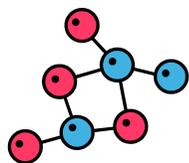
Groupes fonctionnels identiques, positions différentes



Butane

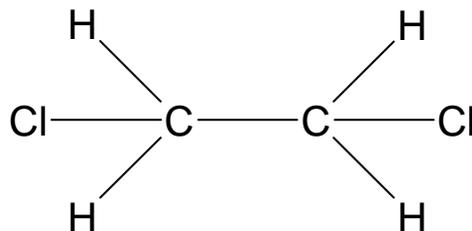


Méthyl-propane

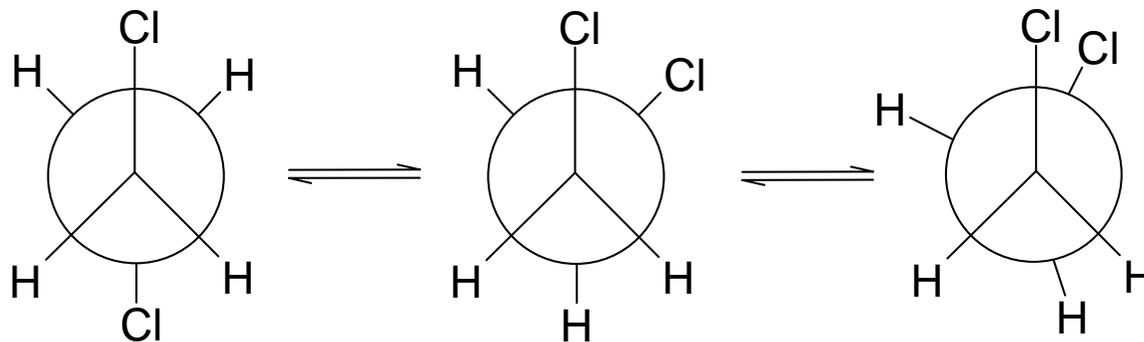


# Stéréoisoméries 1: conformères

Passage d'une forme à l'autre par rotation autour de la liaison simple



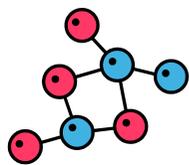
Projection de **Newman** du 1,2-Dichloroéthane



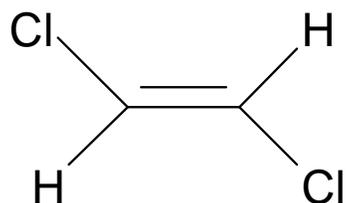
Anti

Gauche

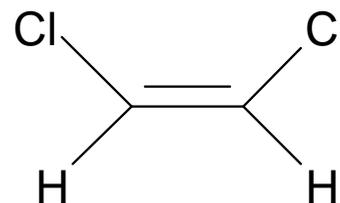
Eclipsée



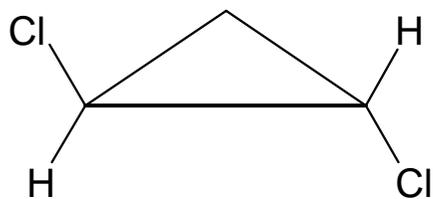
## Stéréoisoméries 2: isomérisie -cis et -trans



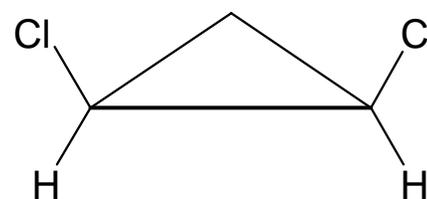
*trans*-1,2-Dichloroéthène



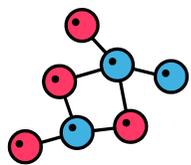
*cis*-1,2-Dichloroéthène



*trans*-Dichlorocyclopropane



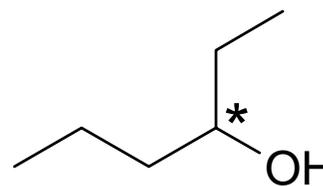
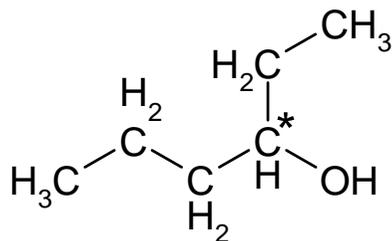
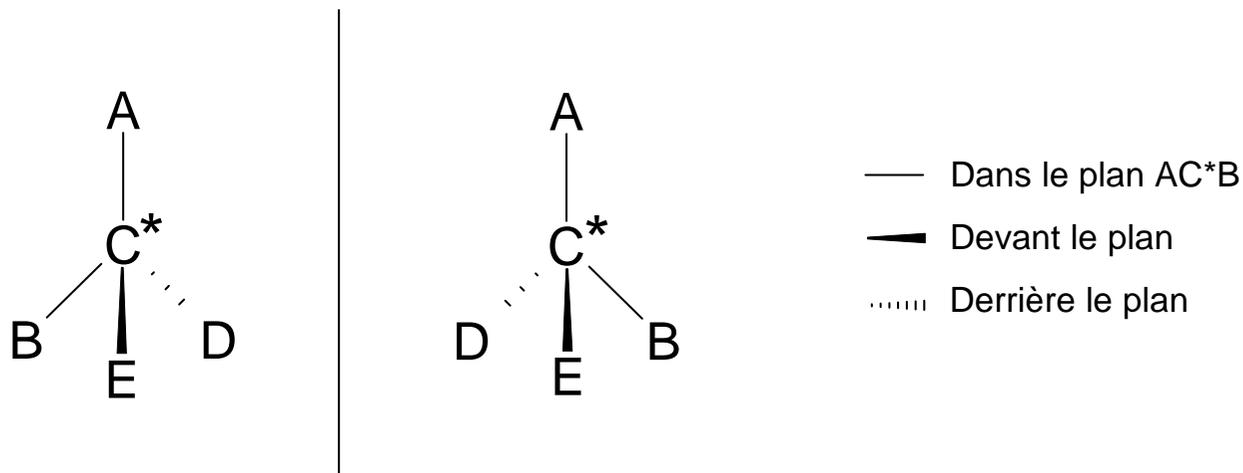
*cis*-Dichlorocyclopropane



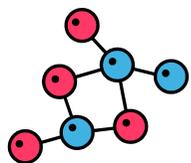
# Stéréoisoméries 3: énantiométrie

Images miroir l'une de l'autre

Carbone  
asymétrique



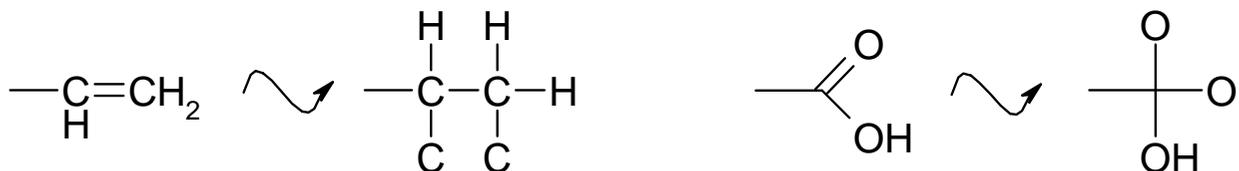
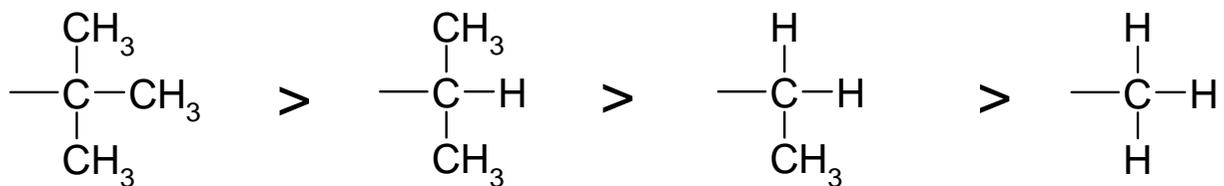
Héxan-3-ol

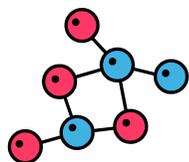


# Stéréoisoméries 4: système R/S (I)

## Carbone asymétrique: système de Cahn, Ingold et Prelog

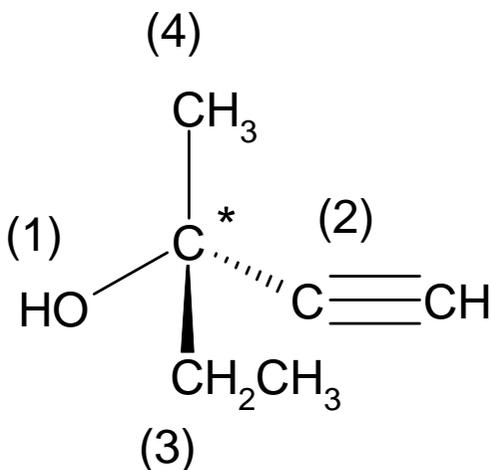
1<sup>ère</sup> étape: Classement des substituants liés au carbone asymétrique



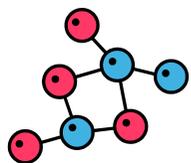


## Stéréoisoméries 5: système R/S (II)

2<sup>ème</sup> étape: Numérotation et placement

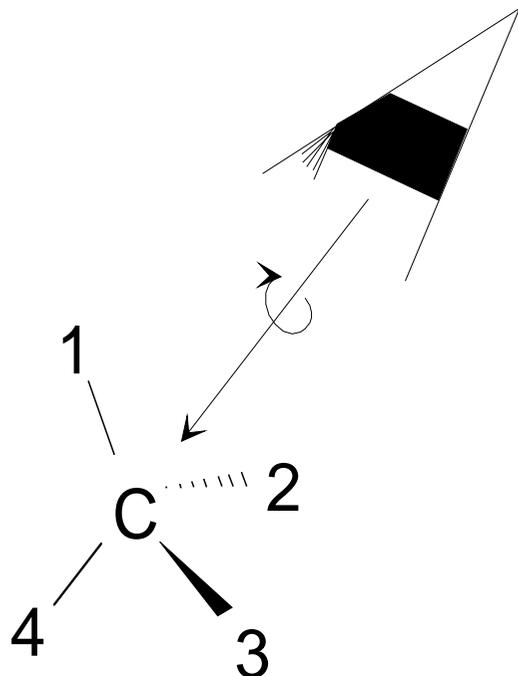


On numérote de 1 à 4 selon l'ordre de priorité décroissante.  
Le substituant n°4 étant le « plus léger ».  
On place la molécule avec le n°4 en haut de la feuille.

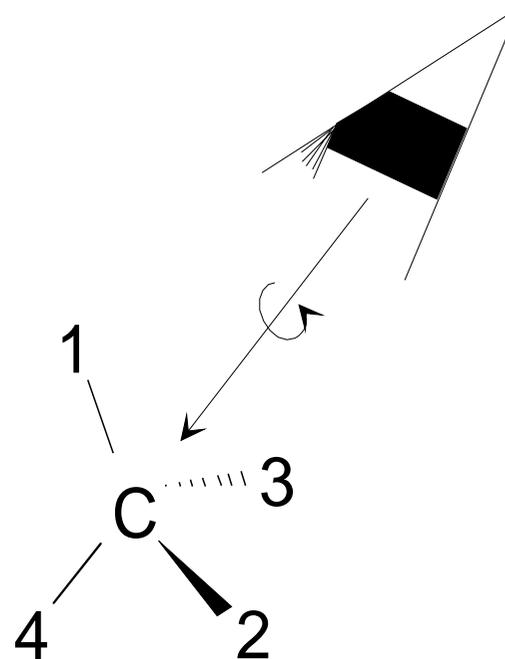


# Stéréoisoméries 6: système R/S (III)

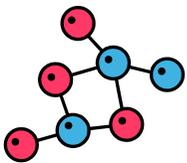
3<sup>ème</sup> étape: Détermination de la configuration



1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3 dans le sens  
des aiguilles d'une montre  
configuration R

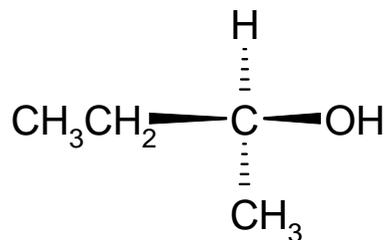


1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3 dans le sens inverse  
des aiguilles d'une montre  
configuration S

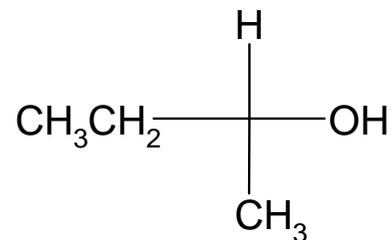


# Stéréoisoméris 7: système R/S (IV)

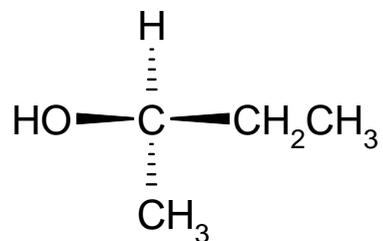
## Projection de Fischer



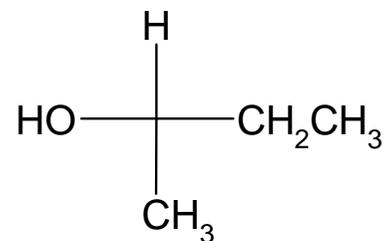
S-Butan-2-ol



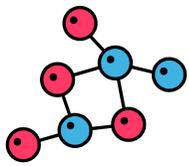
Projection de Fischer



R-Butan-2-ol

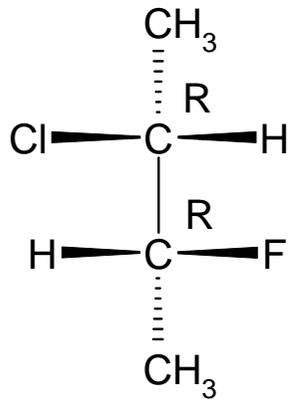


Projection de Fischer

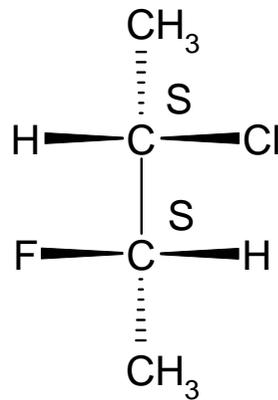


# Stéréoisoméries 8: diastéréoisomères

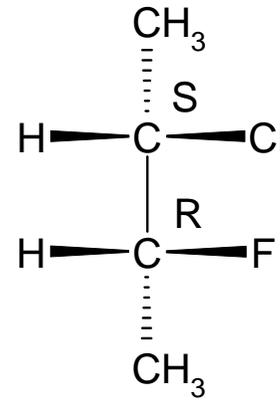
## 2-Chloro-3-Fluorobutane



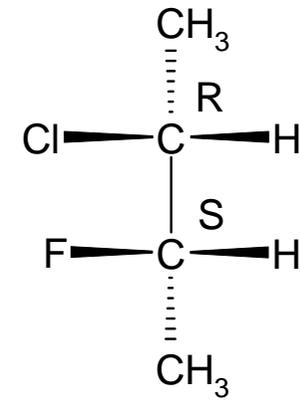
A



B



C



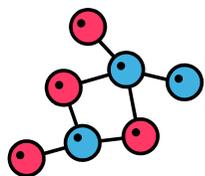
D

Couple A-B et C-D : **énantiomères** (image miroir)

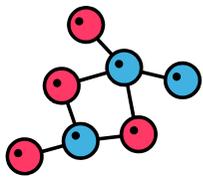
- ne diffèrent que par des propriétés chirales

Couples A-C-D, B-C-D, C-A-B, D-A-B: **diastéréoisomères**

- diffèrent par des propriétés chimiques et physiques



# Chapitre 2: La liaison en chimie organique



# Les nombres quantiques: modèle de l'hydrogène

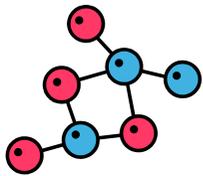
n	l	Orbitale	m	s	Nombre de combinaisons
1	0	1s	0	+1/2 , -1/2	2
2	0	2s	0	+1/2 , -1/2	2
2	1	2p	-1 , 0 , +1	+1/2 , -1/2	6
3	0	3s	0	+1/2 , -1/2	2
3	1	3p	-1 , 0 , +1	+1/2 , -1/2	6
3	2	3d	-2 , -1 , 0 , +1 , +2	+1/2 , -1/2	10
4	0	4s	0	+1/2 , -1/2	2
4	1	4p	-1 , 0 , +1	+1/2 , -1/2	6
4	2	4d	-2 , -1 , 0 , +1 , +2	+1/2 , -1/2	10
4	3	4f	-3 , -2 , -1 , 0 , +1 , +2 , +3	+1/2 , -1/2	14

n: nombre quantique principal

l: nb quantique du moment angulaire

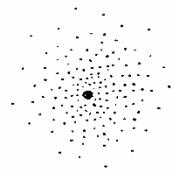
m: nb quantique magnétique

s: nb quantique de spin

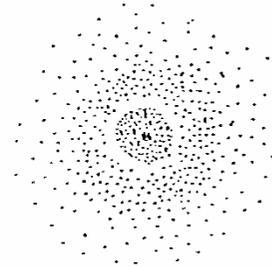


# Les orbitales atomiques 1: orbitales s

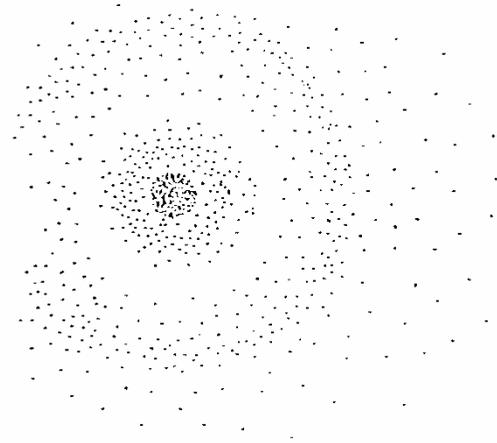
---



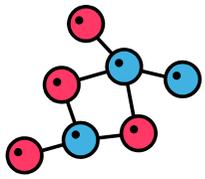
1s (n=1)



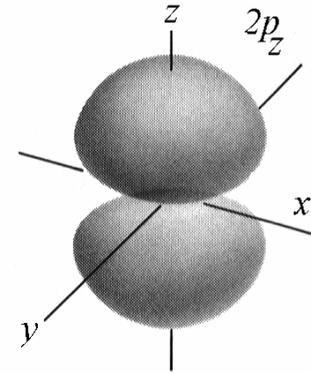
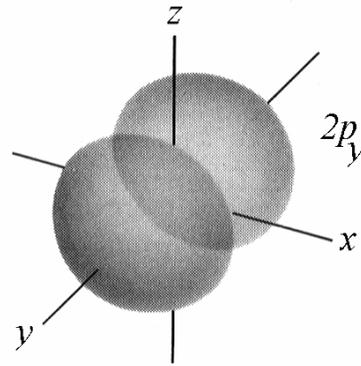
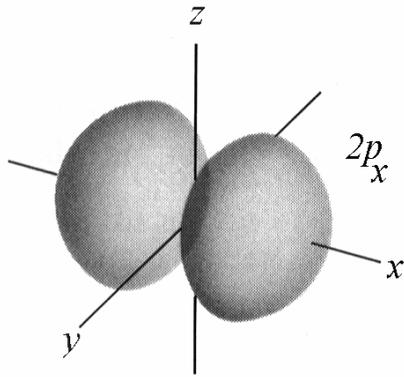
2s (n=2)

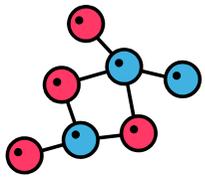


3s (n=3)

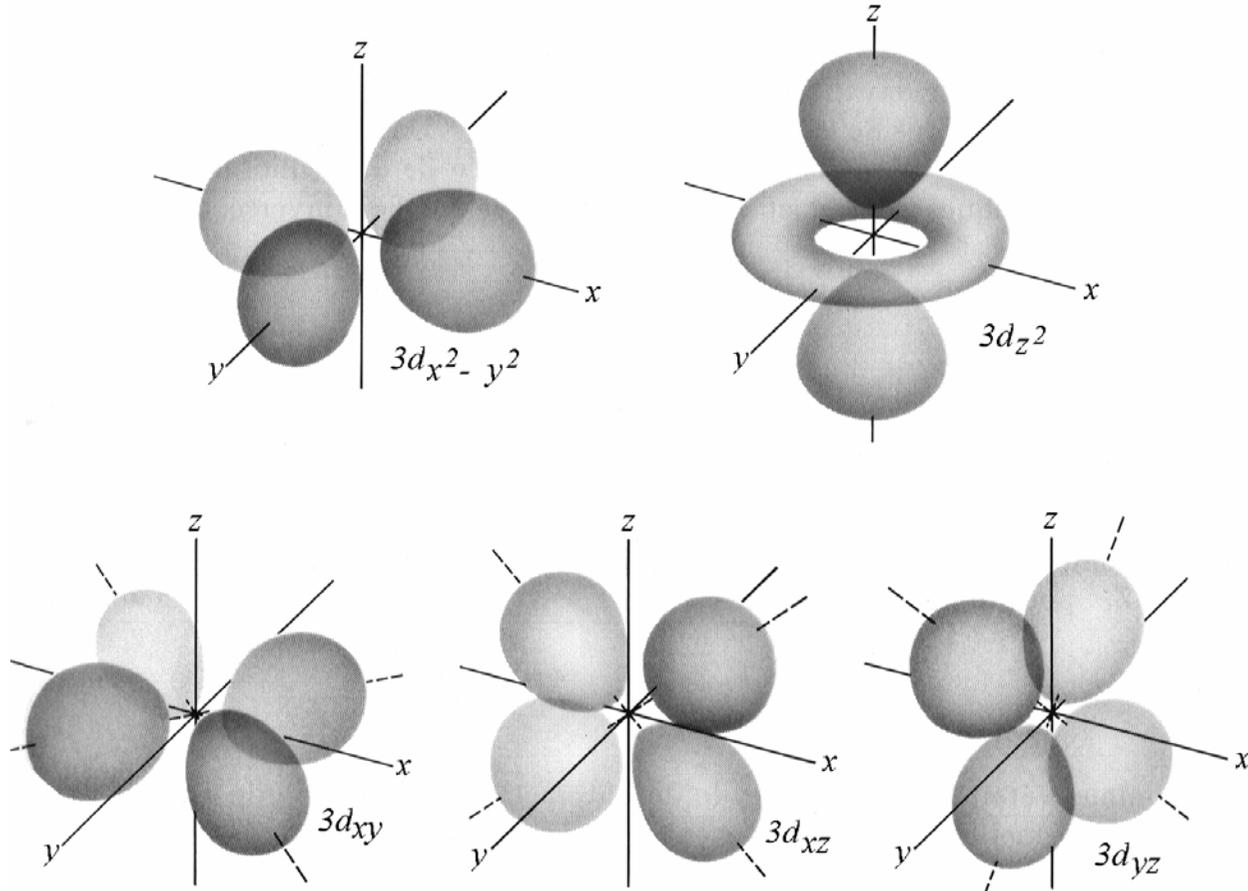


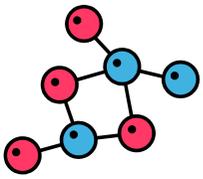
# Les orbitales atomiques 2: orbitales p



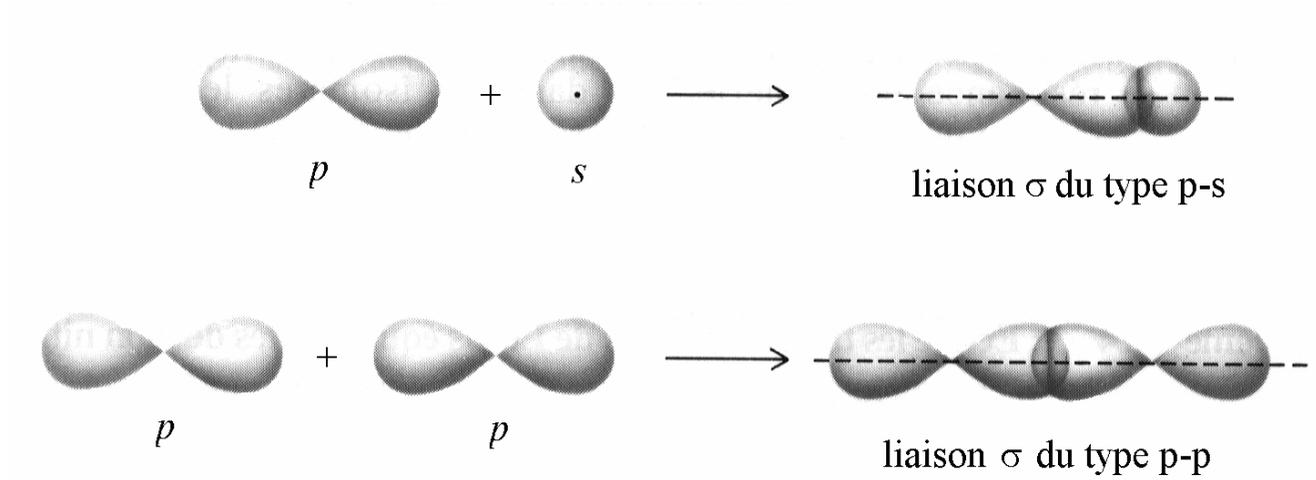


# Les orbitales atomiques 3: orbitales d

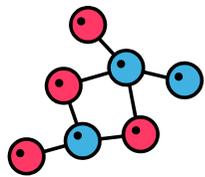




# Les orbitales moléculaires 1: liaison simple $\sigma$

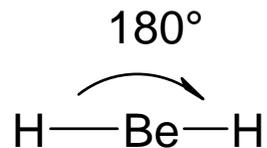


Liaison  $\sigma$  = recouvrement **axial** de deux orbitales s, p ou d

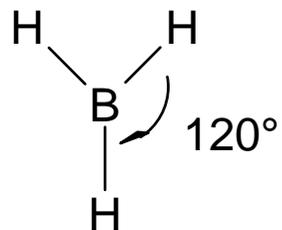


# Les orbitales moléculaires 2: hybridation $sp$

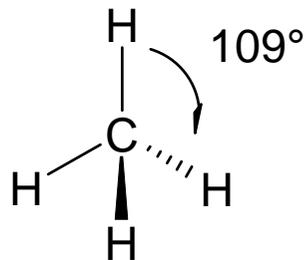
---



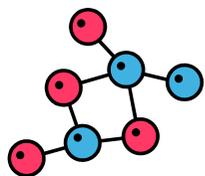
Hybridation linéaire  $sp$



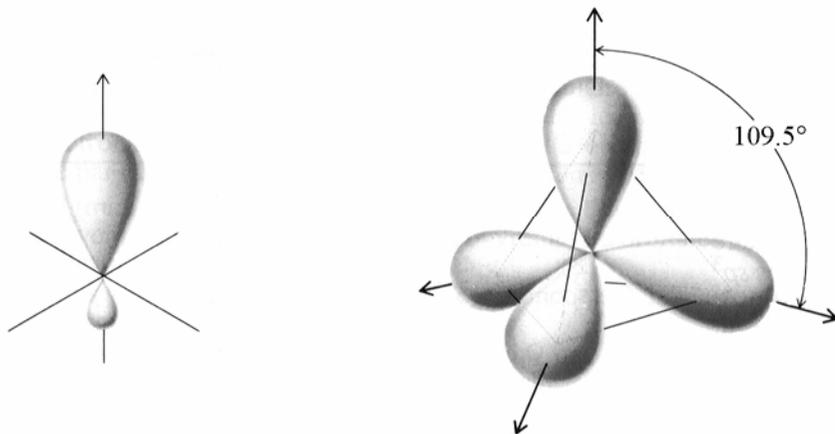
Hybridation plane  $sp^2$



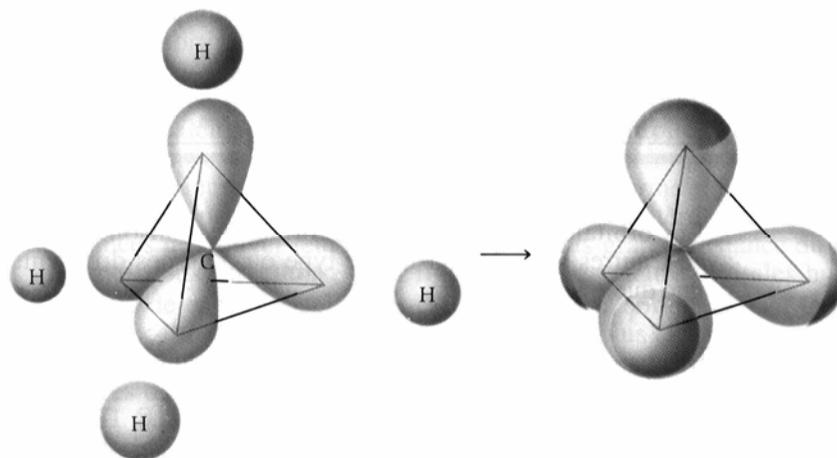
Hybridation tétraédrique  $sp^3$



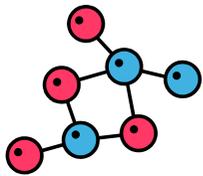
# Les orbitales moléculaires 3: exemple, méthane



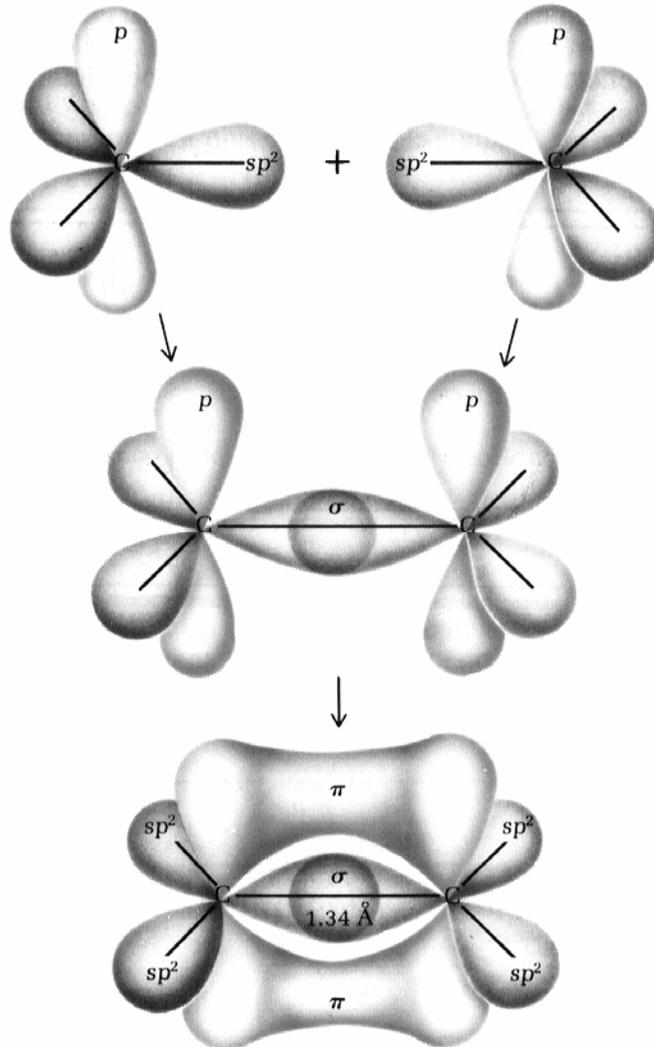
Hybridation  $sp^3$



$CH_4$ , méthane

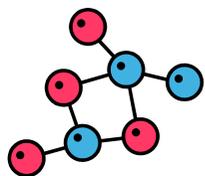


# Les orbitales moléculaires 4: liaison $\pi$ (double)

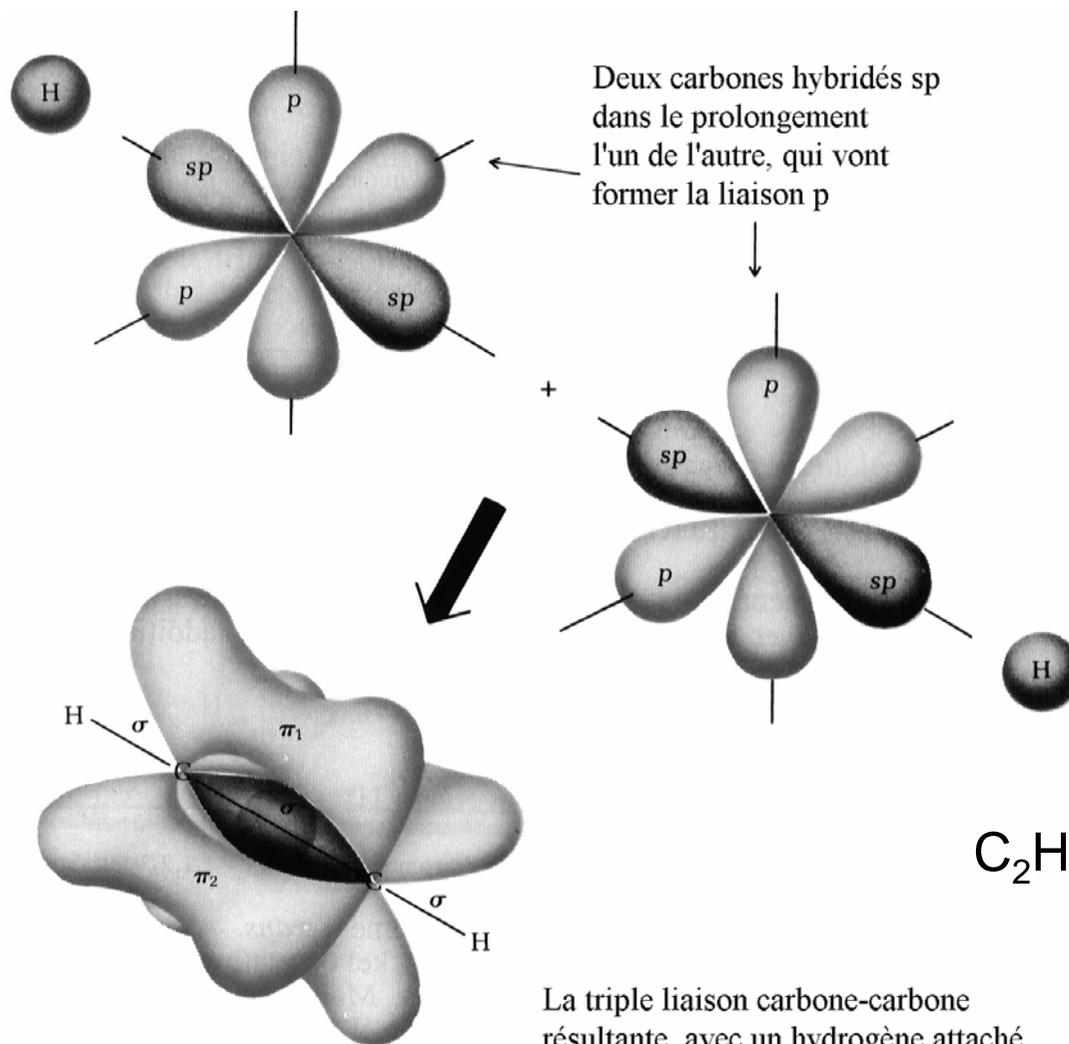


Recouvrement dans le plan  
de deux orbitales p

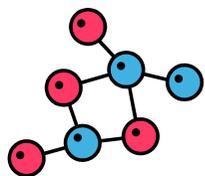
$\text{C}_2\text{H}_4$ , éthène (éthylène)



# Les orbitales moléculaires 5: liaison $\pi$ (triple)



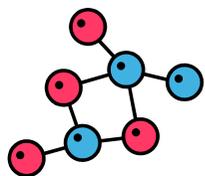
La triple liaison carbone-carbone résultante, avec un hydrogène attaché par chaque liaison  $sp$  restante. (On a omis les orbitales des liaisons C-H)



# Les orbitales moléculaires 6: liaison-hybridation

---

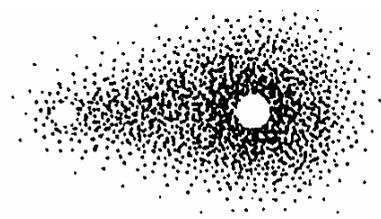
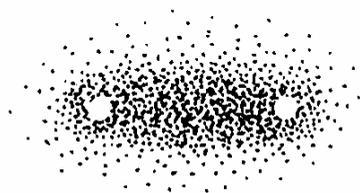
Type de liaison	liaison	hybridation
simple	$\sigma$	$sp^3$ (tétraédrique)
double	$\sigma + \pi$	$sp^2 + p$ (plane)
triple	$\sigma + \pi + \pi$	$sp + p + p$ (linéaire)

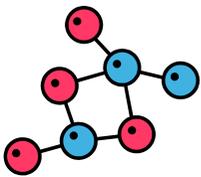


# Polarisation des liaisons 1: électronégativité

---

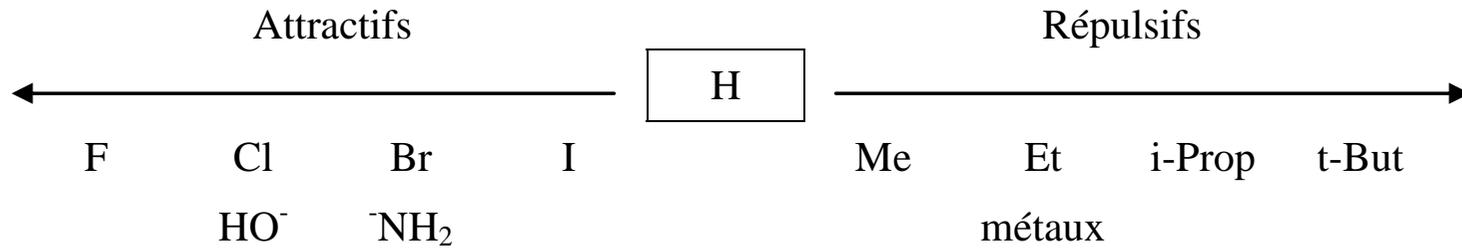
La liaison covalente pure n'est valable uniquement que pour les composés symétriques ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ , ...). Lors d'une covalence entre deux éléments différents, donc d'électronégativité différente, on a toujours une polarisation présente.



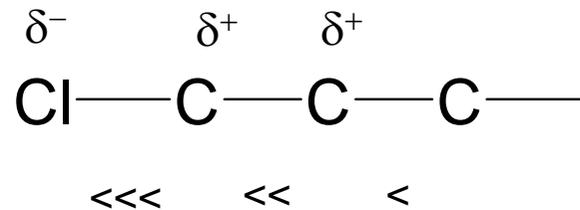


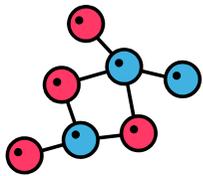
# Polarisation des liaisons 2: réactivité

Afin de quantifier cet effet, on a proposé une échelle d'induction par rapport à l'hydrogène.

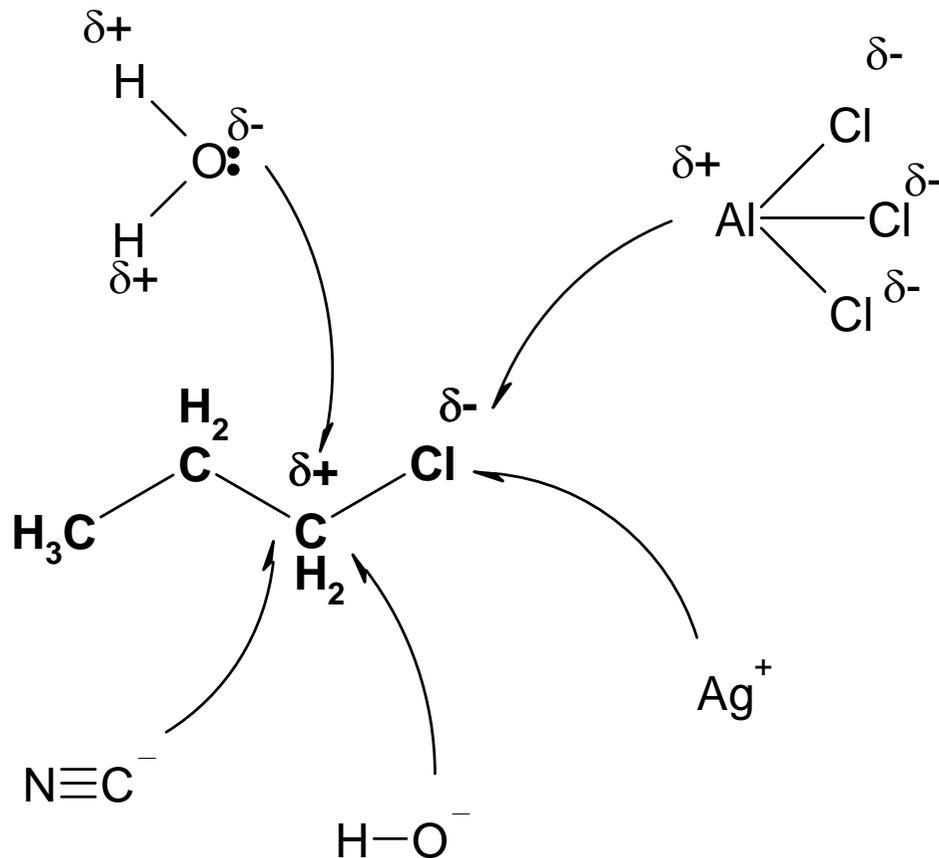


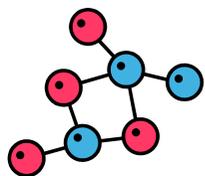
Cet effet ne se limite pas à un carbone, l'effet se fait sentir sur les carbones voisins.





# Polarisation des liaisons 3: effet inductif (I)



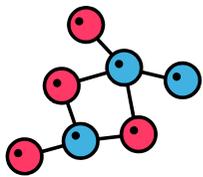


## Polarisation des liaisons 4: effet inductif (II)

Nom	Formule	pka
acide acétique	H - CH <sub>2</sub> - COOH	4,5
" chloro acétique	Cl - CH <sub>2</sub> - COOH	2,8
" propionique	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	4,8
" dichloro acétique	Cl <sub>2</sub> - CH - COOH	1,3
" trichloro acétique	Cl <sub>3</sub> - C - COOH	0,7

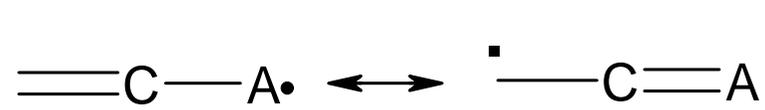
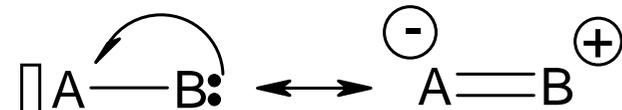
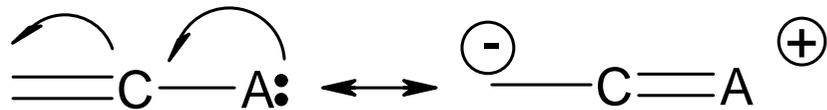
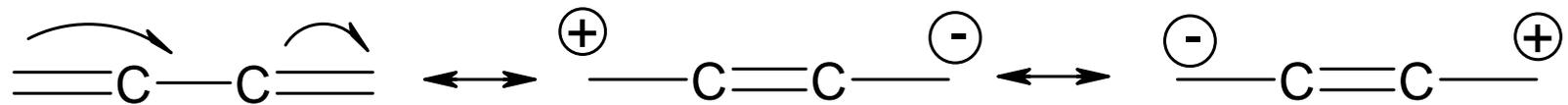


$$pk_a = -\log K_a = -\log \left[ \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{AH}} \right]$$



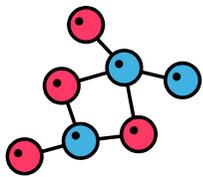
# La mésomérie 1: formes limites de résonance

La **mésomérie** ne concerne que les électrons de la liaison  $\pi$  qui sont les seuls à être labiles. Ainsi une molécule est représentée par un ensemble de plusieurs formules, ne différant que par la **localisation des électrons  $\pi$** .

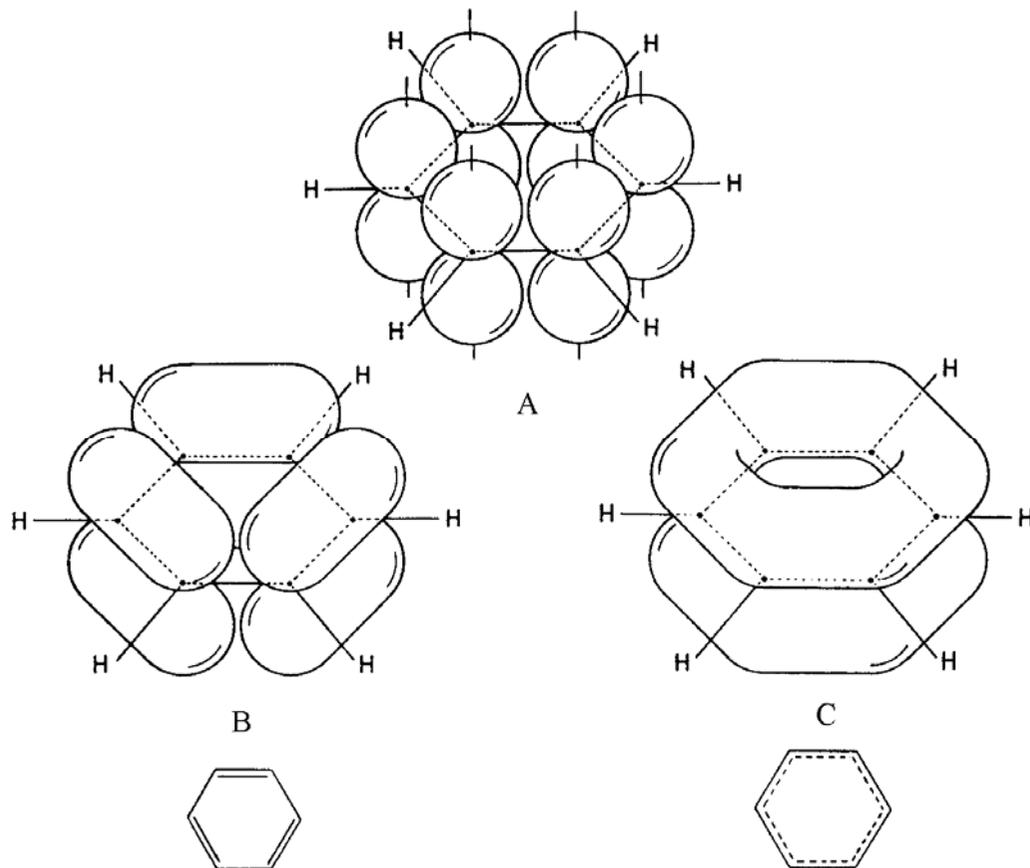


⋮

⋮

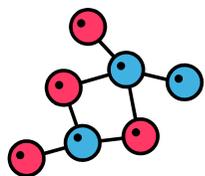


## La mésomérie 2: cas du benzène, aromaticité



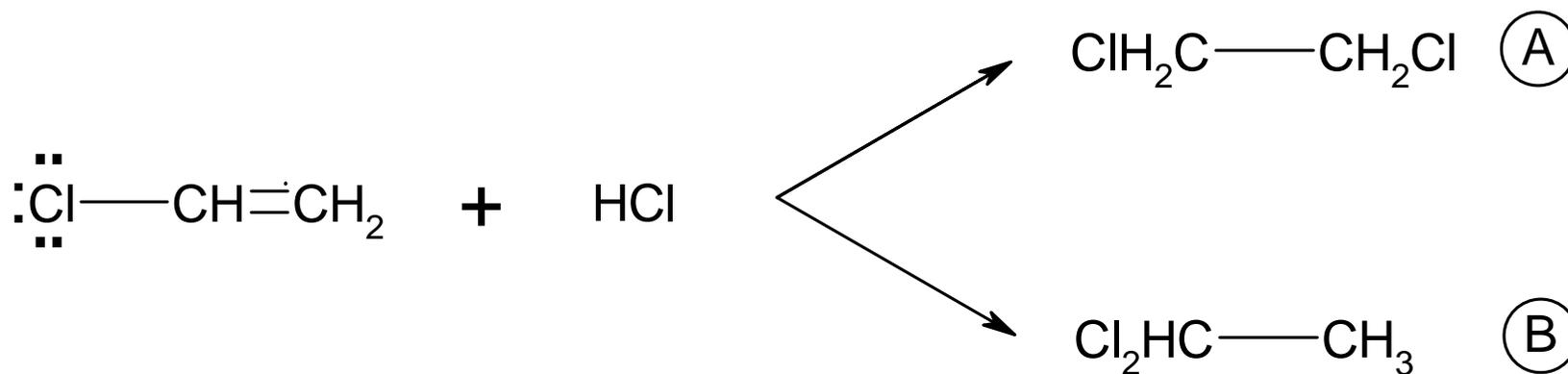
Prenons le benzène : une liaison simple C-C a une longueur de 1,54 Å, une double liaison C=C vaut 1,35 Å, tandis que dans le benzène la liaison C=C vaut 1,4 Å.

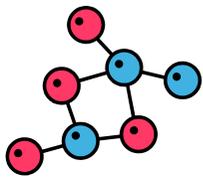
La stabilisation par résonance (effet mésomère) influence donc la longueur des liaisons.



# Comparaison des effets 1: exemple

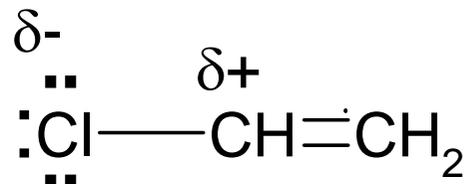
Considérons la réaction suivante, quel est le produit qui sera formé pour une réaction en phase liquide ?



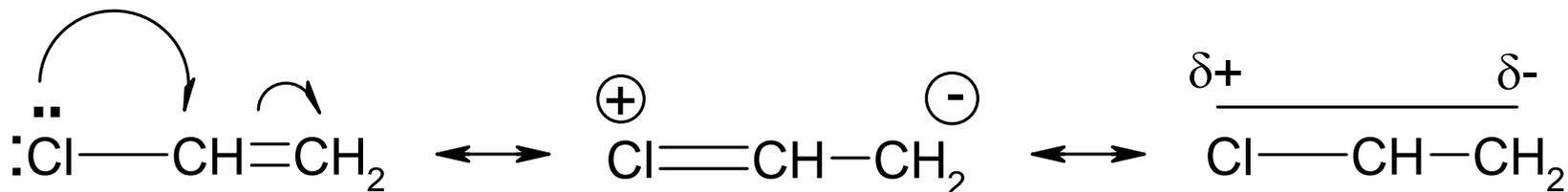


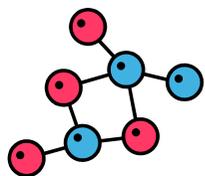
## Comparaison des effets 2: induction - mésomérie

L'effet inductif nous indique la polarisation suivante:

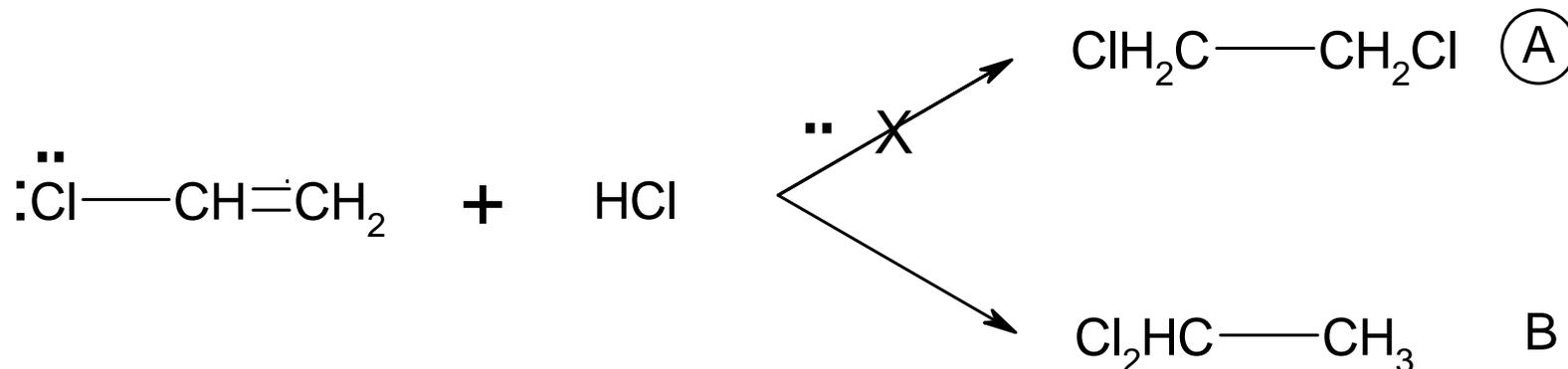


Les formes limites mésomères sont:

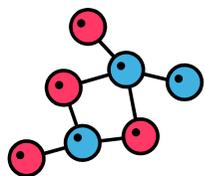




## Comparaison des effets 3: résultat

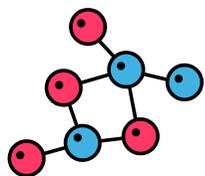


En faisant la réaction on observe que seul le produit B est formé, ce qui nous indique que **l'effet mésomère >> effet inductif**



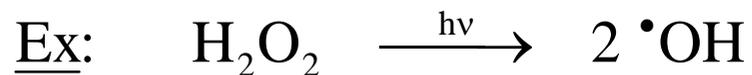
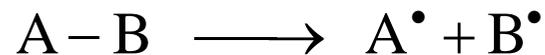
---

## Chapitre 3: Les mécanismes réactionnels

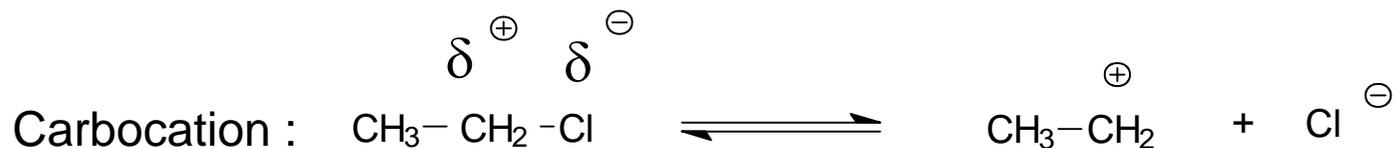
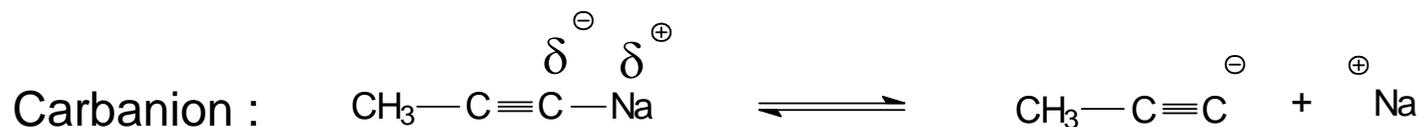


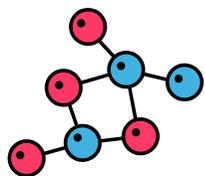
# Rupture de la liaison

Rupture **homolytique**

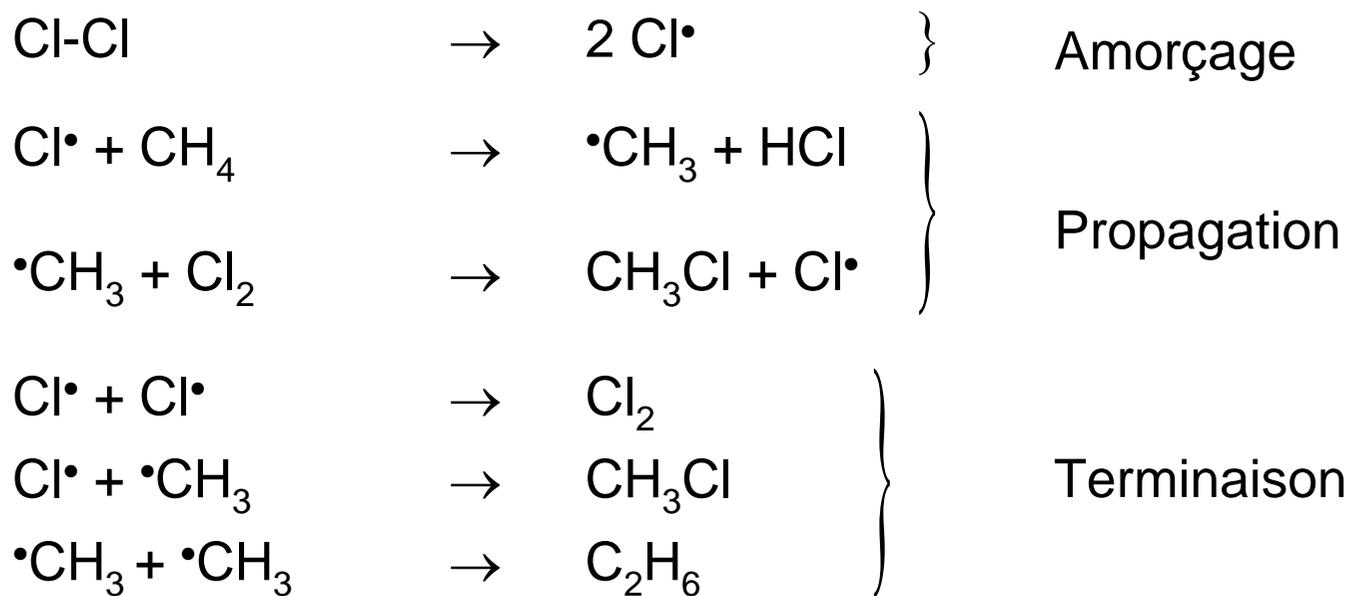
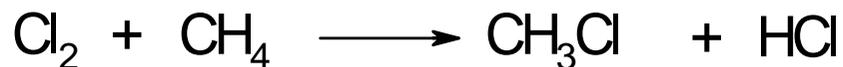


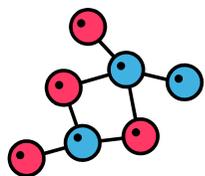
Rupture **hétérolytique**





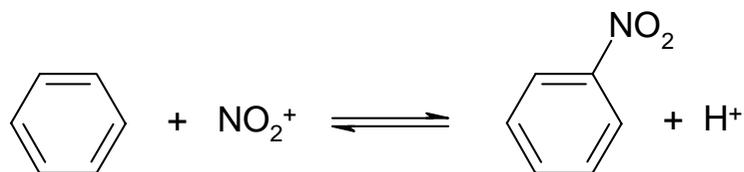
# Réaction de substitution 1 : radicalaire



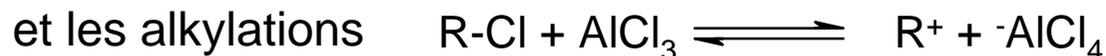
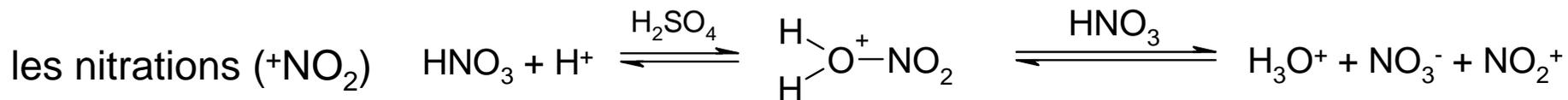
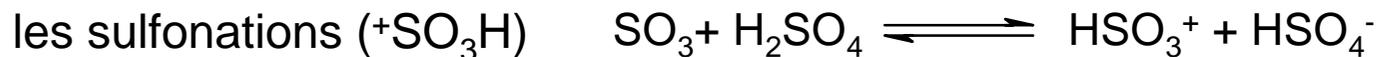


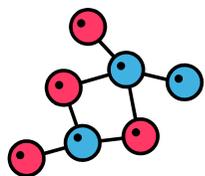
## Réaction de substitution 2 : électrophile

L'espèce réactive est **pauvre en électrons**, elle va donc chercher un site riche en électrons pour former une nouvelle liaison.



Les **réactifs électrophiles** sont préparés comme suit et permettant les réactions de **substitution électrophiles**.



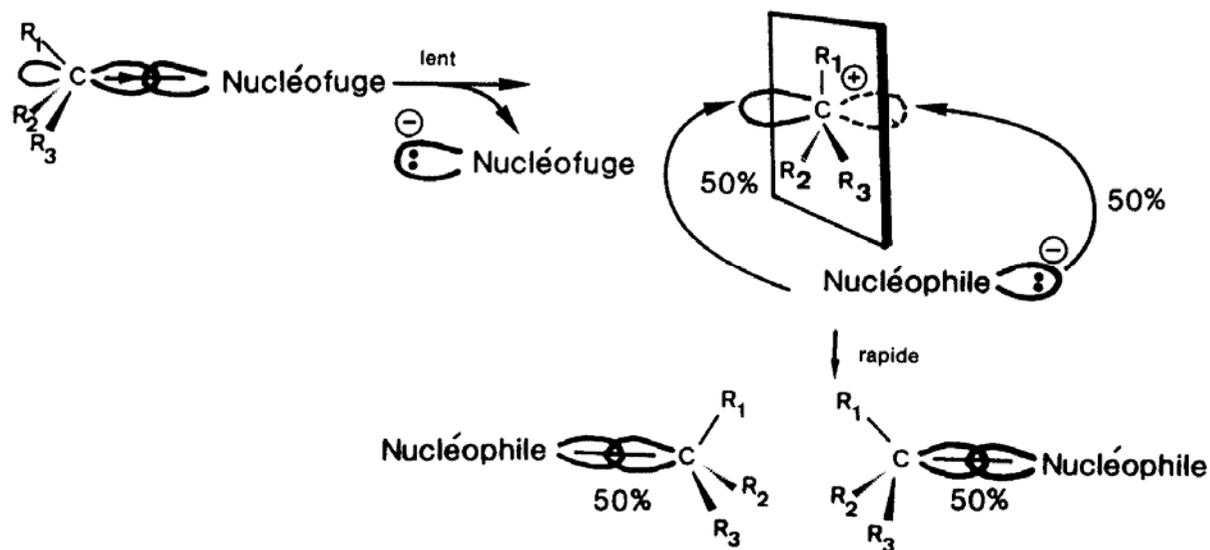


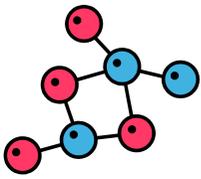
# Réaction de substitution 3 : nucléophile unimoléculaire S<sub>N</sub>1

C'est un processus en **deux étapes**, unimoléculaire et qui conduit à une **racémisation** provoquant une perte de l'activité optique.

Le processus se déroule en deux temps :

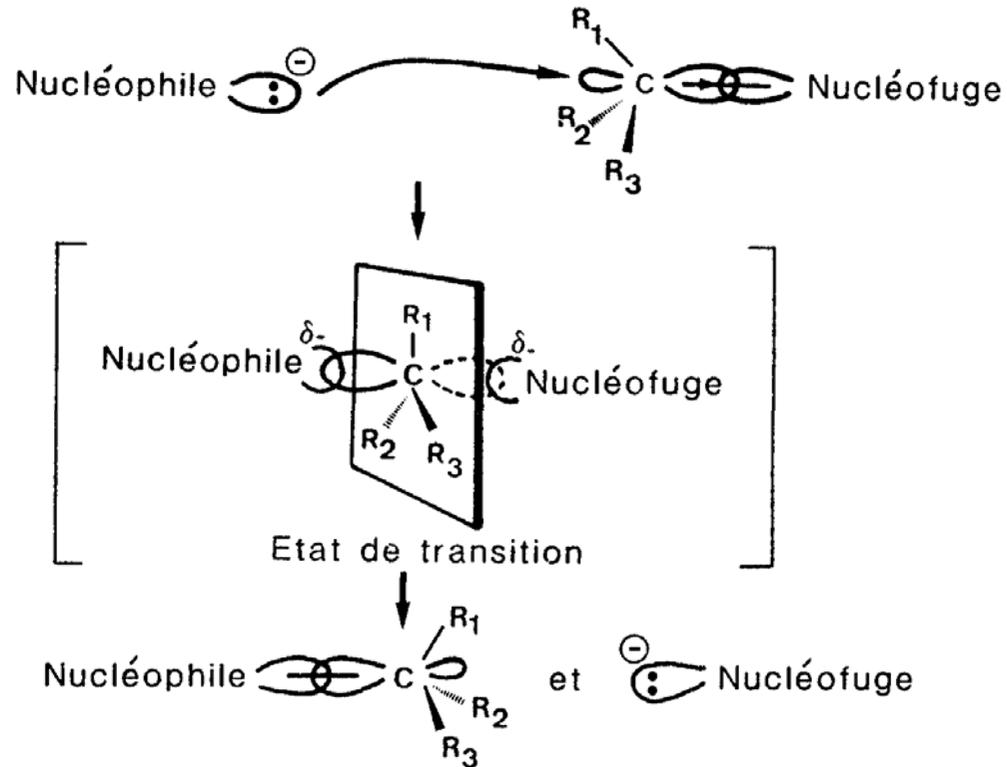
1. rupture hétérolytique du substrat libérant le groupe nucléofuge et donnant naissance à un carbocation plan (étape cinétique)
2. réaction rapide entre le carbocation et le réactif nucléophile

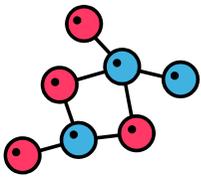




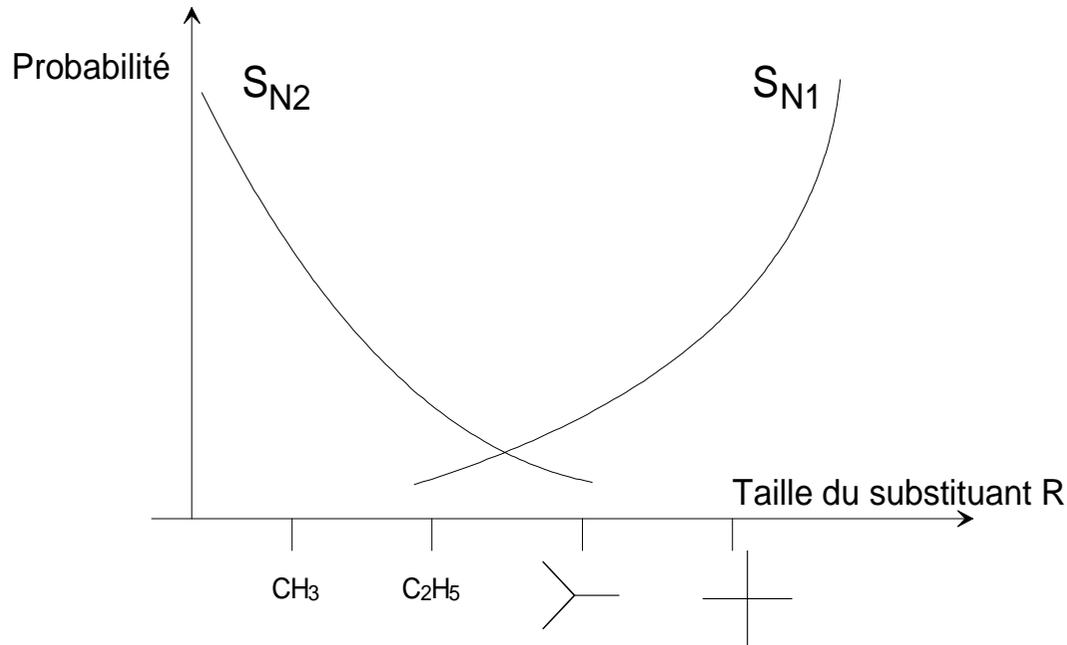
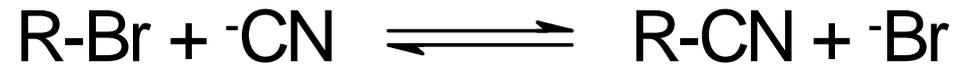
# Réaction de substitution 4 : nucléophile bimoléculaire $S_N2$

C'est un processus en **une étape**, bimoléculaire, stéréospécifique, **inversant l'activité optique** (inversion de Walden, effet parapluie).





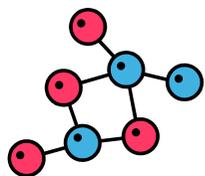
# Réaction de substitution 5 : vitesses de réaction



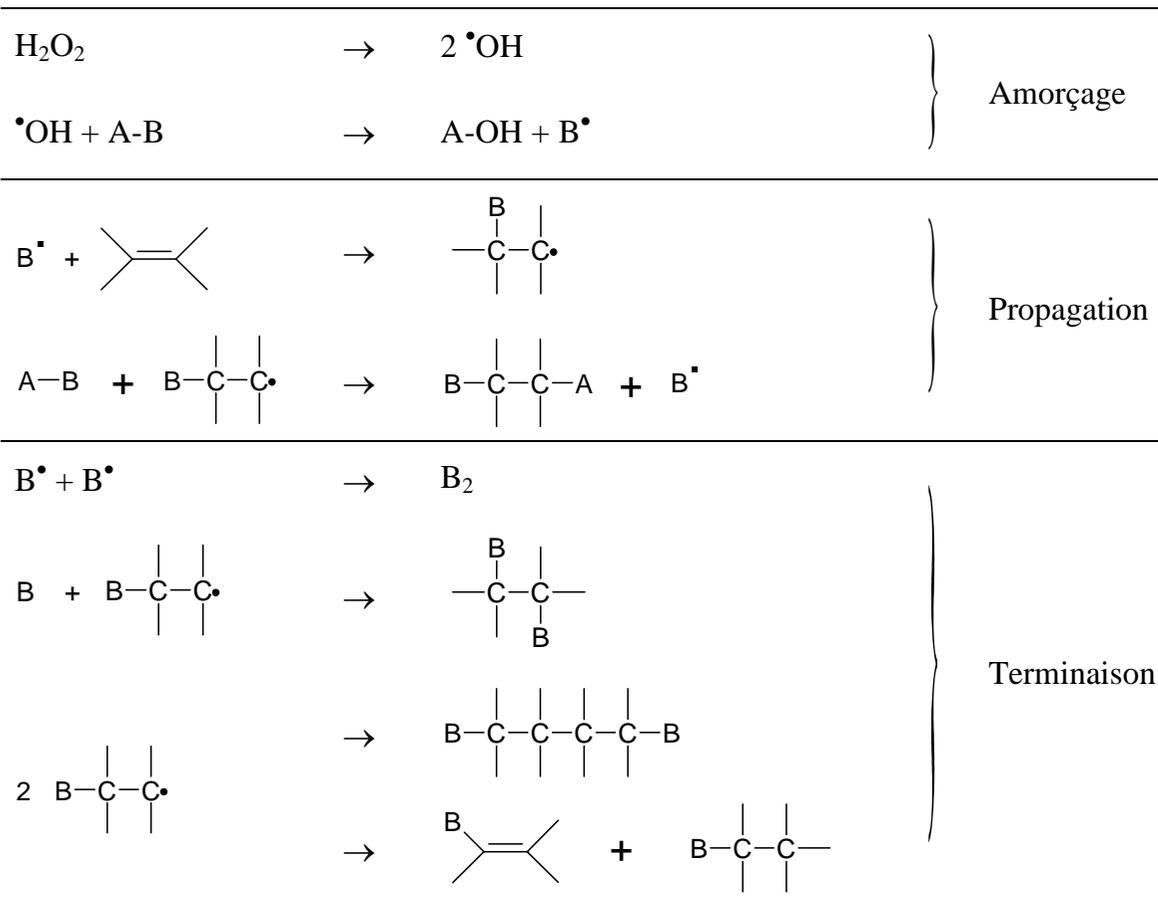
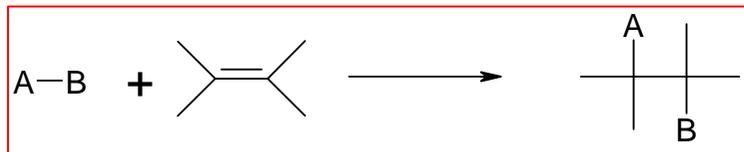
Vitesse de réaction pour:

$$S_N1 : r = k C_{\text{RBr}}$$

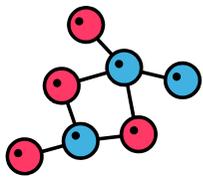
$$S_N2 : r = k C_{\text{RBr}} C_{\text{CN}^-}$$



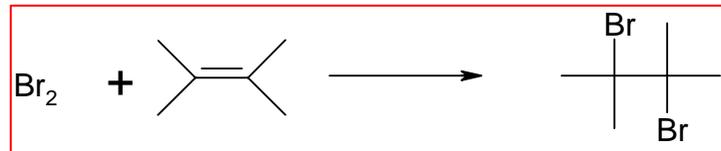
# Réaction d'addition 1 : radicalaire



La règle d'addition est de type « anti-Markovnikov », le facteur déterminant est la stabilisation du radical intermédiaire.

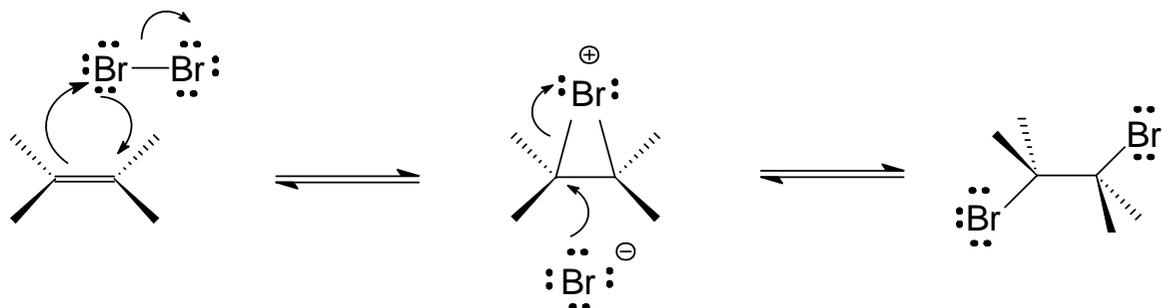


# Réaction d'addition 2 : électrophile (I)



L'électrophile impliqué dans le mécanisme peut être produit de différentes manières :

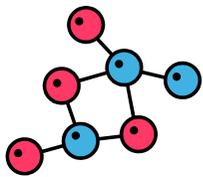
- par dissociation directe :  $\text{HX} \rightarrow \text{H}^+ + \text{X}^-$
- à l'aide d'un acide de Lewis :  $\text{R-X} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{R}^+ + \text{AlCl}_3\text{X}^-$
- par polarisation d'un réactif, le brome par exemple



Some hard and soft acids (electrophiles) and bases (nucleophiles)

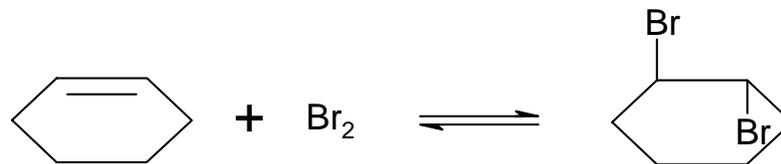
Bases (Nucleophiles)	Acids (Electrophiles)
<i>Hard</i>	<i>Hard</i>
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Al <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup>
ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O	Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> Sn <sup>3+</sup>
	Si <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup>
	Ce <sup>3+</sup> , Sn <sup>4+</sup>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup>
	BeMe <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub>
	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub>
	RPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROPO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	RSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub>
	I <sup>7+</sup> , I <sup>5+</sup> , Cl <sup>7+</sup> , Cr <sup>6+</sup>
	RCO <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , NC <sup>+</sup>
	HX (hydrogen bonding molecules)
<i>Borderline</i>	<i>Borderline</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , N <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sup>+</sup> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
<i>Soft</i>	<i>Soft</i>
R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup>
I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , Co(CN) <sub>5</sub> <sup>2-</sup>
R <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As, (RO) <sub>3</sub> P	Tl <sup>3+</sup> , Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , BH <sub>3</sub>
CN <sup>-</sup> , RNC, CO	RS <sup>+</sup> , RSe <sup>+</sup> , RTe <sup>+</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	I <sup>+</sup> , Br <sup>+</sup> , HO <sup>+</sup> , RO <sup>+</sup>
H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICN, etc. trinitrobenzene, etc. chloranil, quinones, etc. tetracyanoethylene, etc. O, Cl, Br, I, N, RO <sup>·</sup> , RO <sub>2</sub> <sup>·</sup> M <sup>0</sup> (metal atoms) bulk metals CH <sub>2</sub> , carbenes

Addendum ad page 72 : Réaction d'addition 2 : électrophile (I)  
Acides et bases types Lewis  
Reclassées par Pearson

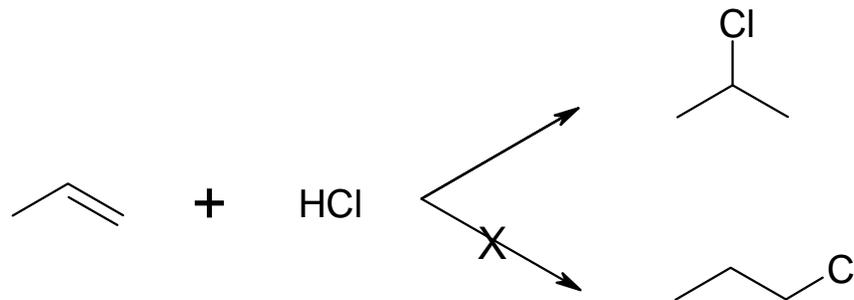


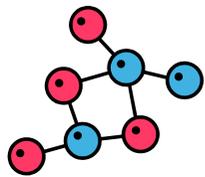
## Réaction d'addition 2 : électrophile (II)

Ce mécanisme en deux temps est amorcé par l'attaque électrophile. Généralement l'addition est de type "**anti**", les deux substituants sont de part et d'autre de la liaison C-C.

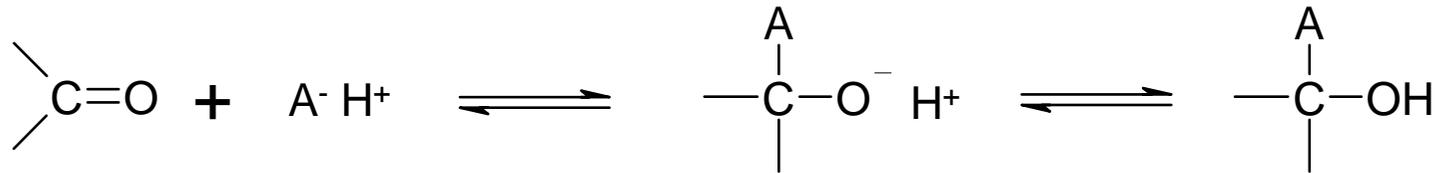


On applique à ce type d'addition **la règle de Markovnikov** : "Lors de l'addition électrophile d'un réactif dissymétrique sur une double liaison dissymétrique, la partie électrophile du réactif se fixe sur le carbone le plus hydrogéné (ce qui conduit au carbocation le plus stable), tandis que consécutivement la partie nucléophile du réactif se fixe sur le carbone le moins hydrogéné"

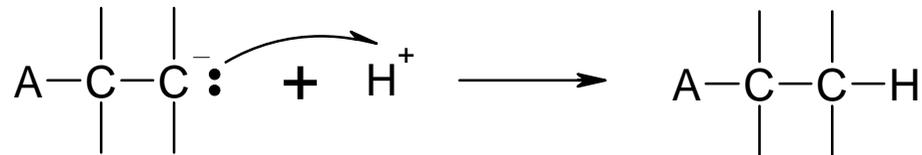
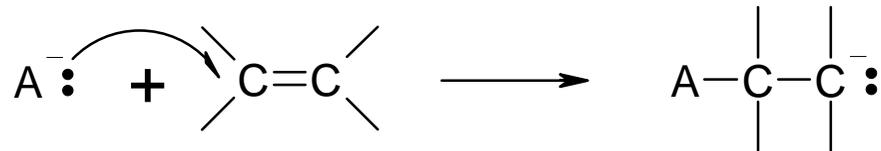


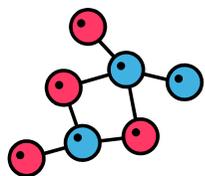


## Réaction d'addition 3 : nucléophile

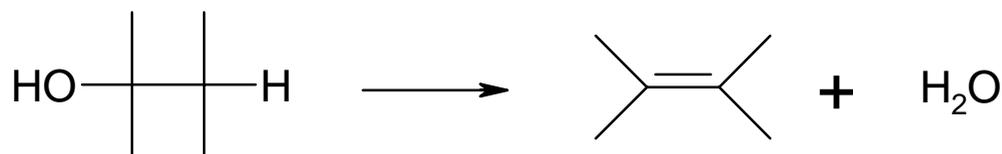


Ce mécanisme est identique à celui de l'addition électrophile excepté que les charges sont inversées.

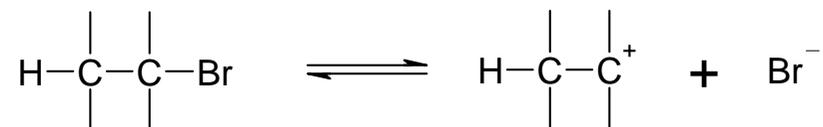




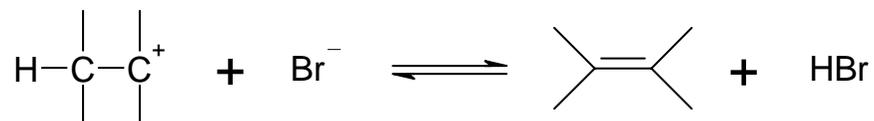
# Réaction d'élimination 1 : unimoléculaire E1



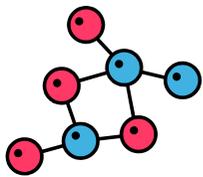
C'est un processus en deux étapes, où la première étape de rupture hétérolytique du substrat est lente. Il y a passage forcé par le même carbocation que lors de la substitution nucléophile  $S_N1$ . On comprend dès lors que  $S_N1$  et E1 soient des réactions concurrentes.



La deuxième étape, rapide, est l'arrachement d'un proton porté par le carbone adjacent au carbone positif.

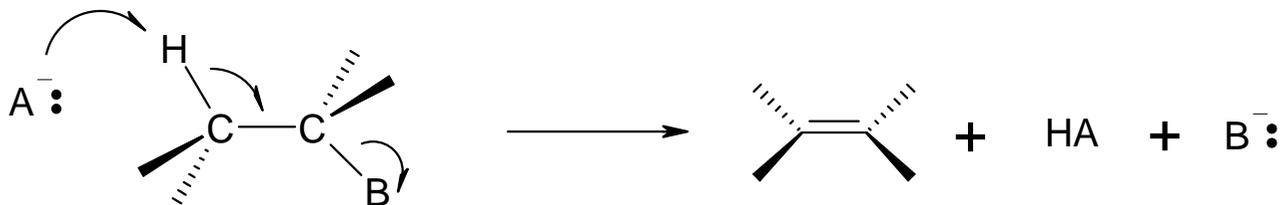


La vitesse de réaction est de premier ordre,  $r = k C_{\text{CH}_3\text{-CBr}}$  et la réaction n'est pas stéréospécifique.

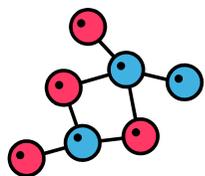


## Réaction d'élimination 2 : bimoléculaire E2

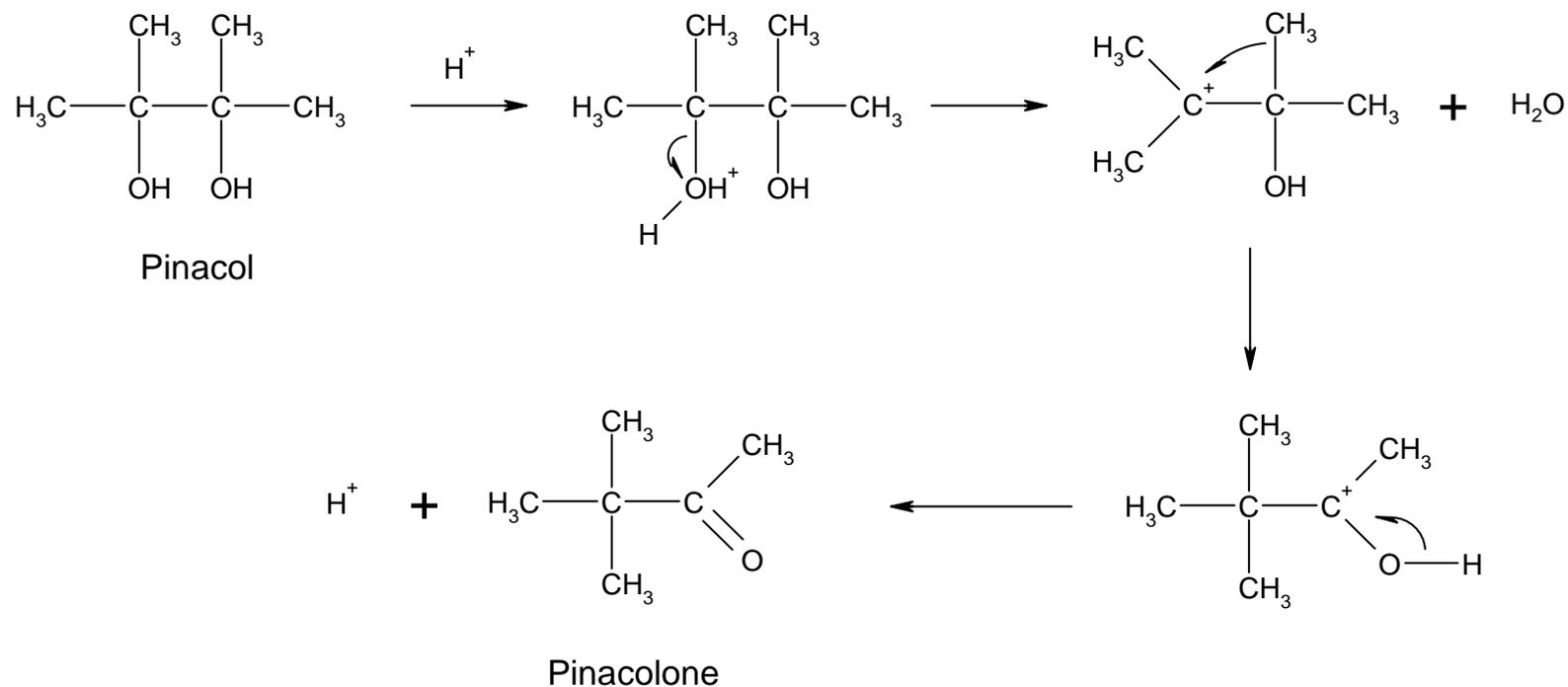
On assiste dans ce cas à un mécanisme concerté synchrone en une étape. L'arrachement du proton par la base entraîne simultanément l'élimination du groupe sortant. Pour cela il faut que les groupes amovibles soient en position trans- au moment du processus réactionnel (= trans-élimination).



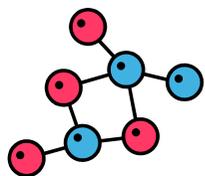
La vitesse de réaction est donc d'ordre deux,  $r = k C_{CH-CB} C_{A^-}$  et la réaction est stéréospécifique.



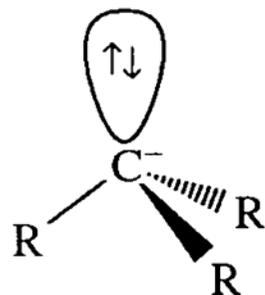
# Réaction de réarrangement



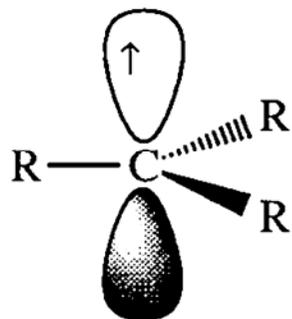
Ces réactions, souvent complexes, ont souvent lieu à la suite de la première étape d'une réaction  $S_N1$  ou  $E1$ , pour stabiliser le carbocation intermédiaire.



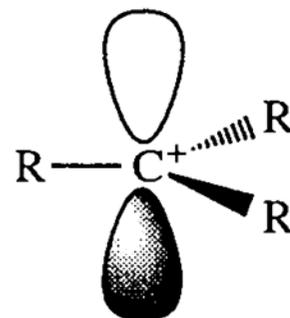
# Stabilité des réactifs 1 : intermédiaires réactionnels



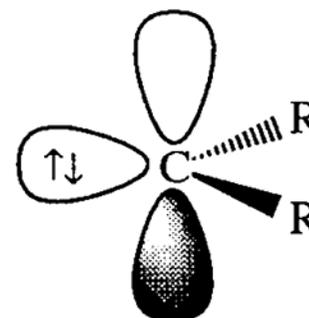
Carbanion



Radical libre

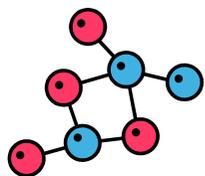


Carbocation



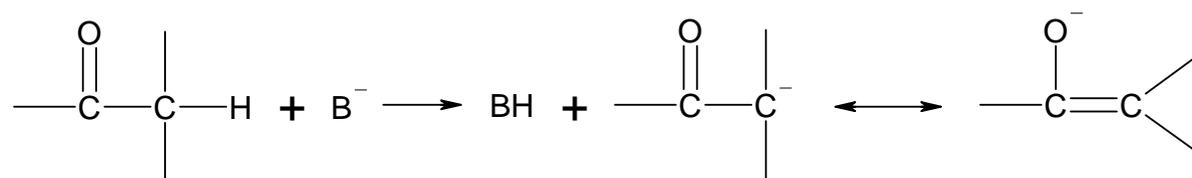
Carbène

On connaît quatre intermédiaires réactionnels où le carbone a une valence limitée à 2 ou 3. Ce sont les **carbanions**, les **carbocations**, qui sont des espèces chargées et les **radicaux libres** et les **carbènes**, qui ne portent pas de charge.

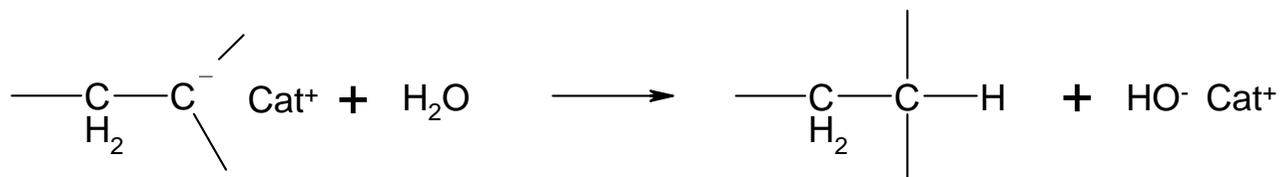


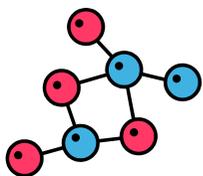
# Stabilité des réactifs 2 : Les carbanions

La formation des carbanions est favorisée par la présence de substituants porteurs de liaisons insaturées entraînant la stabilisation de l'anion formé par conjugaison avec la paire électronique libre (mésomérie). Le carbanion peut aussi être formé par l'arrachement par une base d'un hydrogène rendu mobile par la fonction carbonyle



Les carbanions sont des substances très réactives dont la basicité peut atteindre des valeurs très élevées. Ils sont décomposés facilement par les solvants plus acide que lui (l'eau par exemple).

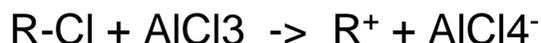




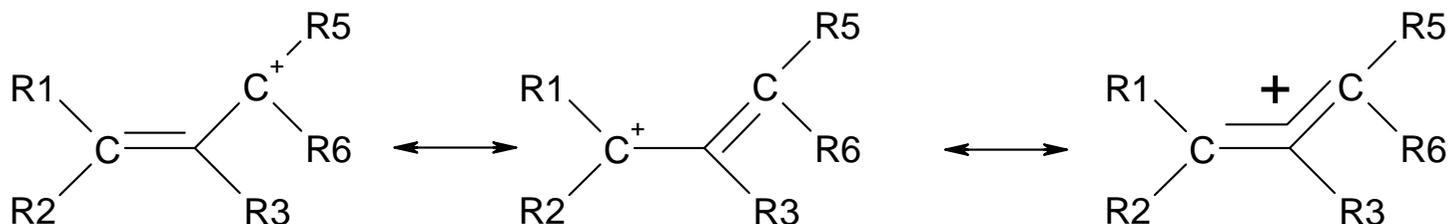
# Stabilité des réactifs 3 : Les carbocations

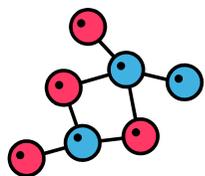
Le carbocation le plus courant est l'ion carbénium. Son nombre de valence est de trois, il se trouve dans un état d'hybridation  $sp^2$  et se trouve donc dans une configuration plane. On relèvera qu'il existe un ion carbonium où la valence du carbone est de 5. Toutefois on réservera le terme de carbocation à l'ion carbénium.

Les carbocations sont généralement formé d'un halogénure d'hydrocarbure en présence d'un acide de Lewis.



La stabilité des carbocations augmente encore lorsqu'il y a conjugaison de l'orbitale vide du carbone positif avec une double liaison (délocalisation de la charge).

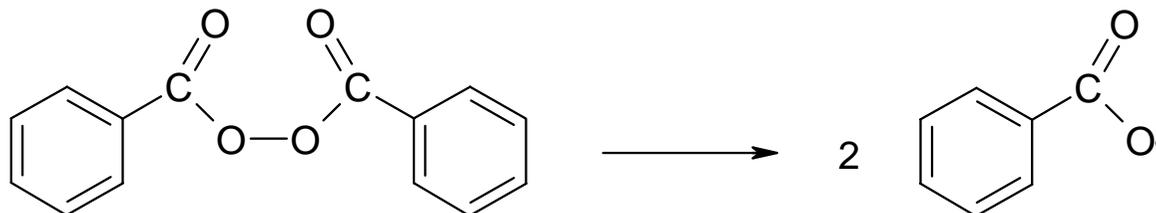


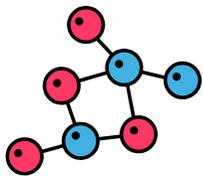


## Stabilité des réactifs 4 : Les radicaux libres (I)

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules qui n'ont **pas de charge électrique** mais qui possèdent un électron célibataire non-apparié. Comme les carbocations, les radicaux libres adoptent de préférence une structure plane pour favoriser au maximum la stabilisation par résonance.

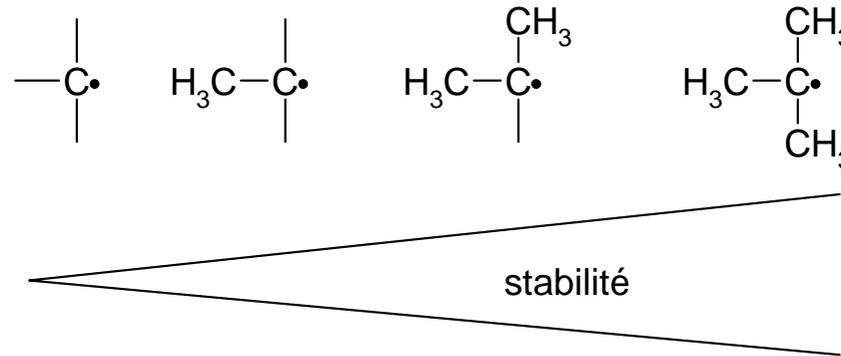
Les radicaux libres s'obtiennent généralement par décomposition thermique ou photochimique de molécules comportant une ou plusieurs liaisons covalentes faibles.



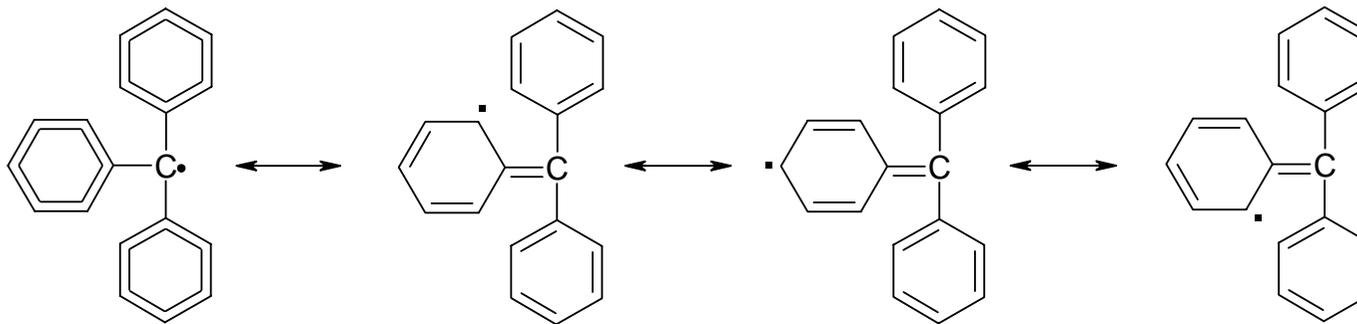


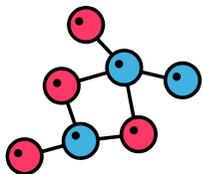
# Stabilité des réactifs 5 : Les radicaux libres (II)

La stabilisation par effet inductif est faible, par contre celle du groupe donneur n'est plus négligeable.



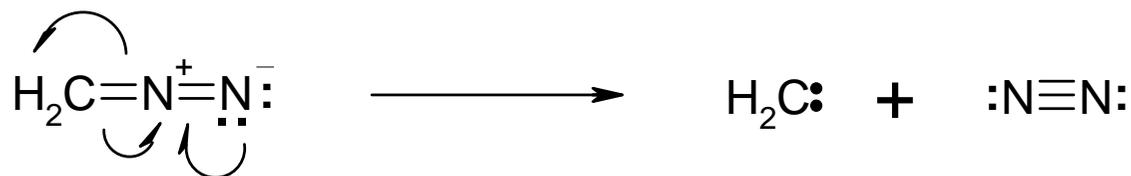
La stabilisation par mésomérie est la plus efficace. Le radical triphénylméthyl est un des radicaux libres simple les plus stables



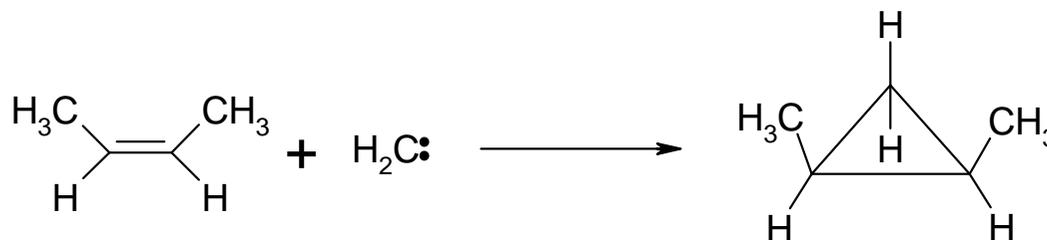


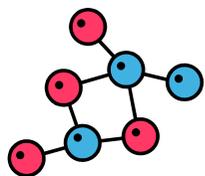
# Stabilité des réactifs 6 : Les carbènes

Les carbènes qui sont des composés du carbone bivalent, sont électriquement neutres et très réactifs. Leur durée de vie est très faible (< 0.1 s). Ils sont souvent formés par décomposition de certains composés contenant des doubles liaisons adjacentes comme dans le cas du diazométhane :



Les carbènes réagissent facilement avec des alcènes pour former des réactions d'addition sur la double liaison :

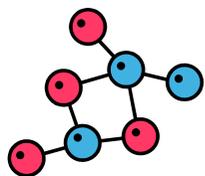




# Réactivité des groupes fonctionnels 1: introduction

---

Seuls quelques exemples seront traités, prière de se référer à votre cours de chimie générale pour ingénieurs ainsi qu'au polycopié disponible à l'adresse suivante : <http://gpm.epfl.ch/> , dans la rubrique « Course materials / Exercises » pour des informations supplémentaires.

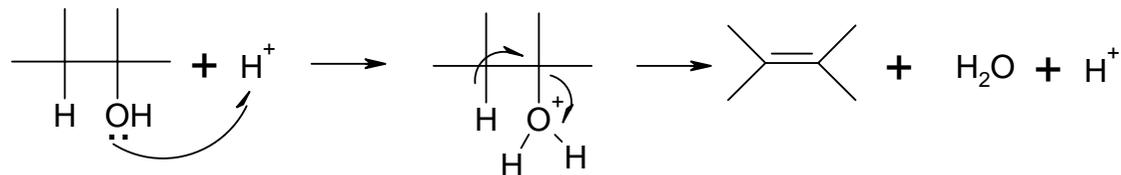


# Réactivité des groupes fonctionnels 2: formation des doubles liaisons

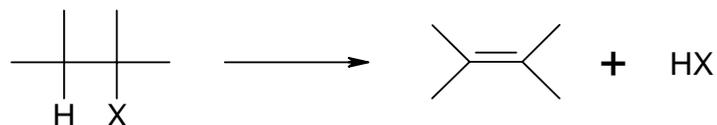
## Déshydratation d'un alcool



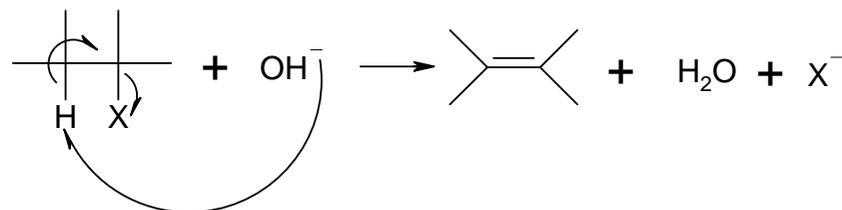
Cette réaction peut se faire, en phase gazeuse :  $T=300^\circ\text{C}$ , catalyseur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou en phase liquide : catalyse acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

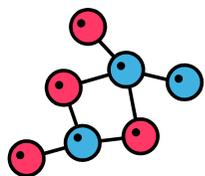


## Elimination d'une molécule d'hydracide



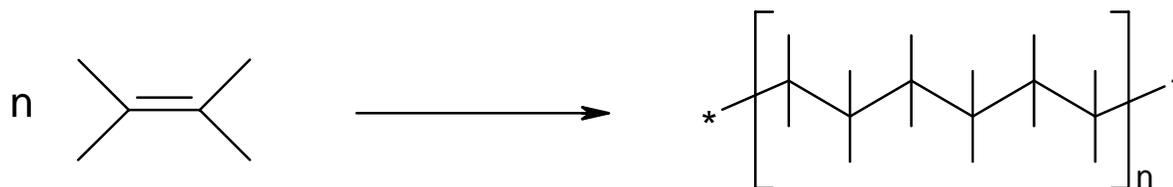
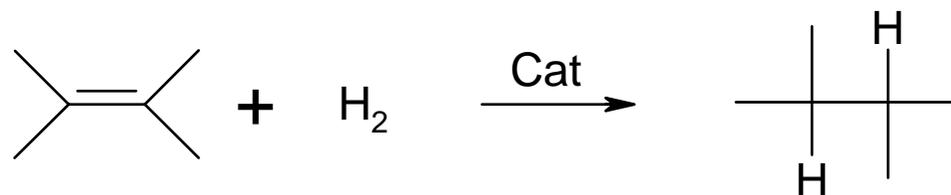
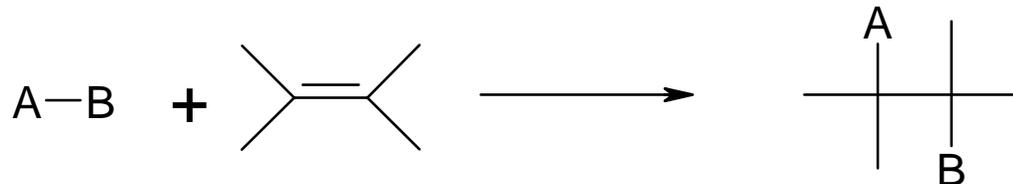
Cette réaction se déroule en milieu alcoolique avec  $\text{KOH}$  comme base forte.

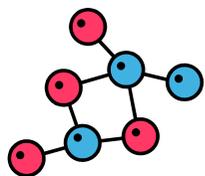




# Réactivité des groupes fonctionnels 3: réactions des doubles liaisons

Réactions d'addition





# Réactivité des groupes fonctionnels 4: formation des triples liaisons

## Formation de l'éthyne, acétylène

L'acétylène s'obtient à partir de matières premières purement minérales en deux étapes:

Le carbure de calcium est formé à partir de coke et chaux vive :

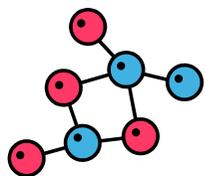


Le carbure de calcium réagit avec l'eau pour former de l'acétylène et de la chaux éteinte:



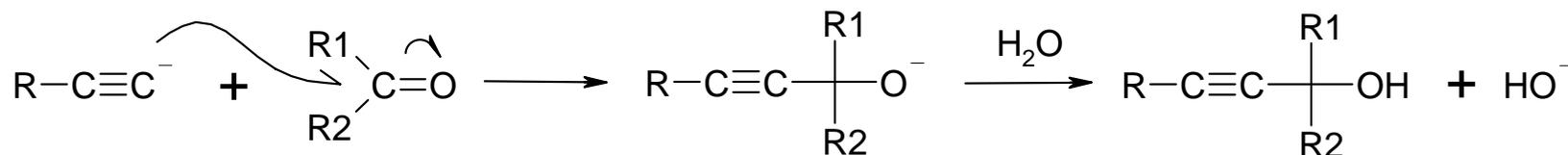
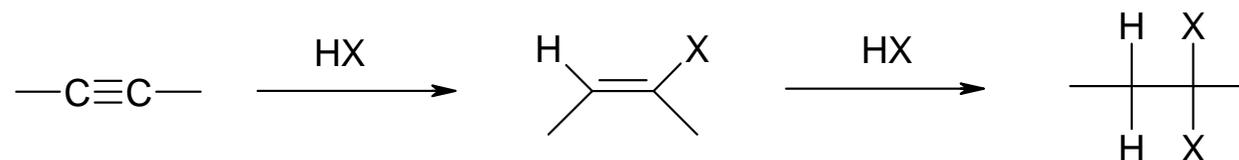
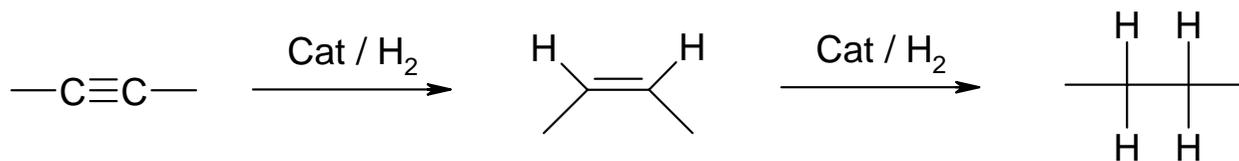
En remplaçant successivement un des atomes d'hydrogène de l'acétylène, puis les deux, par des radicaux alkyles, on peut réaliser la synthèse d'une multitude d'alcynes. Cette procédure peut se faire de deux manières différentes: par les dérivées sodés ou les organomagnésiens.

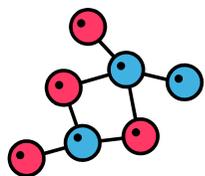




# Réactivité des groupes fonctionnels 5: réactions des triples liaisons

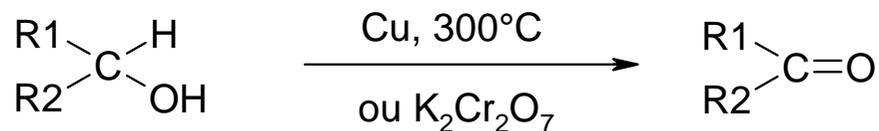
## Réactions d'addition



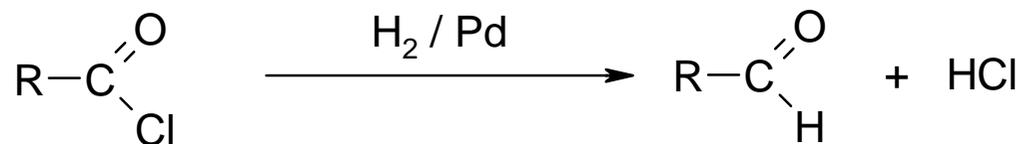
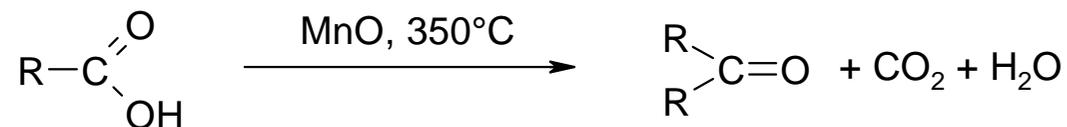


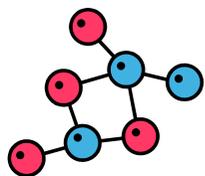
# Réactivité des groupes fonctionnels 6: formation des aldéhydes et cétones

## Déshydrogénation ou oxydation des alcools



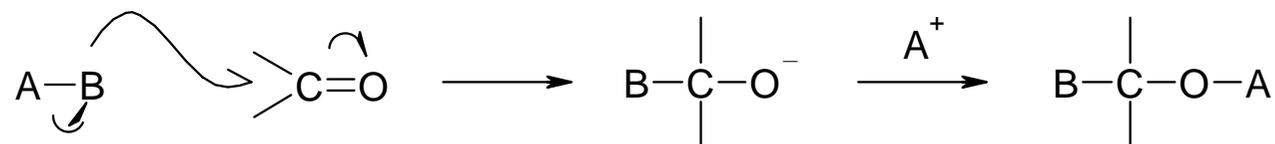
## Réduction de groupes acides



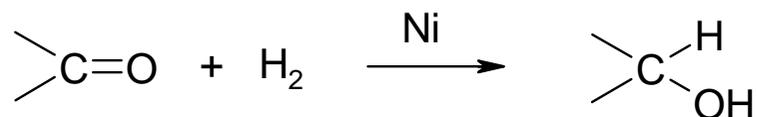


# Réactivité des groupes fonctionnels 7: réaction des aldéhydes et cétones

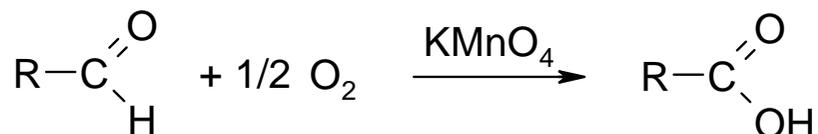
## Additions nucléophiles



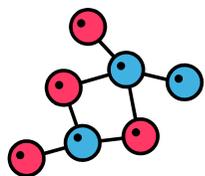
## Hydrogénations



## Oxydations

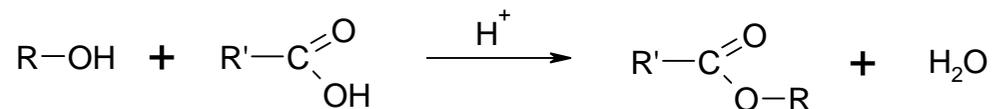




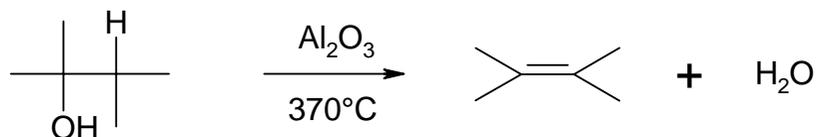


# Réactivité des groupes fonctionnels 9: réaction des alcools, éthers et thiols

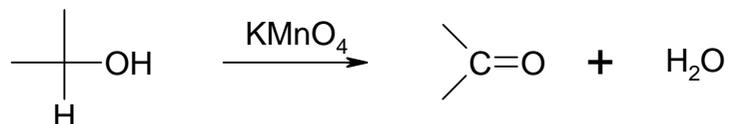
## Addition, estérification



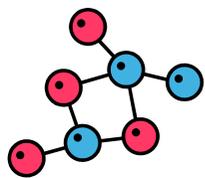
## Elimination



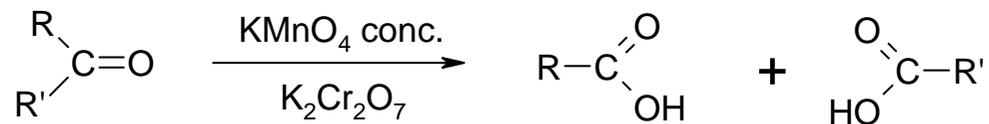
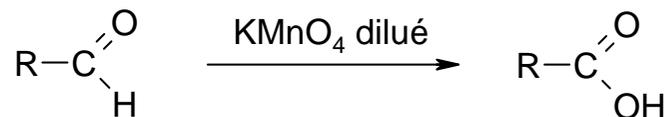
## Oxydation



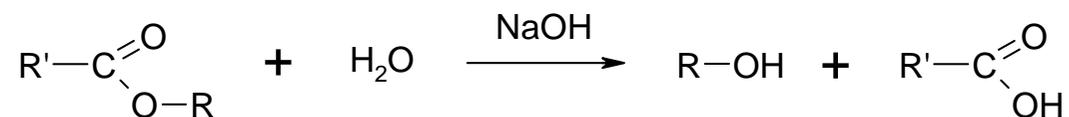
# Réactivité des groupes fonctionnels 10: formation des acides carboxyliques

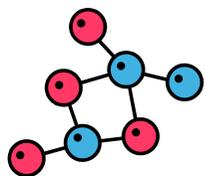


## Oxydation



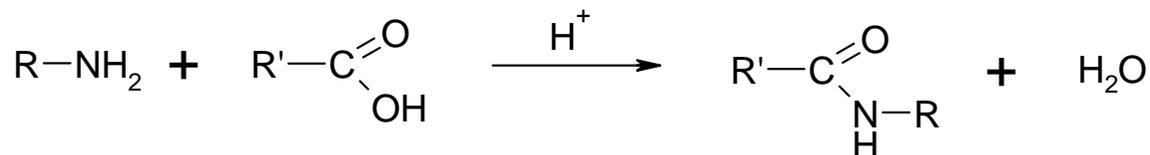
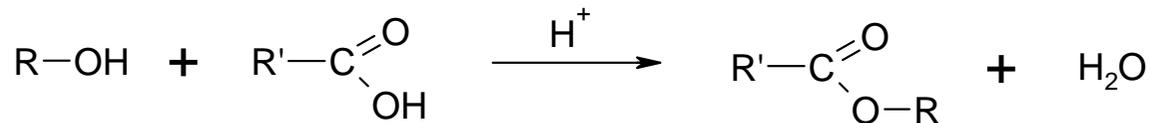
## Hydrolyse d'esters, saponification





# Réactivité des groupes fonctionnels 11: réaction des acides carboxyliques

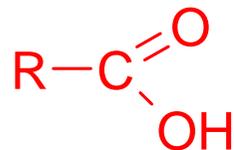
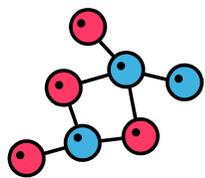
## Condensation, estérification



## Décarboxylation



# Réactivité des groupes fonctionnels 12: acidité des acides carboxyliques



R	p <i>K</i> <sub>a</sub>
H <sub>3</sub> C—	4.74
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ —	4.86
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	4.88

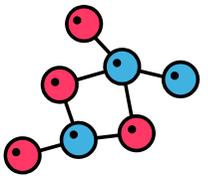
Effet de la taille  
du substituant R

R	p <i>K</i> <sub>a</sub>
ClH <sub>2</sub> C—	2.86
Cl <sub>2</sub> HC—	1.26
Cl <sub>3</sub> C—	0.64
F <sub>3</sub> C—	0.23

Effet du  
substituant R

R	p <i>K</i> <sub>a</sub>
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H}_2 \end{array}$	4.88
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \end{array}$	3.84
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H}_2 \end{array}$	4.06
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	4.52

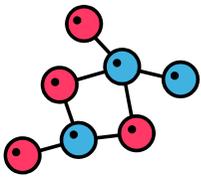
Effet de la position  
du substituant R



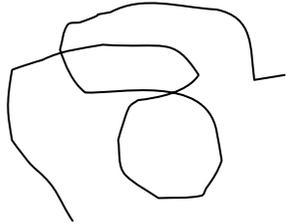
## Partie 2: Introduction à la chimie des polymères

---

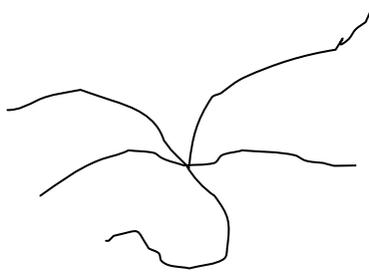
### Chapitre 4: Introduction



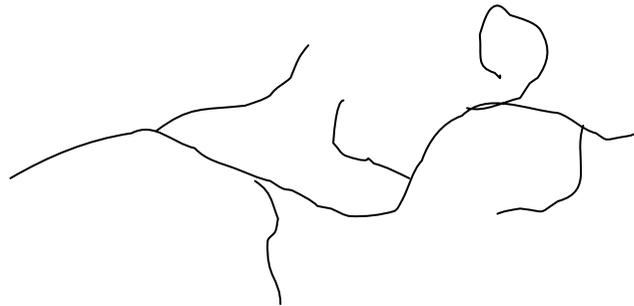
# Types de macromolécules (1)



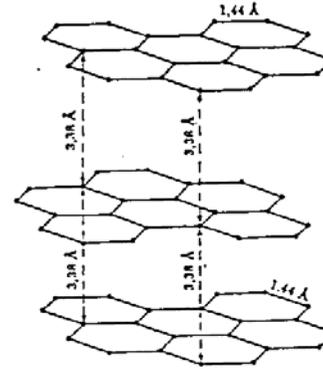
Linéaire



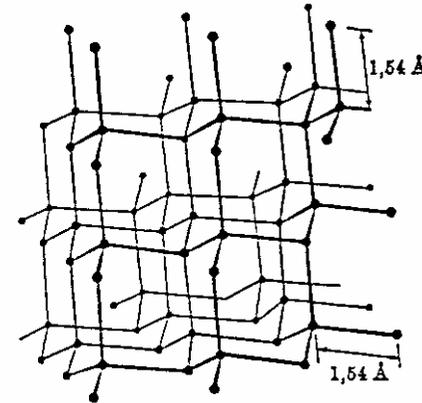
En étoile



Ramifié

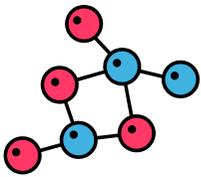


Lamellaire, 2D



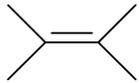
Tridimensionnelle, 3D





# Groupes fonctionnels

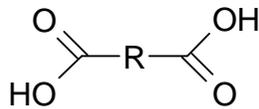
Fonctionnalité = 2  $\mapsto$  polymérisation linéaire  $\mapsto$  **thermoplastes**



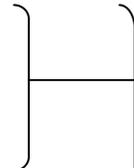
Vinyl



Polyvinylique



Diacide



Polyester



Diol

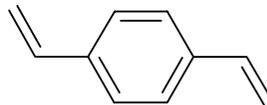


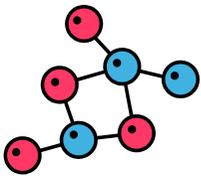
Polyamide



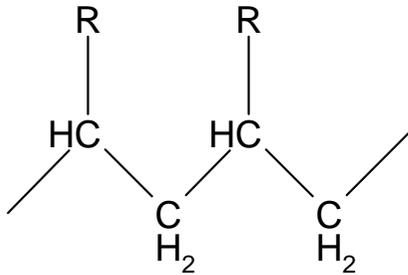
Diamine

Fonctionnalité > 2  $\mapsto$  ramification  $\mapsto$  **thermodurcissables**

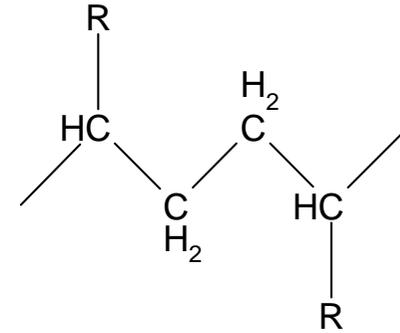




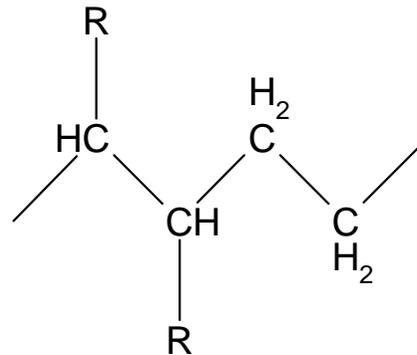
# Types d'additions



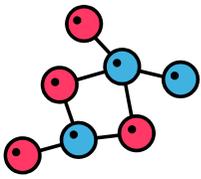
Tête à queue



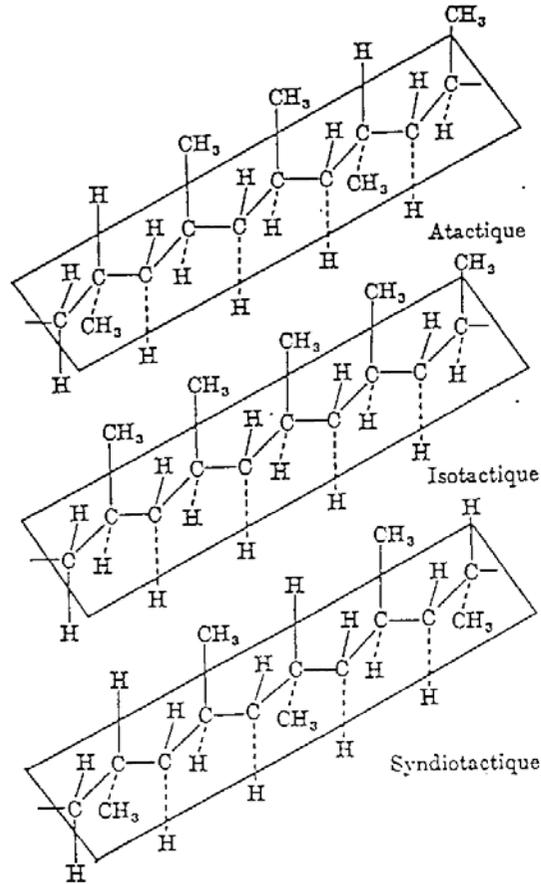
Queue à queue



Tête à tête



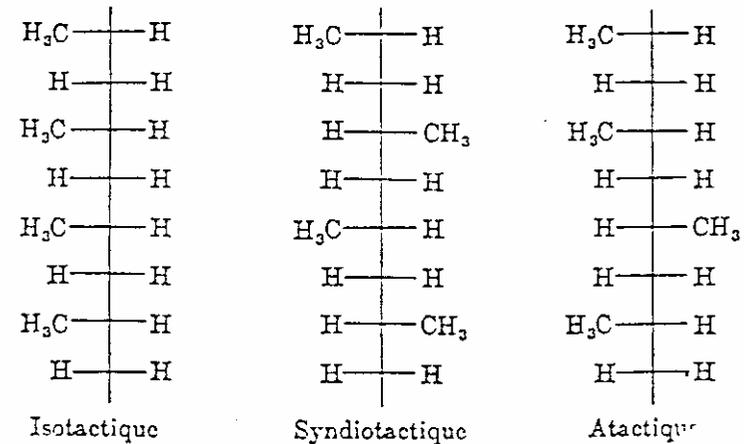
# Tacticité

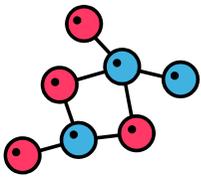


**Atactique:** groupement disposés au hasard de part et d'autre du plan (ne cristallise pas)

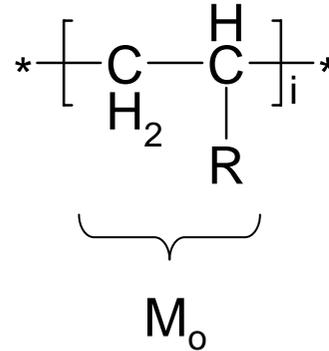
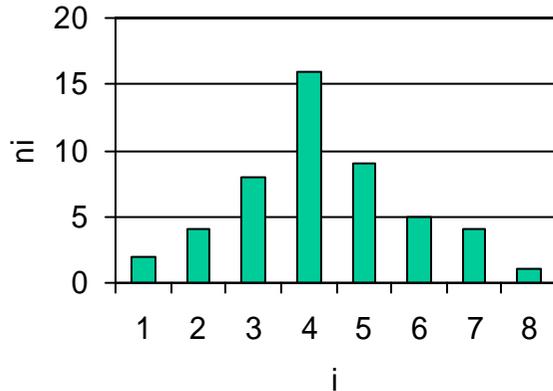
**Isotactique:** du même côté du plan (grande cristallinité)

**Syndiotactique:** alternativement de part et d'autre du plan (peuvent cristalliser)





# Degré de polymérisation (DP)



En nombre, 1er moment

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum n_i \cdot i}{\sum n_i} = \sum x_i \cdot i \quad ; \quad x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{Fraction molaire}$$

En masse, 2ème moment

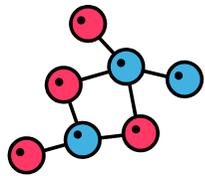
$$\overline{DP}_w = \frac{\sum n_i \cdot i^2}{\sum n_i \cdot i} = \sum w_i \cdot i \quad ; \quad w_i = \frac{n_i \cdot i}{\sum n_i \cdot i} = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

Fraction massique

$$\overline{M}_n = \overline{DP}_n \cdot M_o$$

$$\overline{M}_w = \overline{DP}_w \cdot M_o$$

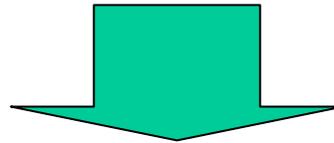
$$I = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n}$$



# Température de transition vitreuse

---

Les polymères sont généralement amorphes avec une certaine cristallinité

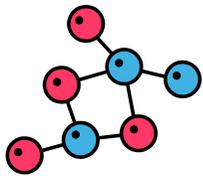


Pas de température de fusion précise  $\mapsto$  **température de transition vitreuse**

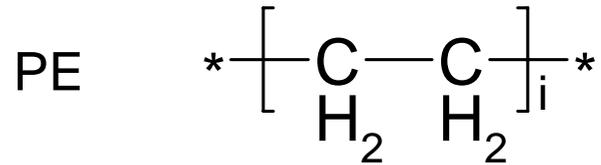
T<sub>g</sub>: Température pour le passage d'un liquide en surfusion  $\rightleftharpoons$  état vitreux

Mesuré par: DSC, dilatométrie, mesure de cisaillement, ...

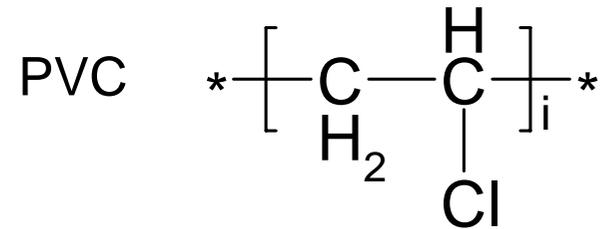
*Estimer le T<sub>g</sub> pour le PE et le PVC ?*



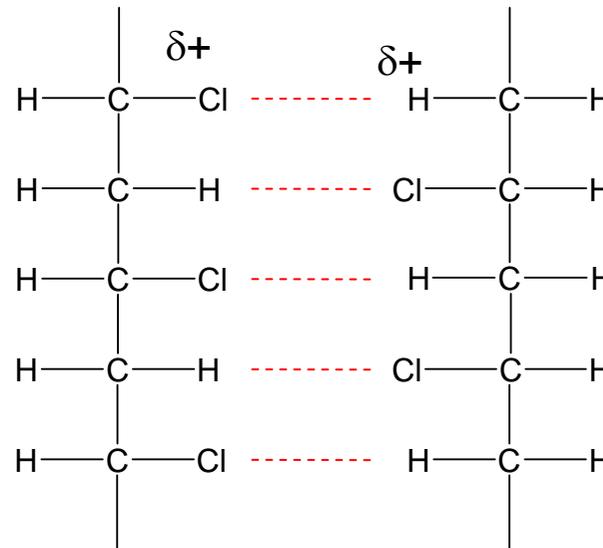
# Température de transition vitreuse (2)



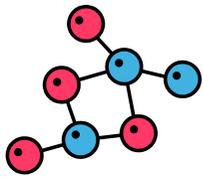
$T_g = -125 \text{ } ^\circ\text{C}$



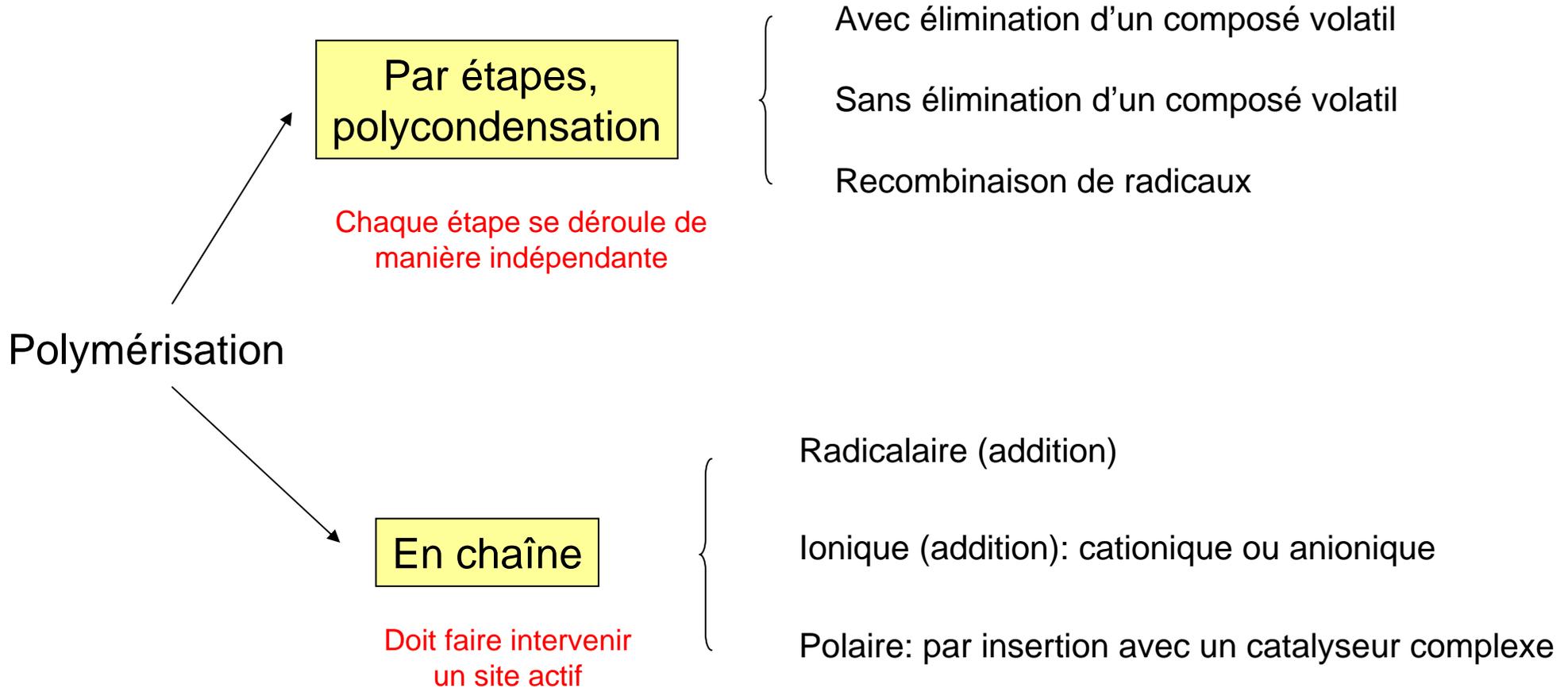
$T_g = 81 \text{ } ^\circ\text{C}$

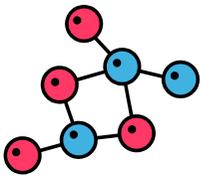


Interaction dipôle - dipôle,  
ponts hydrogènes

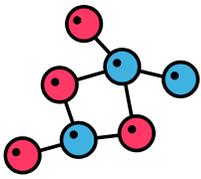


# Réaction de formation des polymères

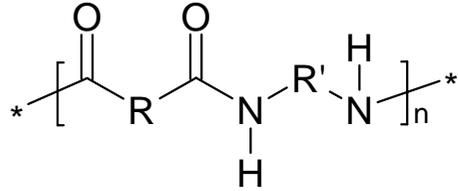




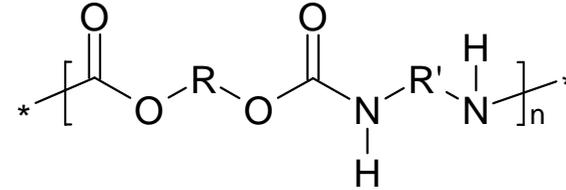
# Chapitre 5: Polycondensation



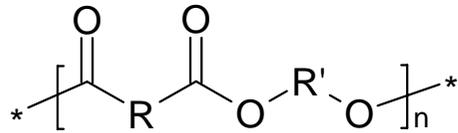
# Introduction



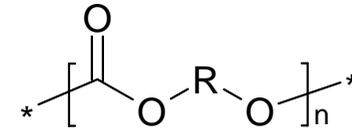
Polyamide



Polyuréthane

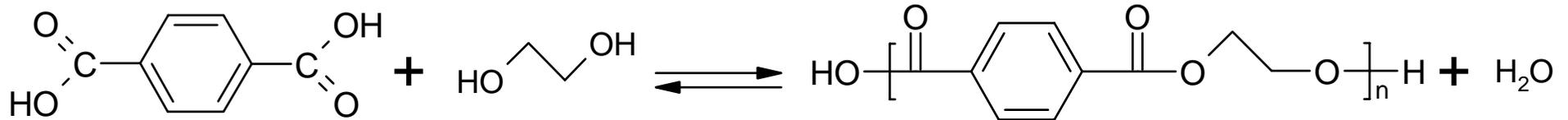


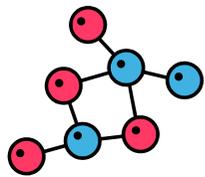
Polyester



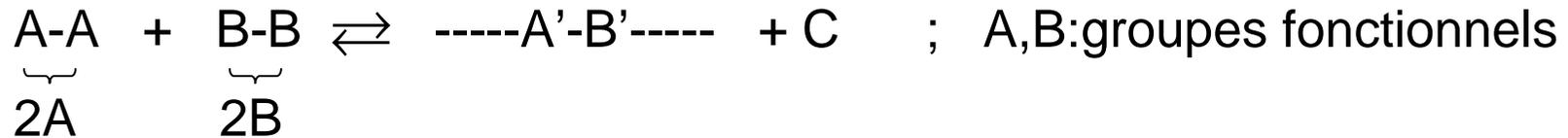
Polycarbonate

Ex. PET, polyestertéréphtalate





# Cinétique générale (1): définitions



Rapport stoechiométrique

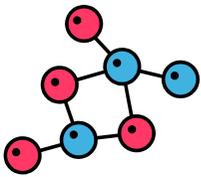
$$r = \frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} = \frac{\text{nb gpes fonctionnels de A}}{\text{nb gpes fonctionnels de B}}$$

Nb total de molécules

$$n_0 = \frac{n_{A,0}}{2} + \frac{n_{B,0}}{2}$$

Taux de conversion  
Degré d'avancement

$$p = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} \quad ; \quad 0 < p < 1$$



# Cinétique générale (2): degré de polymérisation

$$\overline{DP}_n = \frac{n_0}{n}$$

$$n_0 = \frac{n_{A,0}}{2} + \frac{n_{B,0}}{2} = \frac{n_{A,0}}{2} \cdot \left(1 + \frac{1}{r}\right)$$

$$n = \frac{n_A}{2} + \frac{n_B}{2} = \frac{n_{A,0}}{2} \cdot \frac{1+r-2pr}{r}$$

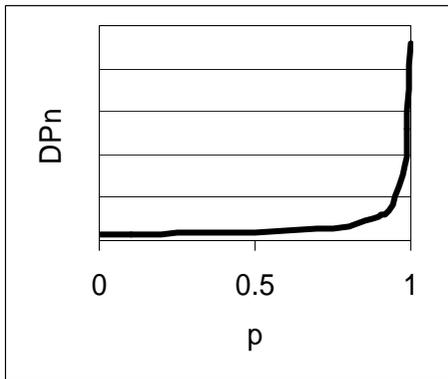
$$\overline{DP}_n = \frac{n_0}{n} = \frac{1+r}{1+r-2pr}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

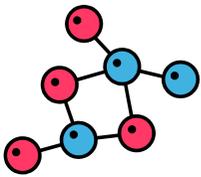
Si  $r=1$ , stoechiométrique

Degré de polymérisation max.

$$\overline{DP}_{n,\max} = \frac{1+r}{1-r}$$



# Cinétique générale (3): distribution des masses moléculaires



Calcul uniquement pour  $r=1$

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

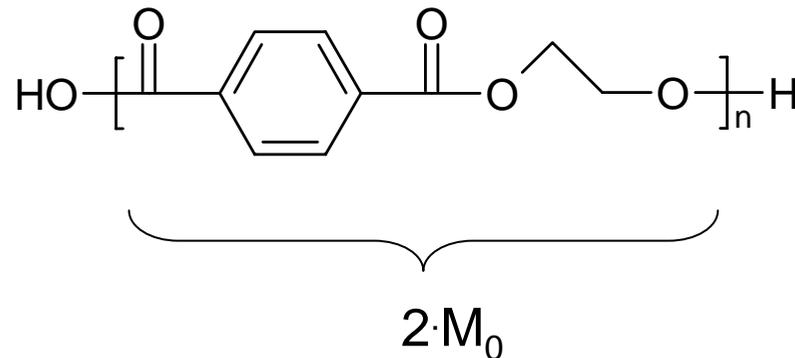
$$\overline{DP}_w = \frac{1+p}{1-p}$$

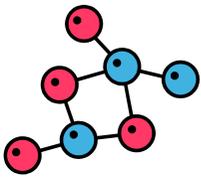
$$I = 1+p$$

$$\overline{M}_n = \overline{DP}_n \cdot M_o$$

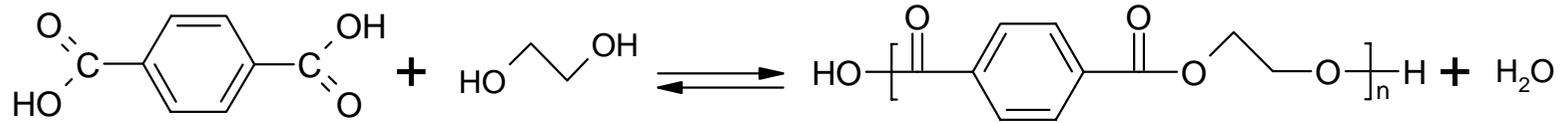
$$\overline{M}_w = \overline{DP}_w \cdot M_o$$

$$I = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n}$$



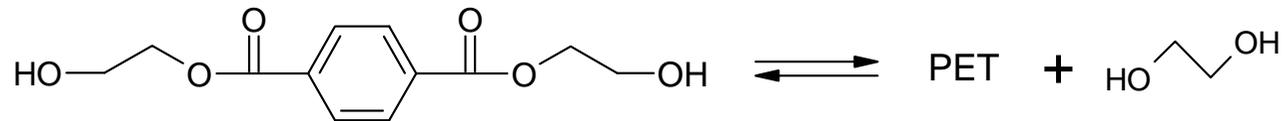


# Exemples (1): PET



Ac. téréphtalique

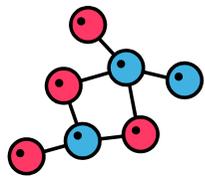
Dans la pratique on dimérise le dimère (DMT)



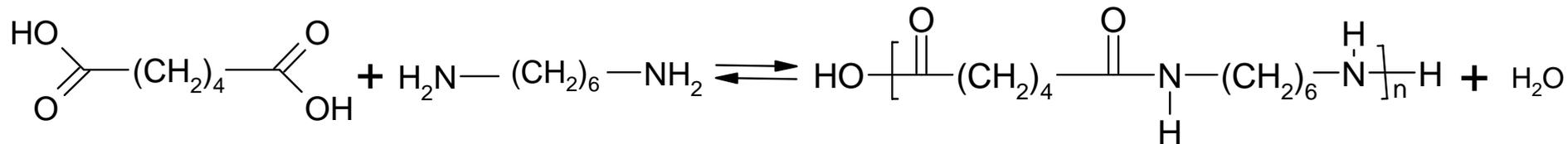
Utilisation

Fibres:  $M_n=15'000-20'000$  g/mol,  $DP_n=150-200$ ;  $p=99.3-99.5\%$

Moulages:  $M_n=25'000-35'000$  g/mol,  $DP_n=250-350$ ;  $p>99.5\%$



## Exemples (2): Nylon [6,6], PA 66



Ac. adipique

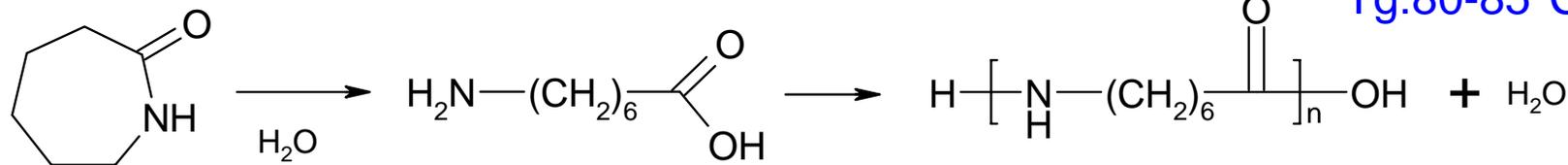
Tg:90-95°C

Utilisation

Fibres:  $M_n=11'000-18'000$  g/mol,  $DP_n=100-150$ ;  $p=99-99.4\%$

Moulages:  $M_n=20'000-34'000$  g/mol,  $DP_n=180-300$ ;  $p>99.5\%$

Cas du PA6 (Perlon)

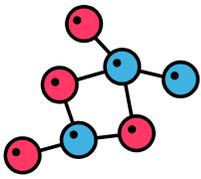


Tg:80-85°C

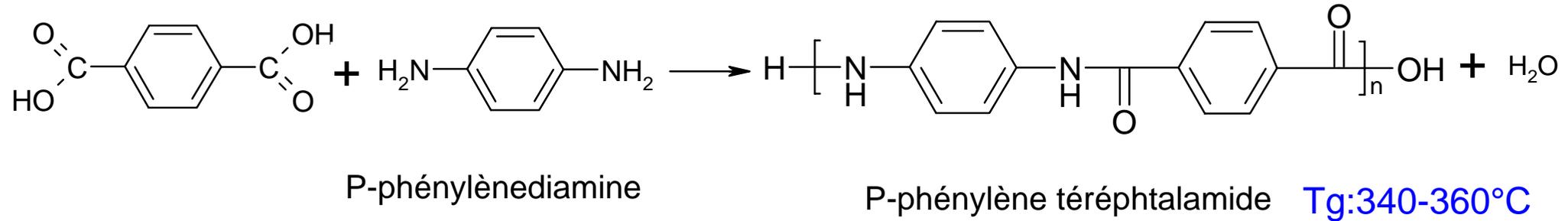
Caprolactame

PA 46, 66, 69, 610, 612, 1212

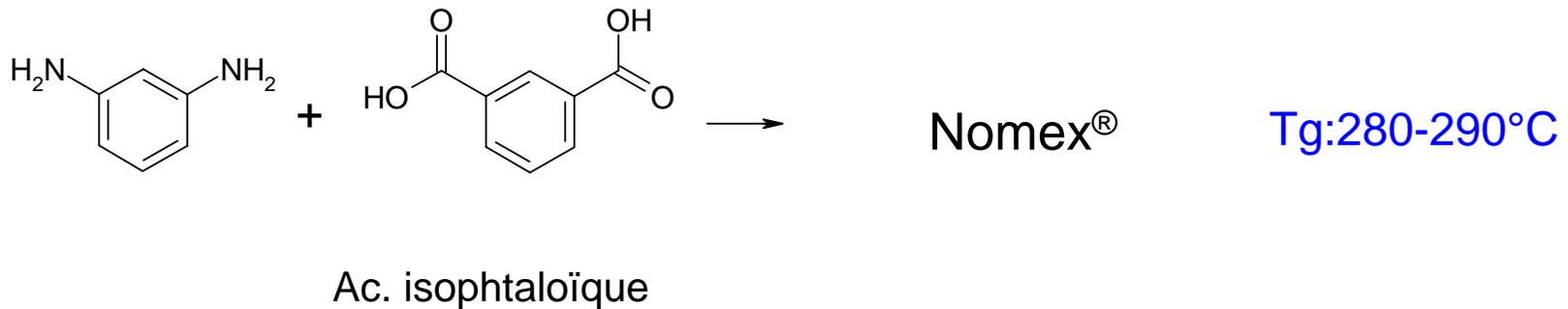
PA 6, 11, 12

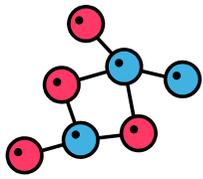


## Exemples (3): Kevlar<sup>®</sup>

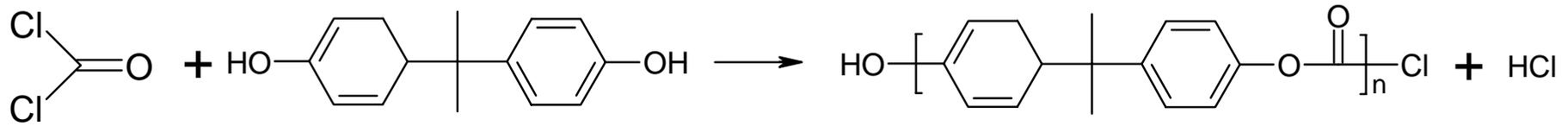


Utilisation: principalement en fibres





# Exemples (4): Polycarbonates



Phosgène

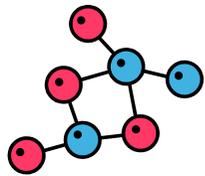
Bisphénol A

Bisphénol A polycarbonate

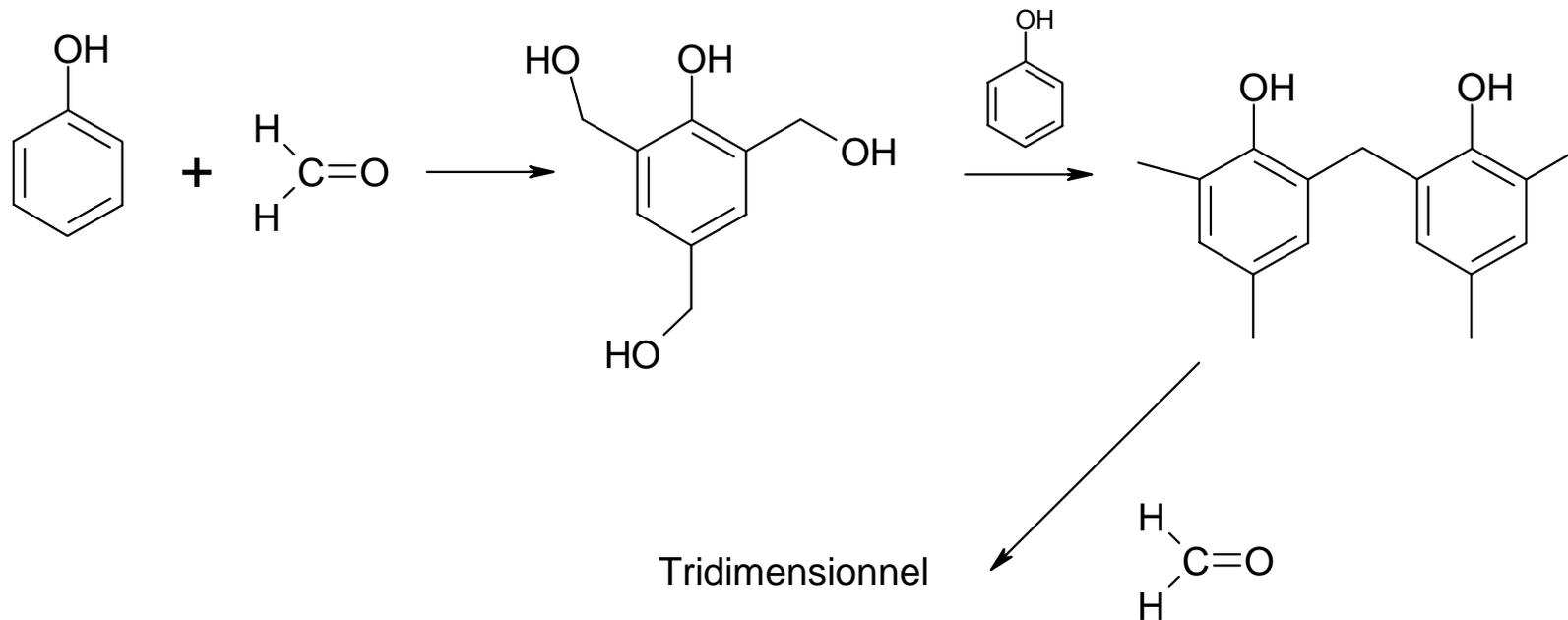
T<sub>g</sub>:145-155°C

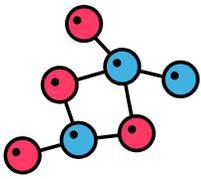
Utilisation

- Films: M<sub>n</sub>=50'000 g/mol
- Moulages, extrusion: M<sub>n</sub>=18'000-35'000 g/mol

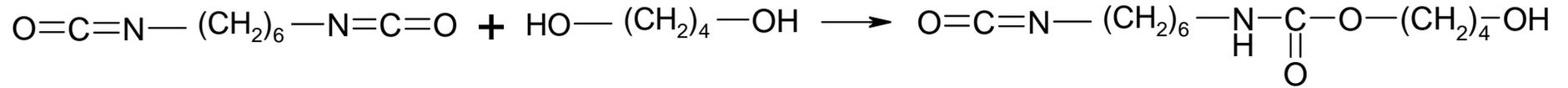


# Exemples (5): Bakélite (Bakeland 1910)



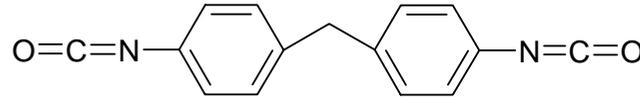
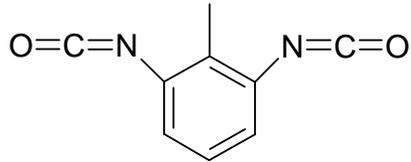


# Exemples (6): Polyuréthanes



Héxaméthylène diisocyanate

Autres monomères

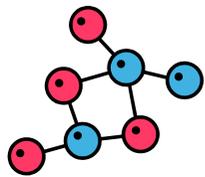


Polymère    Linéaire si addition avec un glycol (diol)  
                   Tridimensionnel si addition avec un glycérol (triol)

Réaction très exothermique, on ajoute un solvant à basse  $T_{eb}$   $\mapsto$  formation de mousse

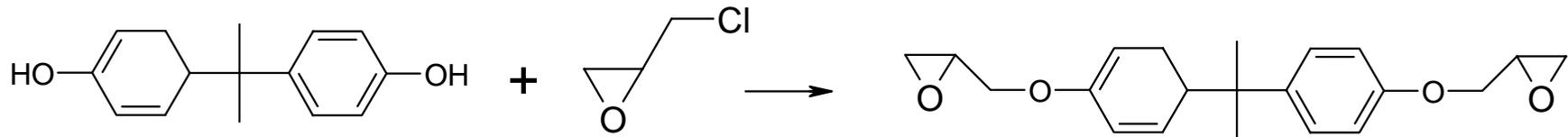
RIM





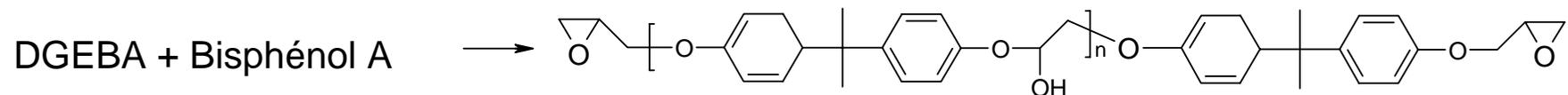
# Exemples (6): résines époxydes

M. Castan, CIBA 1938



Epichlorhydrine

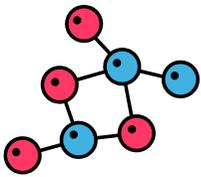
DGEBA



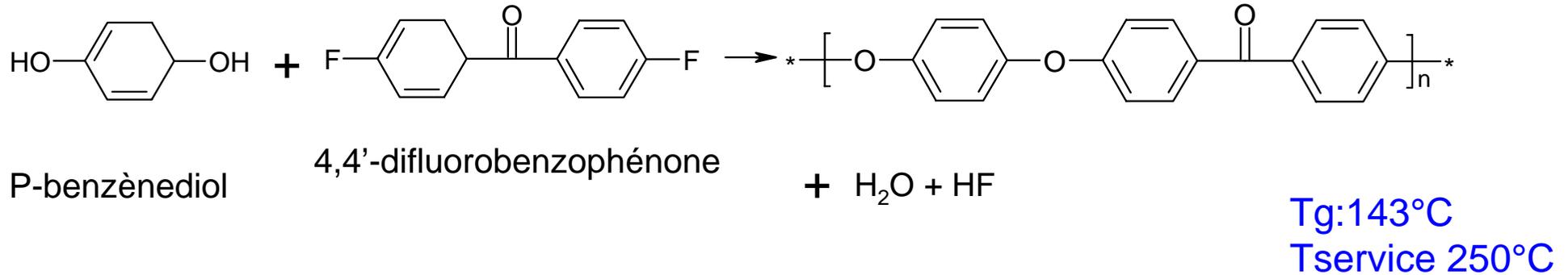
DGEBA + Bisphénol A

Résine époxyde

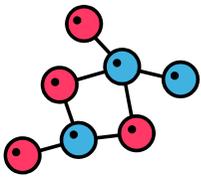
Réticulation par OH secondaire avec un durcisseur (amines, alcools, isocyanates)



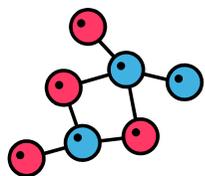
# Exemples (7): PEEK



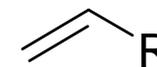
Utilisation comme matrice pour composites à haute résistance thermique



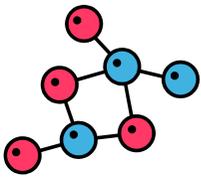
# Chapitre 6: Polymérisation radicalaire



# Monomères vinyliques



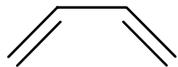
R	Molécule	Monomère	Polymère
—H	$H_2C=CH_2$	Ethylène	PE
—CH <sub>3</sub>		Propylène	PP
		Styrène	PS
—Cl		Chlorure de vinyle	PVC
—CN		Acrylonitrile	PAN
—F,F	$H_2C=CF_2$	Fluorure de vinylidène	PVF
—F,F,F,F	$F_2C=CF_2$	Tetrafluorure d'éthylène	PTFE
—COOCH <sub>3</sub>		Acrylate de méthyle	PMA
		Méthacrylate de méthyle	PMMA



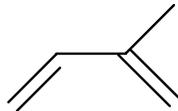
# Réticulation

---

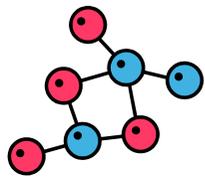
- Réticulation possible si double liaison en excès



1,3-butadiène



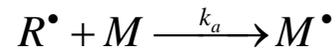
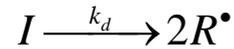
Isoprène (caoutchouc naturel)



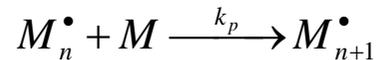
# Etapes de la polymérisation radicalaire

- 3 étapes principales

- Amorçage



- Propagation

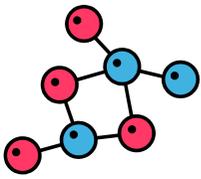


- Terminaison



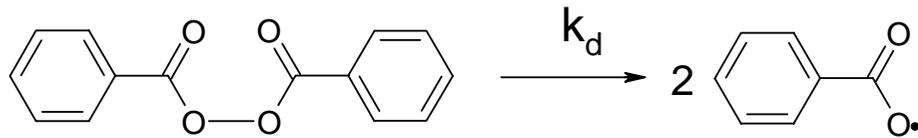
- $t_{1/2}$  d'un radical = 0.1 – 10 s (1000-10'000 rx)

- [sites actifs] =  $[M_\bullet] = 10^{-9} - 10^{-7}$  mol/l



# Etape d'amorçage

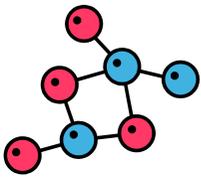
- Chimique, thermique,  $h\nu$ , redox
- Exemple: peroxyde de benzoyle



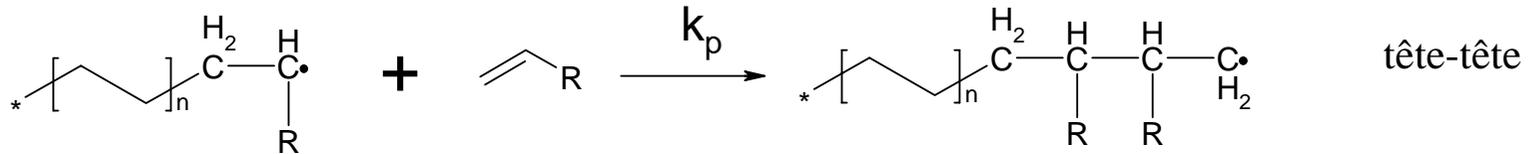
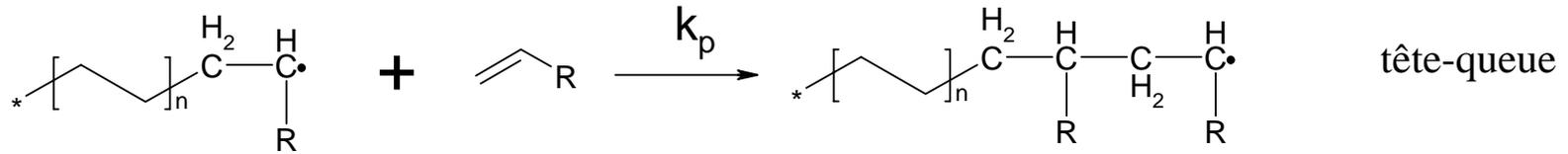
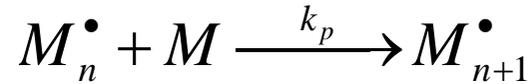
$$\text{Vitesse de décomposition} = R_t = k_d [I]$$

$$\text{Vitesse de formation des radicaux} = R_\bullet = 2f k_d [I]$$

f: facteur d'efficacité  $0.4 < f < 0.9$

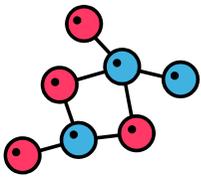


# Etape de propagation



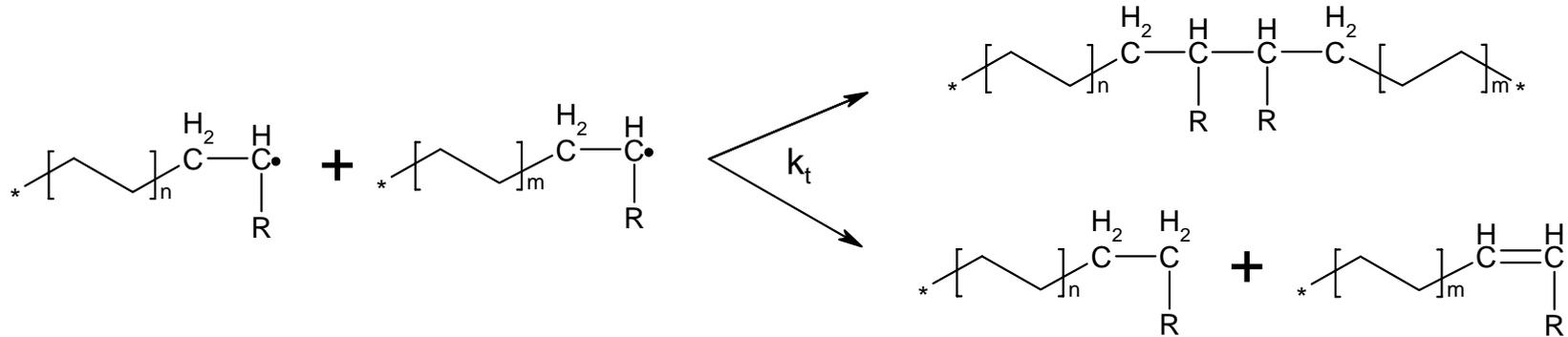
$$\text{Vitesse de propagation} = R_p = k_p [M][M^\bullet]$$

$$\sum_i [M_i^\bullet] = [M^\bullet]$$



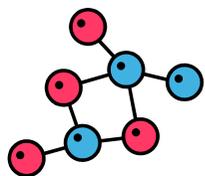
# Etape de terminaison

- Processus aléatoire

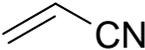
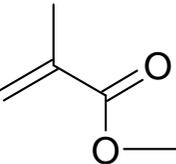
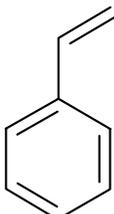
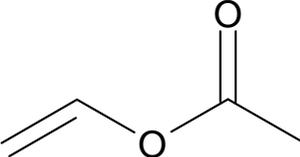


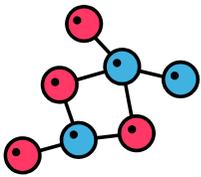
$$\text{Vitesse de terminaison} = R_t = k_t [M^\bullet]^2$$

$$\sum_i [M_i^\bullet] = [M^\bullet]$$

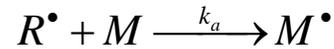
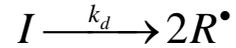


# Etape de terminaison (2)

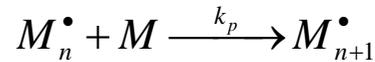
Monomère	Formule	Dismutation	Combinaison
Acrylonitrile		~0	~100
Méthacrylate de méthyle		79	21
Styrène		23	77
Acétate de vinyle		~100	~0



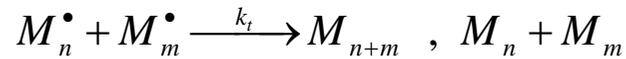
# Cinétique globale



$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2f k_d [I] - k_a [M][M^\bullet]$$

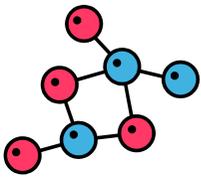


$$-\frac{d[M]}{dt} = k_a [R^\bullet][M] + k_p [M^\bullet][M]$$



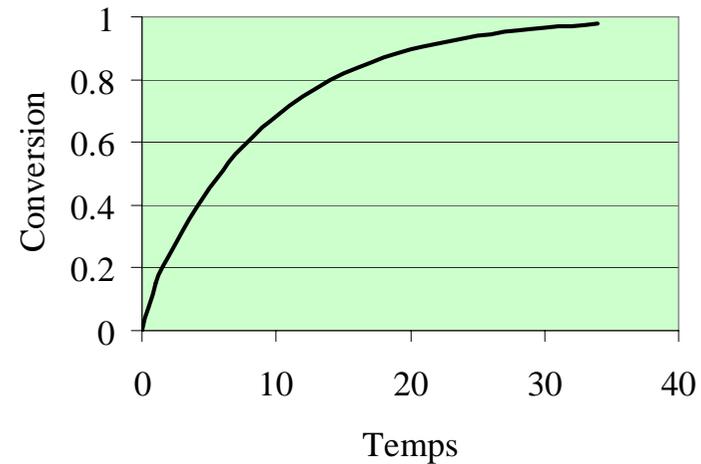
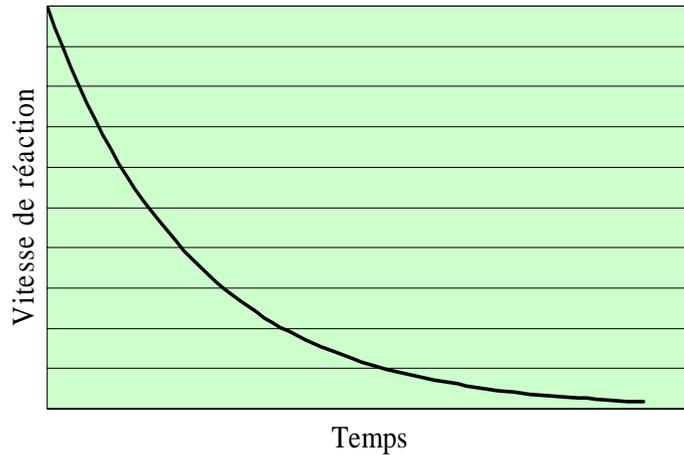
$$\frac{d[M^\bullet]}{dt} = k_a [R^\bullet][M] - k_t [M^\bullet]^2$$

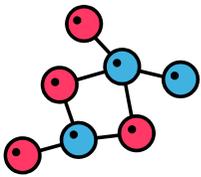
Hypothèse QSS  $\frac{d[M^\bullet]}{dt} = 0$



# Vitesse de polymérisation

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \left( \frac{2f k_d k_p^2}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] = k_p \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} [M]$$

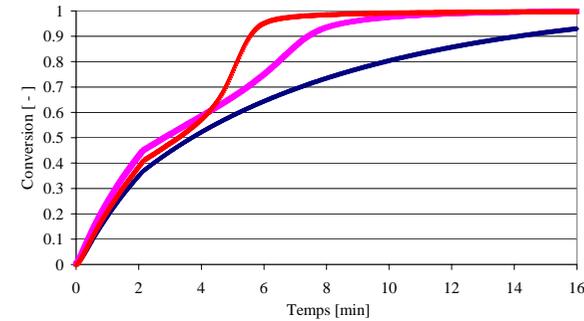
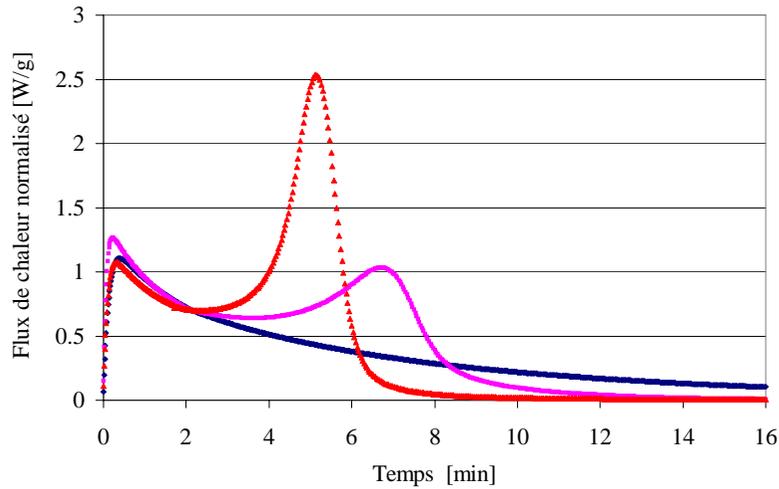
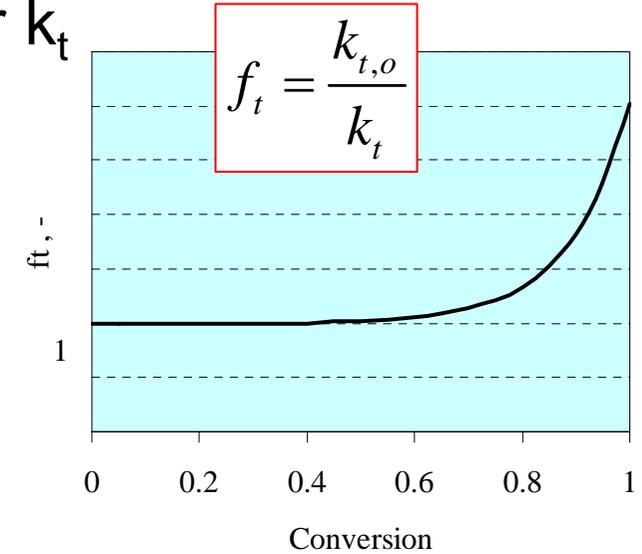


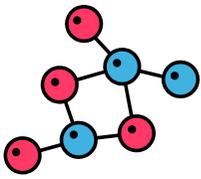


# Effet de gel : Trommsdorf

- Influence du taux de conversion sur  $k_t$

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \left( \frac{2f k_d f_t k_p^2}{k_{t,o}} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$



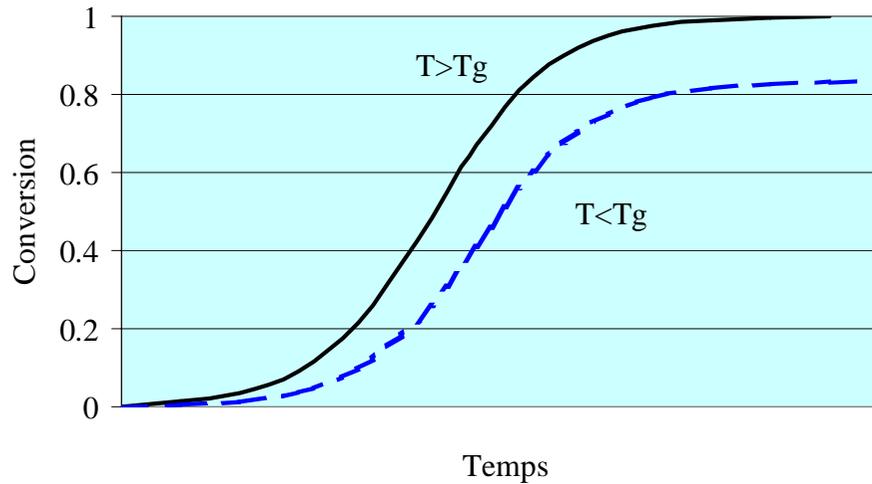


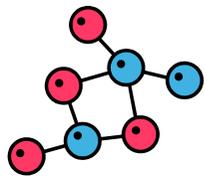
# Effet de vitrification

- Limitation du taux de conversion pour  $T < T_g$

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \left( \frac{2f k_d f_t f_p^2 k_{p,o}^2}{k_{t,o}} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

$$f_p = \frac{k_p}{k_{p,o}}$$



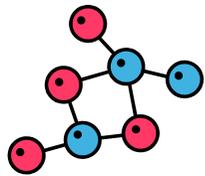


# Distribution de masses moléculaires : longueur de chaîne

---

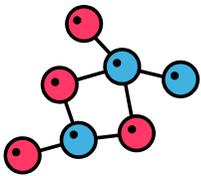
- Longueur de chaîne cinétique
 
$$\bar{\nu} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{k_t[M^\bullet]} = \frac{k_p[M]}{(2f k_d k_t [I])^{1/2}} = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_t R_p}$$
- Longueur de chaîne matérielle
 
$$\bar{DP}_n = \bar{\nu} \quad \text{dismutation}$$

$$\bar{DP}_n = 2\bar{\nu} \quad \text{combinaison}$$



# Distribution masses moléculaires

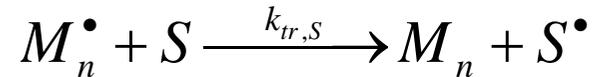
- Probabilité de réaction  $\bar{p} = \frac{R_p}{\sum R_j} = \frac{R_p}{R_p + R_t} = \frac{\bar{v}}{1 + \bar{v}}$
- Distribution en nombre  $\bar{DP}_n = a \frac{1}{1 - \bar{p}}$  ( $a=1$ , dismutation,  $a=2$ , combinaison)
- Distribution en masse  $\bar{DP}_w = \frac{1 + \bar{p}}{1 - \bar{p}}$
- Polydispersité  $H = \frac{\bar{DP}_w}{\bar{DP}_n} = 1 + \frac{\bar{p}}{a}$  ( $\approx 2$  *dism.*,  $\approx 1.5$  *combinaison*)



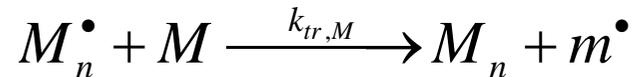
# Réactions de transfert

---

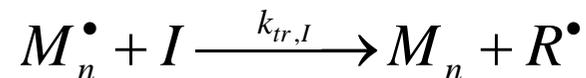
- Transfert au solvant

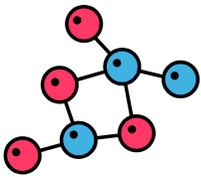


- Transfert au monomère



- Transfert à l'amorceur





# Réactions transfert : degré de polymérisation

---

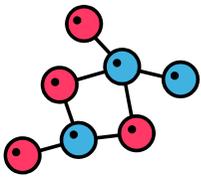
$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{R_t}{R_p} + \frac{R_{tr,S}}{R_p} + \frac{R_{tr,I}}{R_p} + \frac{R_{tr,M}}{R_p}$$

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{a\bar{v}} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_M, \quad C_j = \frac{k_{tr,j}}{k_p}$$

$$C_S \sim 10^{-6} - 10^{-4}$$

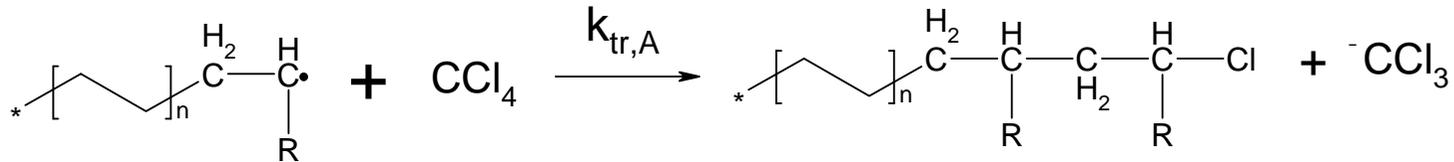
$$C_I \sim 10^{-3} - 10^{-1}$$

$$C_M \sim 10^{-6} - 10^{-5}$$

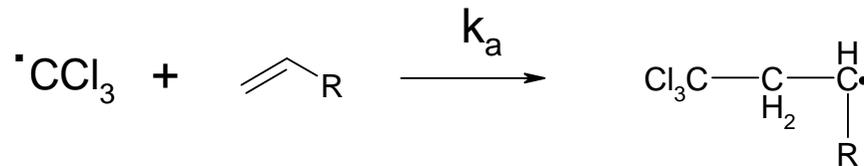


# Agent de transfert

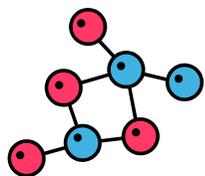
- Molécules active dans les réactions de transfert = *régulateurs*



- Transfert de la chaîne cinétique
- Arrêt de la chaîne matérielle

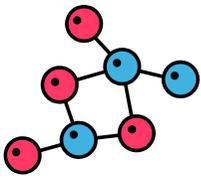


- Exemples :  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{R-SH}$

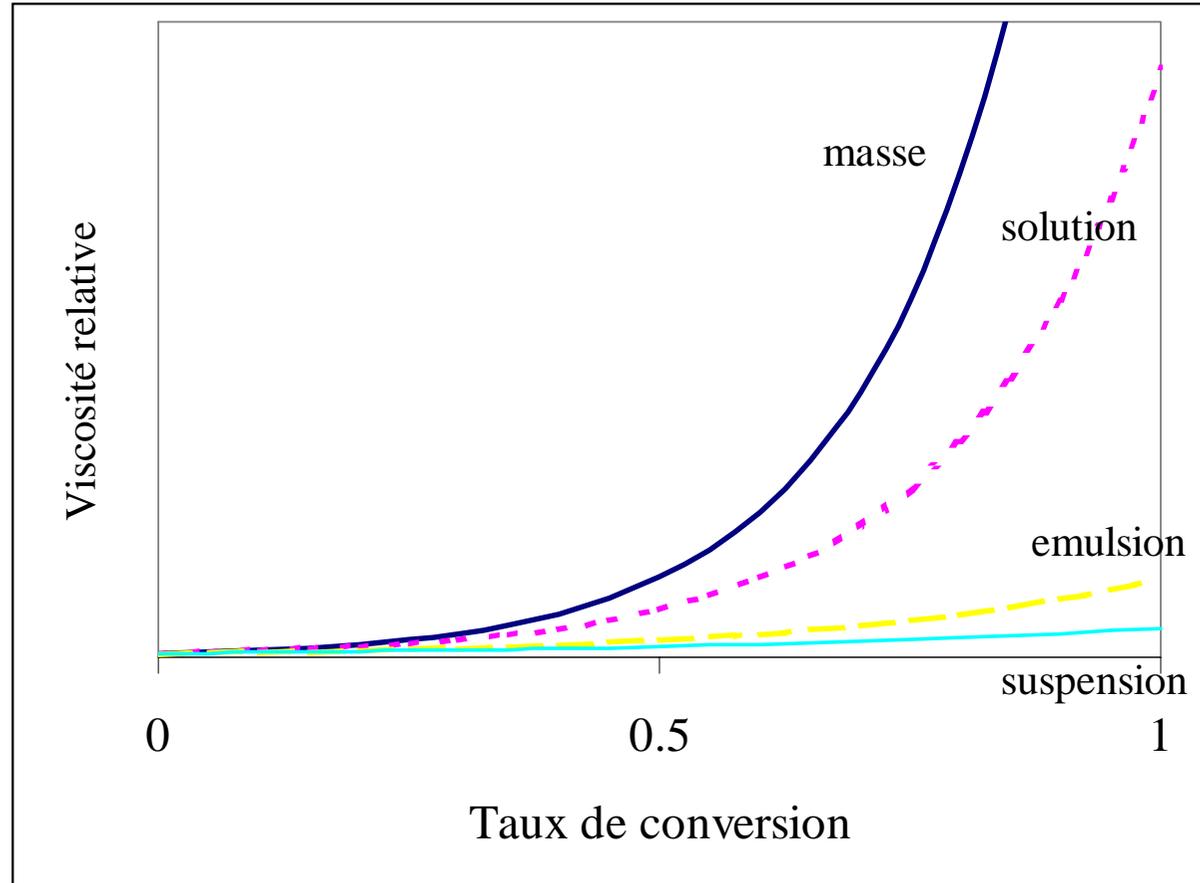


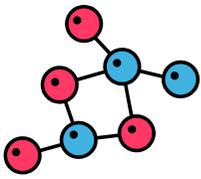
# Techniques de polymérisation

Polymérisation en :	Avantages	Désavantages	Polymères
<p><i>Masse</i> (sans solvant ni milieu dispersant)</p>	<p>Haute performance Faible coûts de séparation Haute pureté du produit Pas de réactions de transfert</p>	<p>Haute viscosité (problèmes d'évacuation de chaleur et d'homogénéité) Problèmes de pompage "fouling" du réacteur aux parois</p>	<p>LDPE, LLDPE, PVC, PS, HIPS, PMMA, PA, Polyester</p>
<p><i>Solution</i> (polymérisation du monomère dissout dans le solvant)</p>	<p>Faible viscosité Meilleure homogénéité thermique et de concentration. Peu de blocage de réacteur</p>	<p>Faible capacité (p/r masse) Coût élevés de séparation Souvent les solvants sont toxiques et inflammables Réactions de transfert</p>	<p>SBR, PVA, PAN, PS, PVAL, EPDM</p>
<p><i>Suspension</i> (polymérisation de gouttelettes de monomère + amorceur dispersées dans une phase inerte ou précipitation du polymère dans la phase monomère.)</p>	<p>Faible viscosité Bon transfert de chaleur Coût de séparation faibles p/r émulsion</p>	<p>Faible capacité (p/r masse) Mode de fonctionnement discontinu Eaux usées "fouling" du réacteur aux parois</p>	<p>PVC, ABS, PVA, PMMA, SAN, PTFE, SBR, NBR</p>
<p><i>Emulsion</i> (Formation de petites particules de polymère via des micelles ou nucléation homogène dans la phase dispersée de gouttelettes de monomère dans un solvant inerte contenant l'amorceur)</p>	<p>Faible viscosité Bon transfert de chaleur Haute vitesse de polymérisation Hautes masses moléculaires</p>	<p>Coût élevés de séparation Eaux usées "fouling" du réacteur aux parois L'émulsifiant se retrouve comme impureté dans le polymère</p>	<p>SBR, PVA, PAN, PS, PVAL, EPDM</p>



# Evolution de la viscosité





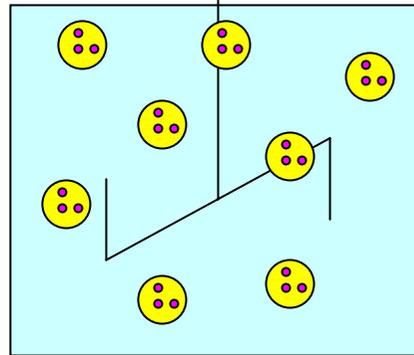
# Suspension / Emulsion

 Eau + surfactants

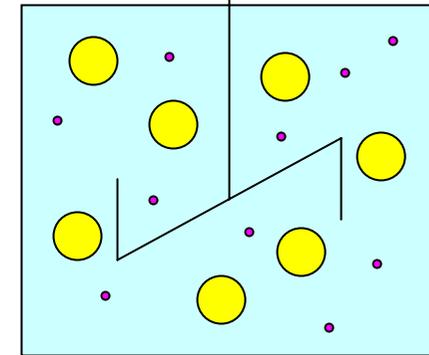
 Monomère

 Amorceur

Suspension



Emulsion



Phase continue : Eau + surfactants (PVOH/PVA)

Eau + surfactants (K-Laurate) + amorceur

Phase dispersée: Monomère + amorceur

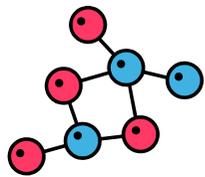
Monomère

Taille des particules: 10 – 1000  $\mu\text{m}$

0.05 – 5  $\mu\text{m}$

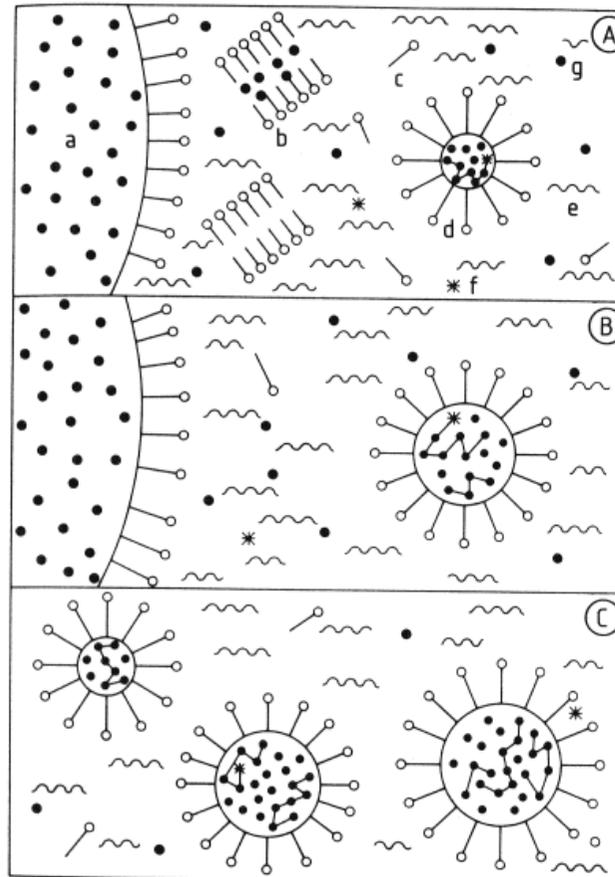
Produit final: Filtrable

Latex (émulsion de polymère dans l'eau)



# Détails d'une polymérisation en émulsion

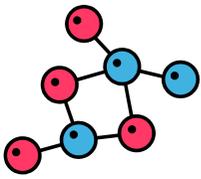
- a) Goutte de monomère
- b) Micelle
- c) Emulsifiant
- d) Particule de latex
- e) Eau
- f) Radical\*
- g) Monomère



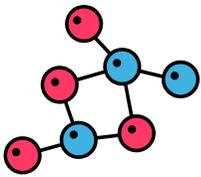
Nucléation

Croissance de la  
particule

Etape finale

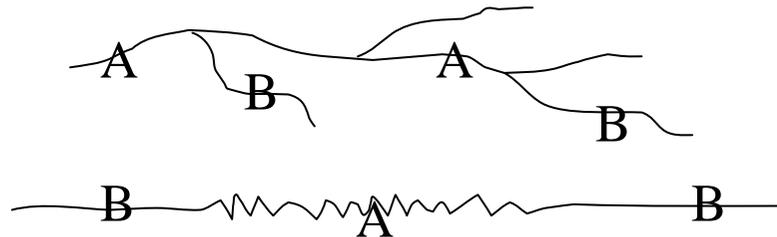


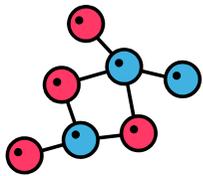
# Chapitre 7: Copolymérisation radicalaire



# Copolymérisation

- Pourquoi ?
  - Amélioration des propriétés des homopolymères
  - Difficile de faire des alliages ( $\Delta S \sim 0$ )
- Types de copolymères
  - Alterné -A-B-A-B-A-B-
  - Statistique -A-A-B-A-B-B-A-B
  - Greffé
  - Bloc

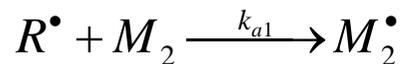
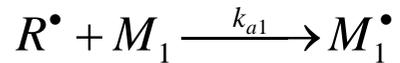
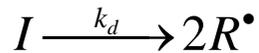




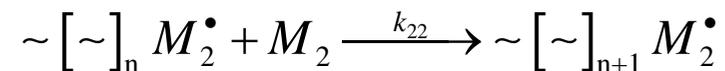
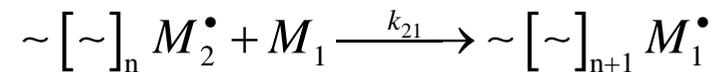
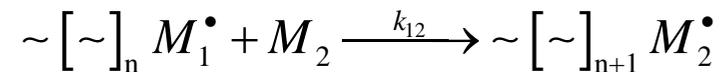
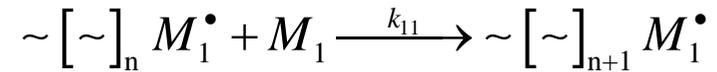
# Cinétique de copolymérisation

2 monomères :  $M_1, M_2$

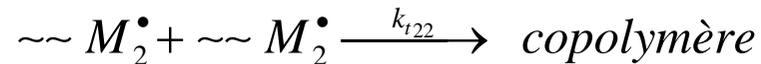
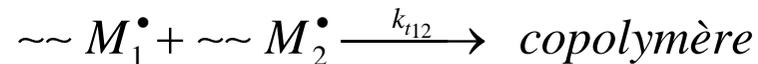
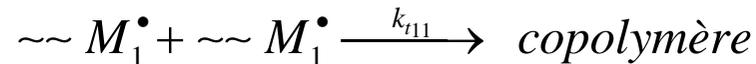
amorçage

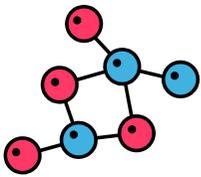


propagation



terminaison





# Cinétique de copolymérisation

Vitesse de disparition des monomères

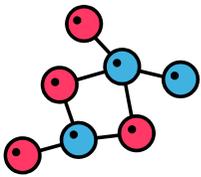
$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] + k_{a1}[\cancel{R^\bullet}][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{a2}[\cancel{R^\bullet}][M_2]$$

Equation de composition du copolymère statistique

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{d[m_1]}{d[m_2]} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2]}$$

$$\frac{d[m_1]}{d[m_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} \quad ; \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad , \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$



# Equation de composition

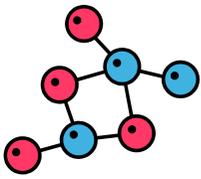
---

Fractions molaires

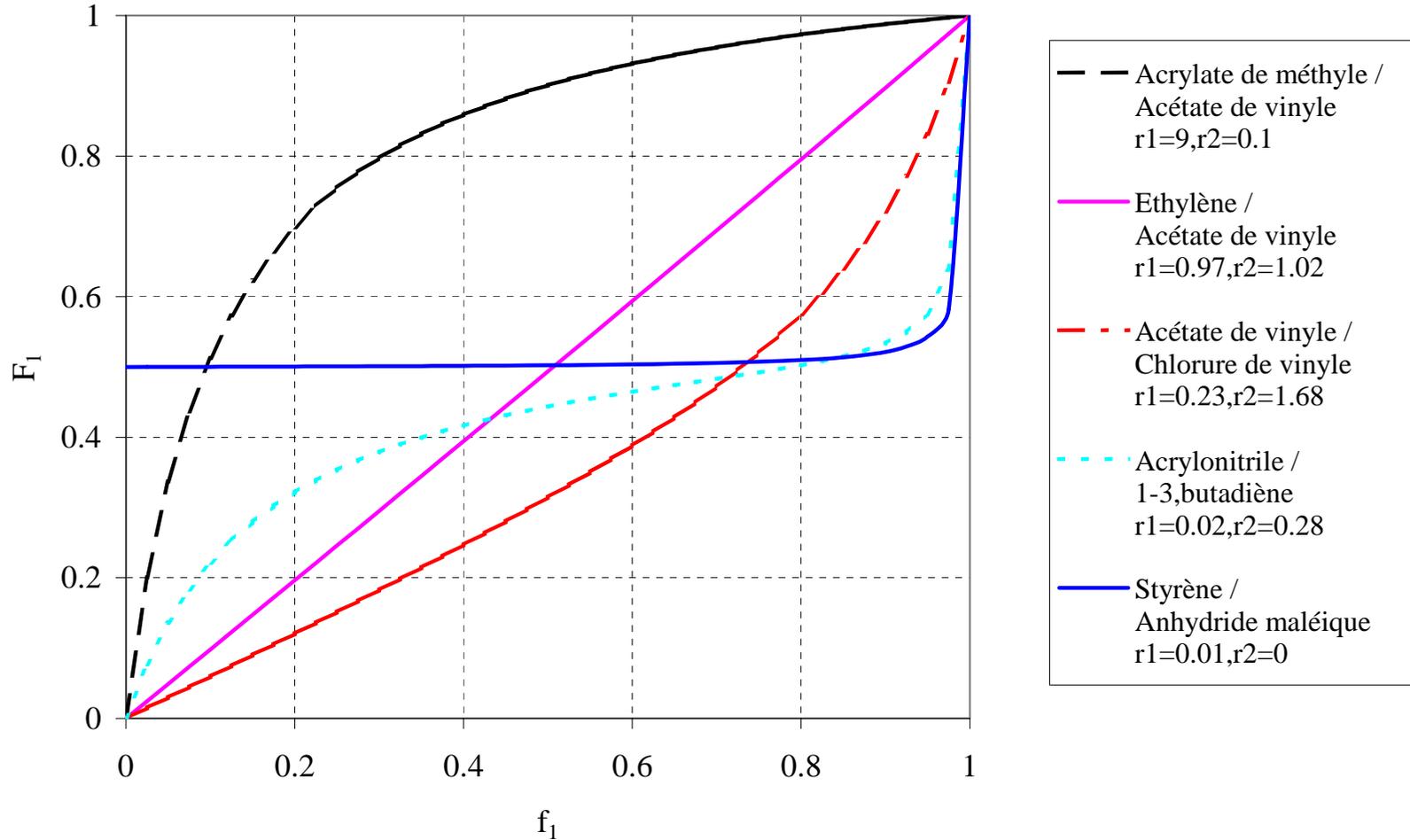
$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad ; \quad F_1 = 1 - F_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]} = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

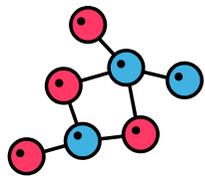
Composition instantanée

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad \text{Eq. Alfred - Mayo - Lewis}$$

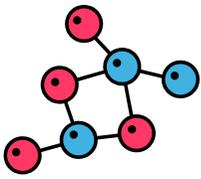


# Exemple de composition



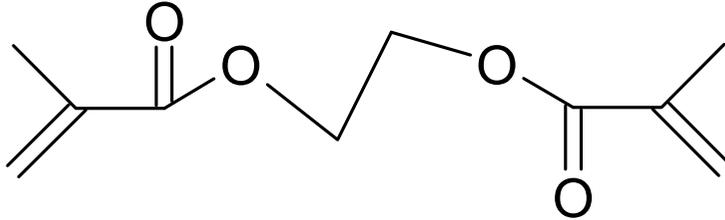


# Chapitre 8: Polymérisation de diènes

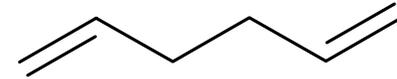


# Monomères tétrafonctionnels

Groupes vinyls indépendants

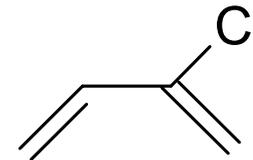
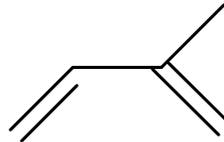
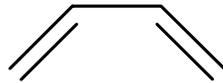


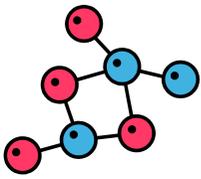
*Tridimensionnel*



*Linéaire*

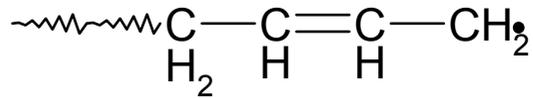
Diènes conjugués



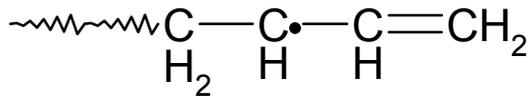


# Isoméries

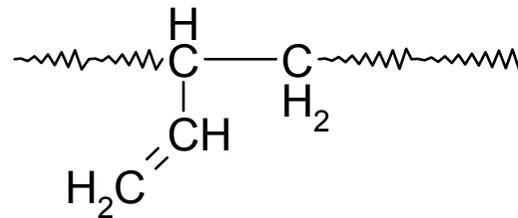
Les diènes laissent des doubles liaisons dans le polymère formé  $\mapsto$  réticulation possible



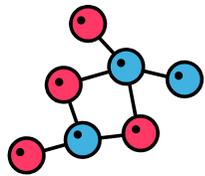
Double liaison dans la chaîne  $\mapsto$  **Isomérie *Cis, Trans***  
(caténaire)



Double liaison hors de la chaîne  $\mapsto$  **Tacticité**  
(latérale)





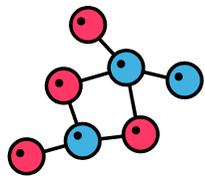


# Vulcanisation des élastomères (1)

---

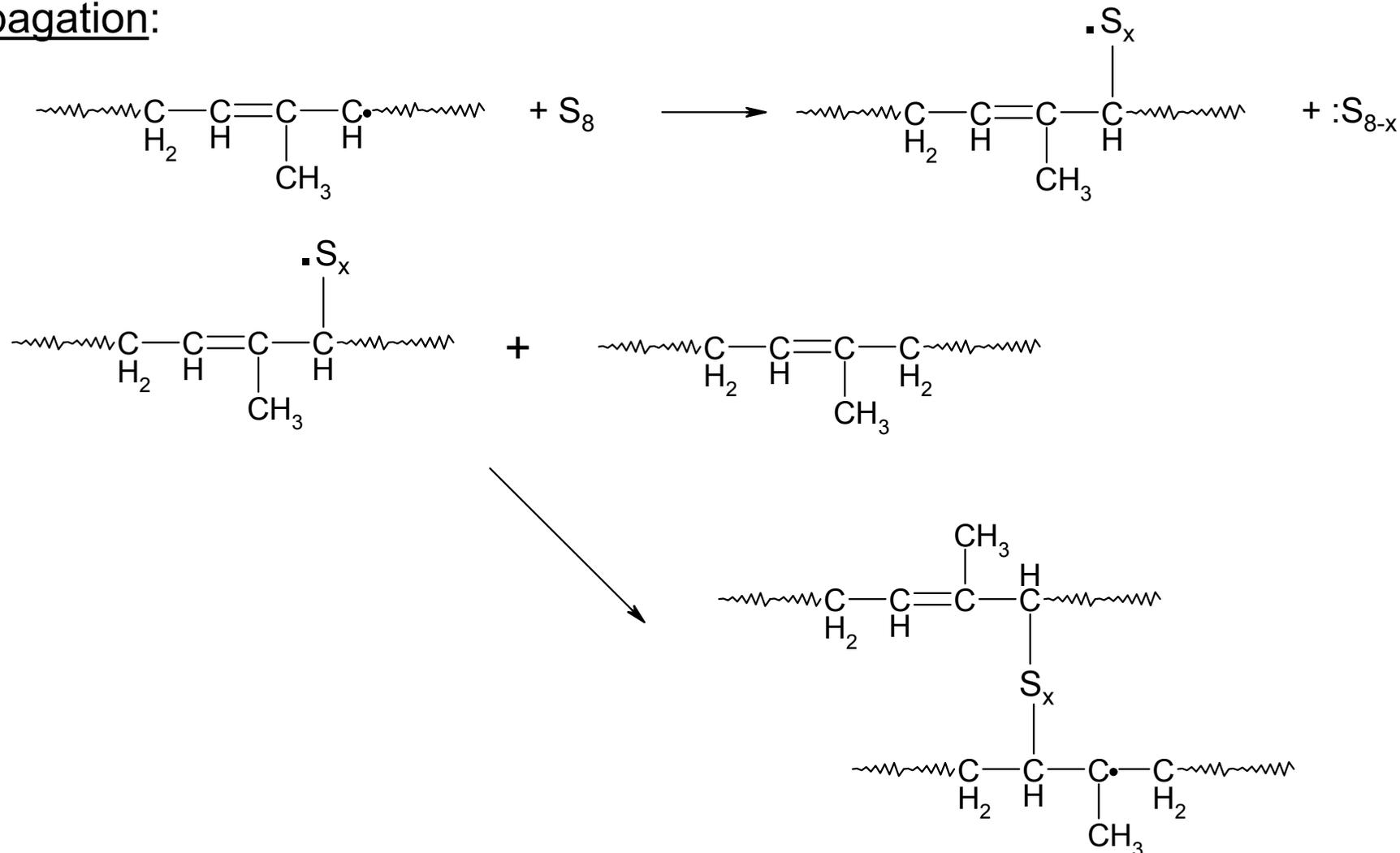
- Elastomères non vulcanisés = liq. Très visqueux,  $-50^{\circ}\text{C} > T_g > -80^{\circ}\text{C}$
- Vulcanisation au soufre (Goodyear, 1839)
  - Réaction chimique  $\rightarrow$  ponts entre les chaînes polymères
- Goodyear découvrit qu'en chauffant un élastomères avec du soufre, on obtient un réseau tridimensionnel
- Elastomères vulcanisés = solides élastiques
  - Qui se déforment de manière réversible

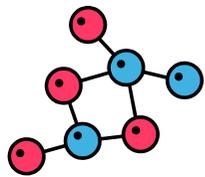




# Vulcanisation des élastomères (3)

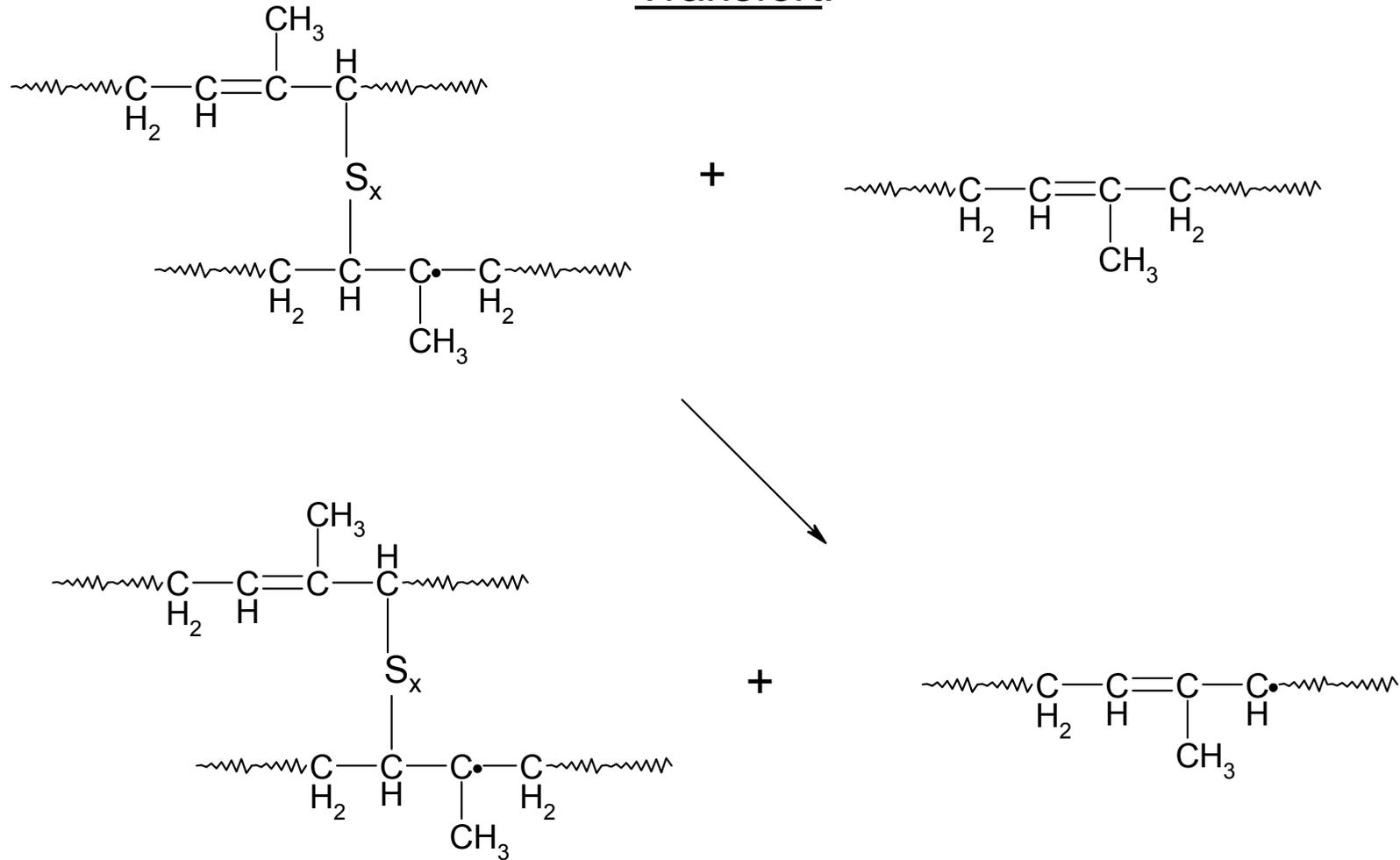
Propagation:

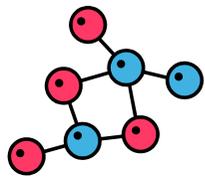




# Vulcanisation des élastomères (4)

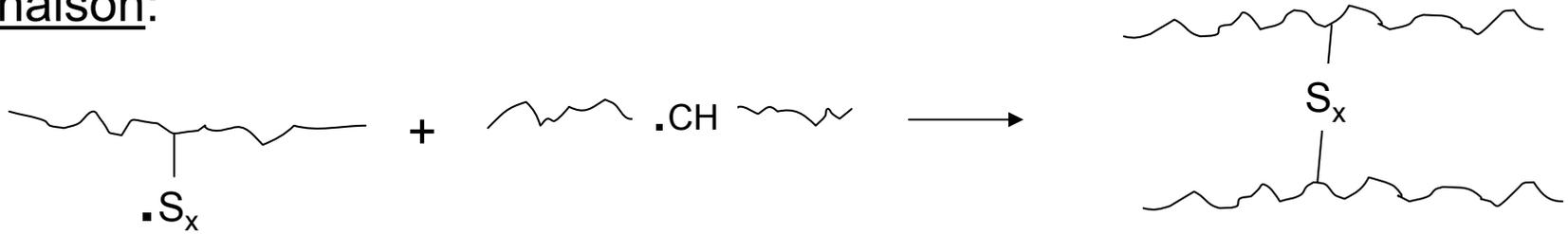
Transfert:



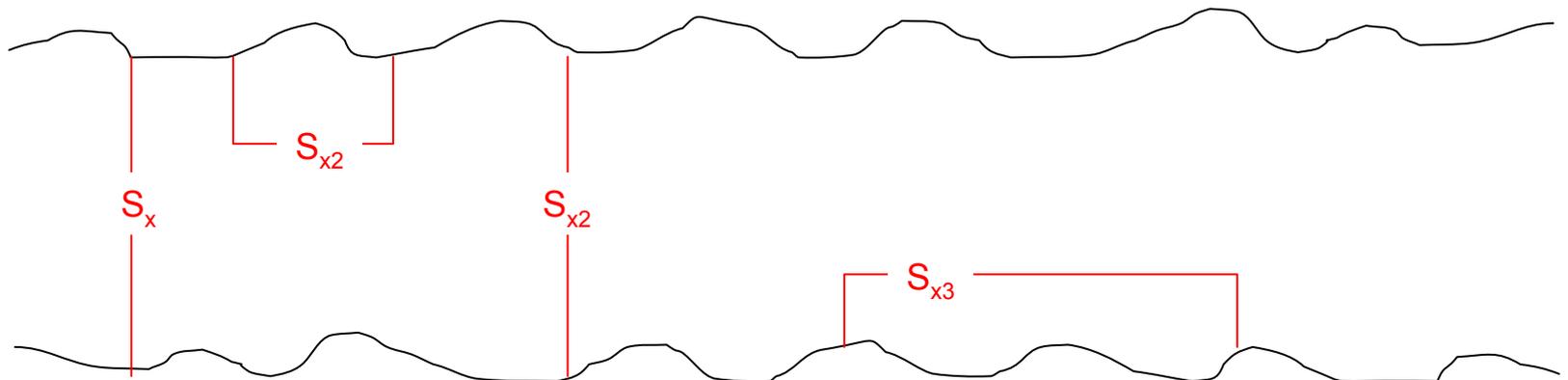


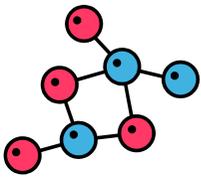
# Vulcanisation des élastomères (5)

Terminaison:

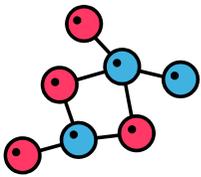


Polymère vulcanisé:





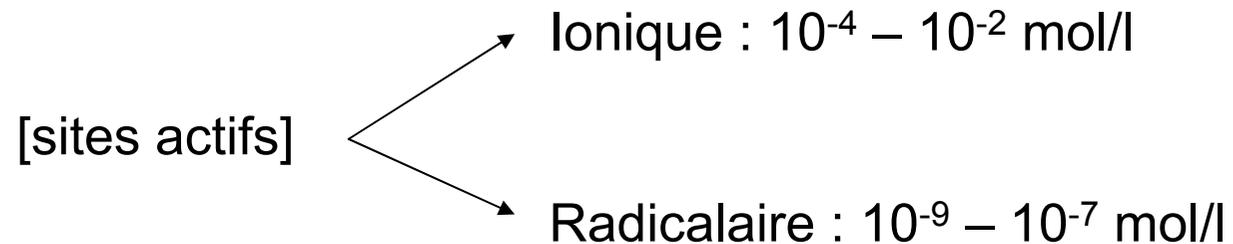
# Chapitre 9: Polymérisations ioniques

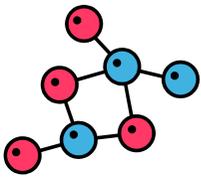


# Introduction (1)

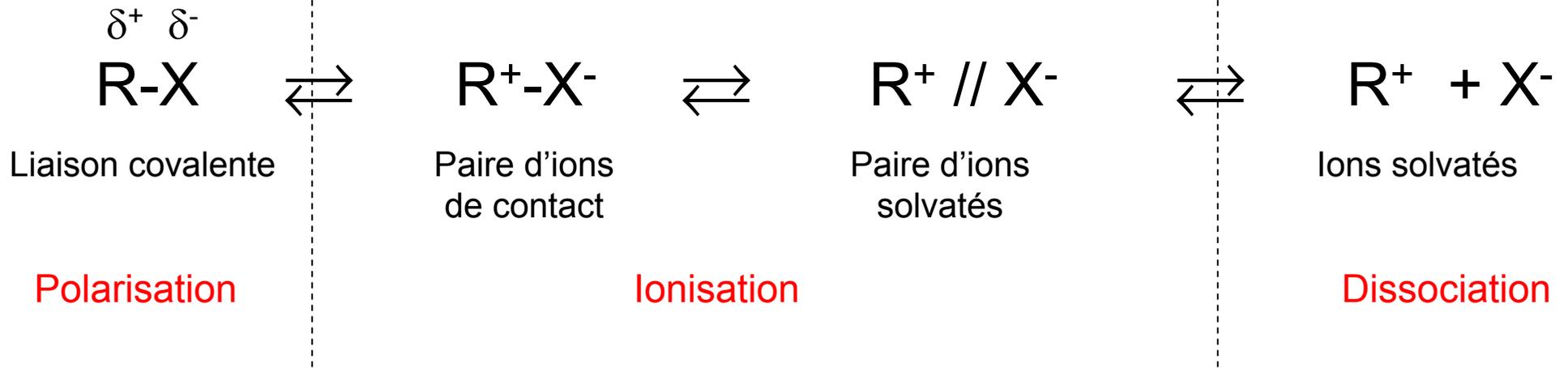
---

- Les polymérisation ioniques sont beaucoup plus rapides que les polymérisations radicalaires car :

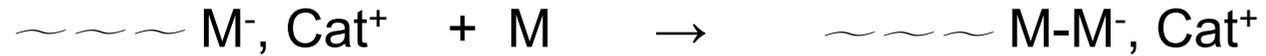




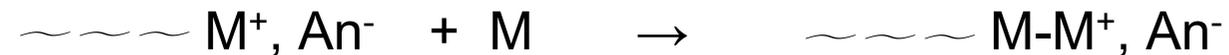
# Introduction (2)

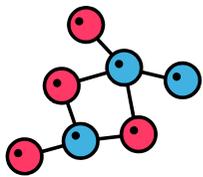


Poly. anionique



Poly. cationique



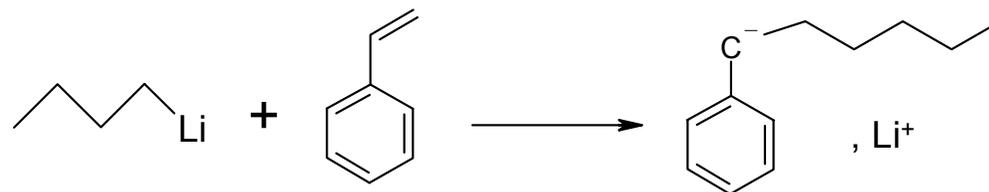


# Polym. anionique (1): amorçage

- Bases classiques: NaOH, KOH, alcoolates, KNH<sub>2</sub>, ...

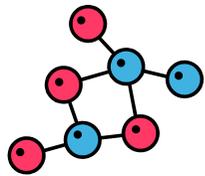


- Bases très fortes, organométalliques: BuLi, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li, ...



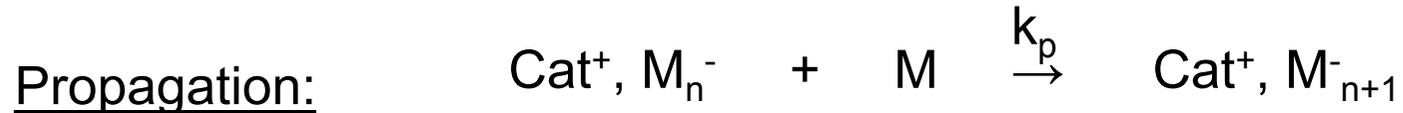
- Métaux alcalins (transfert d'e<sup>-</sup>): Na, Li, K



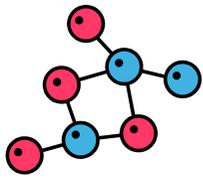


## Polym. anionique (2): propagation et terminaison

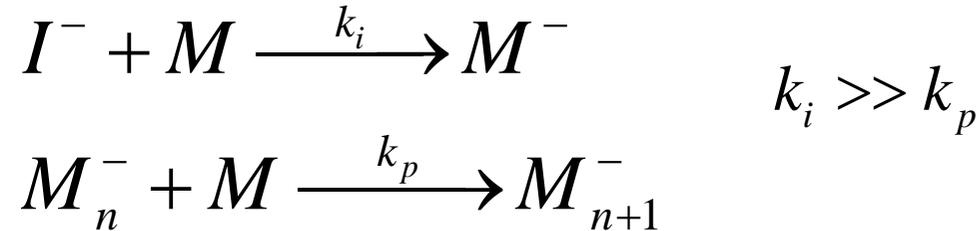
---



- Terminaison:
- Rare en polym. Anionique  $\mapsto$  **polymères vivants**
  - Terminaison par impuretés électrophiles ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , acides, ...)
  - Synthèses de polymères fonctionnalisés

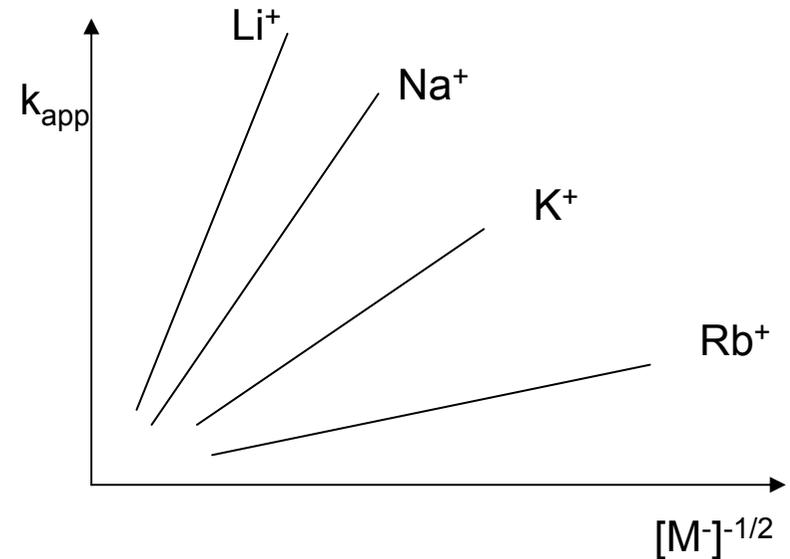


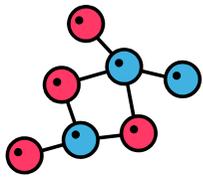
# Polym. anionique (3): cinétique simple



$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^-] \approx k_{app} [M] \quad , \quad [M^-] \sim [I]$$

$$\bar{v} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^-]} = p \frac{[M]_0}{[I]}$$

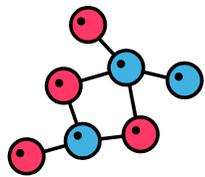




## Polym. anionique (4): utilisation

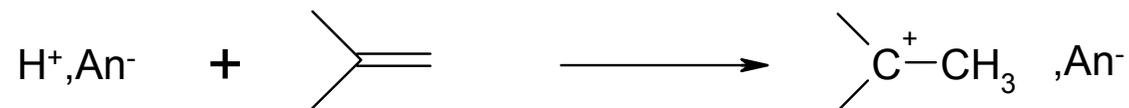
---

- Réaction privilégiée pour la fabrication de polymères fonctionnalisés
- Réaction privilégiée pour la fabrication de copolymères blocs
- Possibilité de modifier à souhait le polymère en croissance grâce au caractère *vivant*.



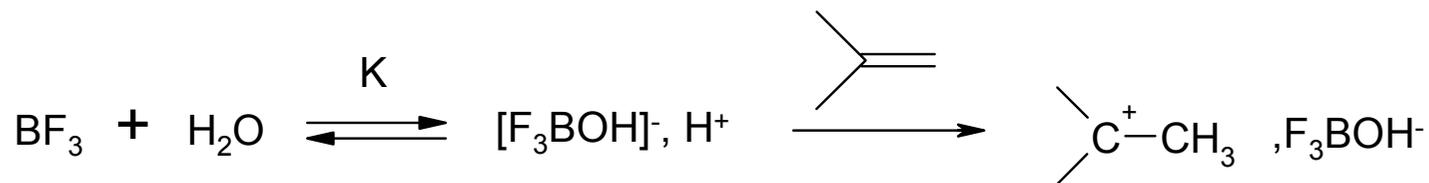
# Polym. cationique (1): amorçage

- Acides forts (Brönsted):  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , ...

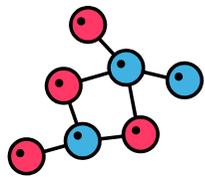


- Acides de Lewis + coamorceur (ac. de Brönsted faible)

$\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ , ..       $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , phenol, ...







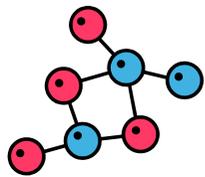
# Polym. cationique (3): cinétique I

---

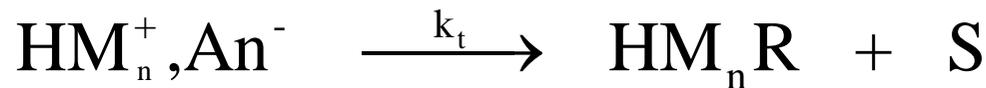
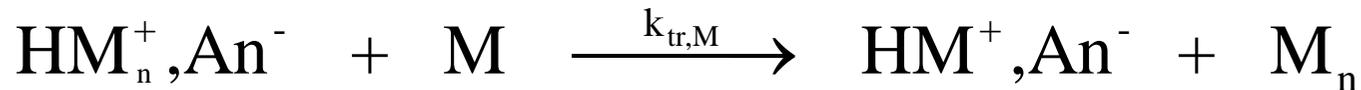
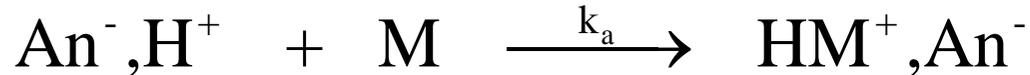
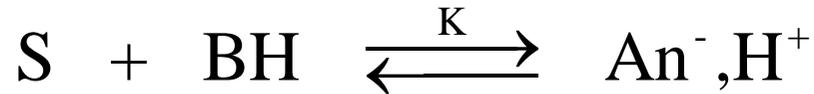
Polym. anionique  $\mapsto$  **simple**

Polym. cationique  $\mapsto$  **complexe**

- Réactions très rapides  $\gg$  anioniques  $\gg$  radicalaires
- Etat stationnaire en sites actifs rares
- Plusieurs espèces de site actifs (ions libres, paire d'ions, agrégats, ..)
- Terminaison  $f(T)$
- Transfert de chaîne au monomère à une influence directe sur la masse moléculaire
- Réactions très rapides avec les impuretés  $\mapsto$  travailler avec des monomères très purs !



## Polym. cationique (4): cinétique II



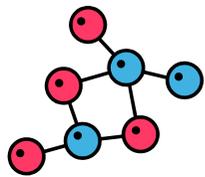
Etat stationnaire si  $k_t \gg k_a[M]$

$$R_p = k_p [HM_n^{+}, An^{-}] [M] = \frac{K \cdot k_a \cdot k_p}{k_t} [S][BH][M]^2$$

Si uniquement transfert au monomère

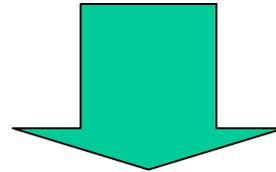
$$\frac{1}{\bar{v}} = \frac{k_t + k_{tr,M}[M]}{k_p[M]} = C_M + \frac{k_t}{k_p[M]}$$

Si  $k_{tr,M}$  grand  $\rightarrow \bar{v} \neq f([M])$



# Polym. cationique (5): utilisation

Comme  $E_{\text{act}}$  (transfert et terminaison)  $>$   $E_{\text{act}}$  (amorçage et propagation)

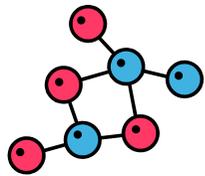


Travailler à basse Temp. pour obtenir des grandes masses moléculaires

T [°C]	Mn [g/mol]
-10	10'000
-25	13'000
-45	25'000
-80	80'000
-90	120'000
-105	220'000

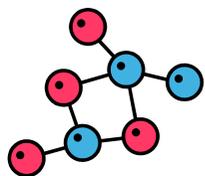
Exemple:

Polyisobutène,  
amorceur  $\text{BF}_3$



---

# Chapitre 10: Polymérisations stéréosélectives



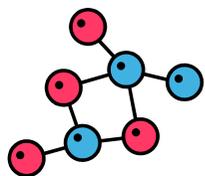
# Introduction

---

En polymérisation radicalaire, l'addition d'une molécule monomère a un site actif se fait généralement sans orientation du groupe entrant dans la macromolécule. La seule manière de produire **stéréospécifiquement** des polymères est d'orienter le groupe entrant par rapport au noyau macromoléculaire.

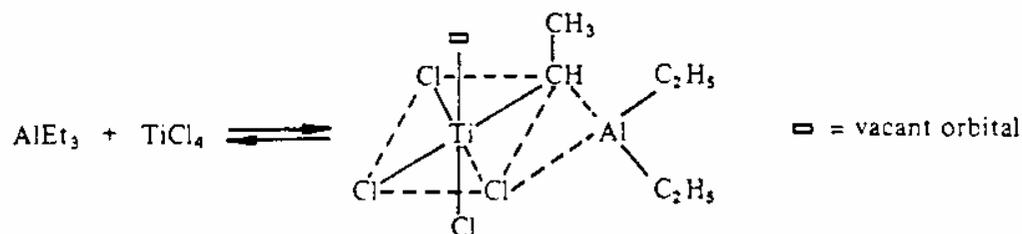
Ceci peut se faire à l'aide de catalyseurs stéréospécifiques tels que ceux de type **Ziegler-Natta**.

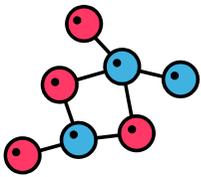
Ces catalyseurs ont la capacité de coordonner le monomère à la chaîne cinétique et de l'orienter avant son insertion à la macromolécule.



# Catalyseur

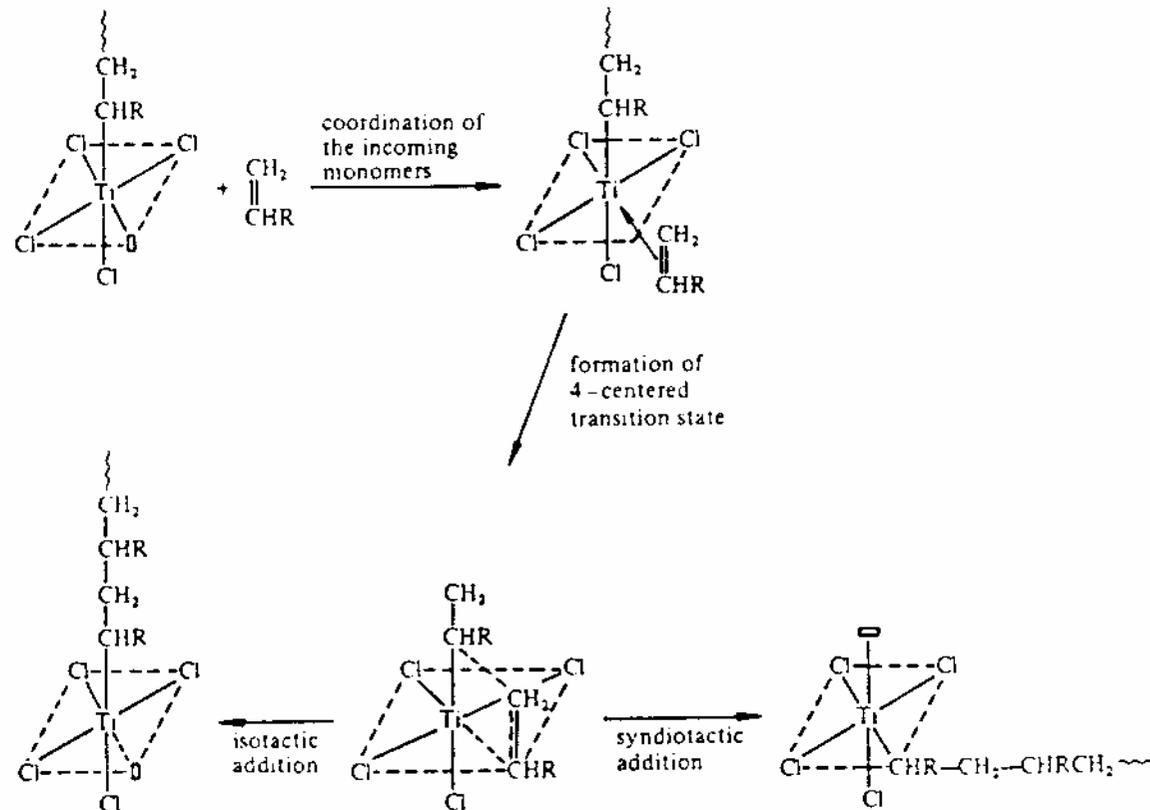
Ces catalyseurs sont des composés organométalliques invoquant un métal cation du groupe I - III ( Ex: triéthyl aluminium) et un composé métal de transition des groupes IV-VIII (Ex. tétrachlorure de titane).

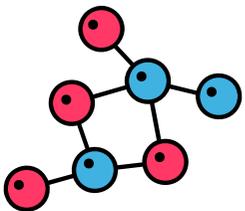




# Mécanisme d'insertion

Le mécanisme d'insertion monométallique du monomère entre le métal de transition et la chaîne peut être schématisé comme



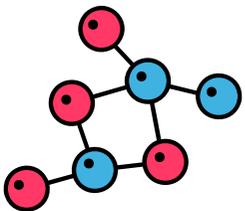


# $\epsilon$ -Caprolactam « green chemistry »

PP\_2005-06

**$\epsilon$ -caprolactam** (production in 1000 tonnes):

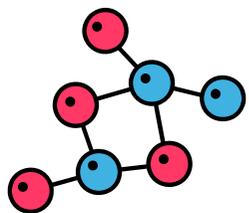
	<b>1989</b>	<b>1991</b>	<b>1994 ...1997</b>	<b>1998 ...1999</b>	<b>2000</b>		
Europe ouest	775	841	843	p.d.	p.d.	p.d.	p.d.
USA	595	582	685	p.d.	p.d.	p.d.	p.d.
Japan	469	531	519	556	519	581	619



# $\epsilon$ -Caprolactam « green chemistry »

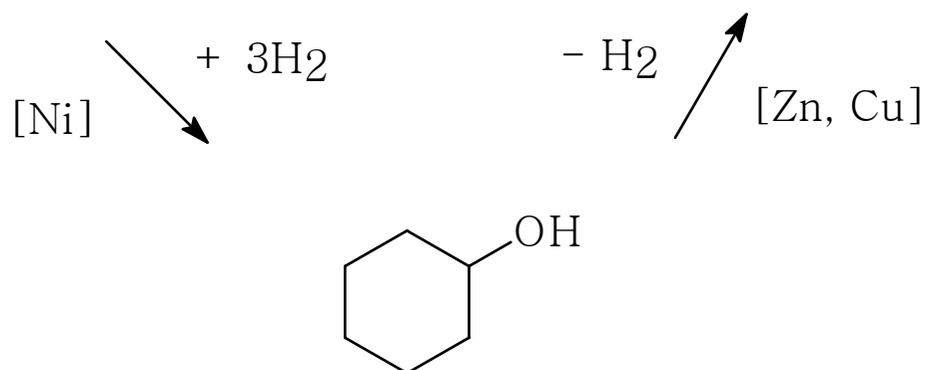
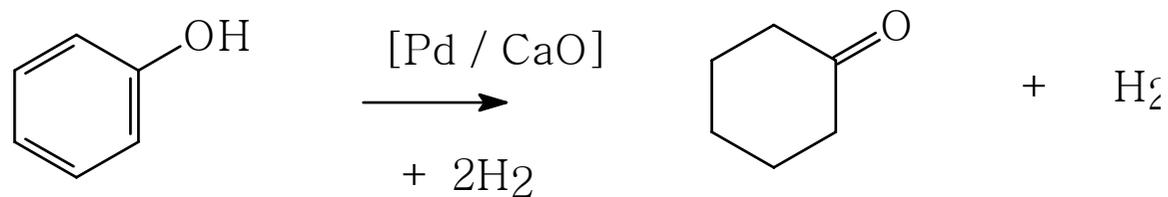
PP\_2005-06

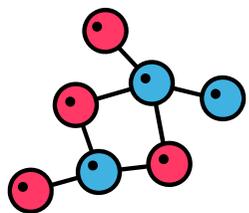
1. « Cyclohexanone oxime route »: la voie classique ...
  1. préparation de cyclohexanone
  2. transformation à l'oxime de cyclohexanone
  3. préparation de caprolactam par réarrangement de Beckmann



# $\epsilon$ -Caprolactam green chemistry

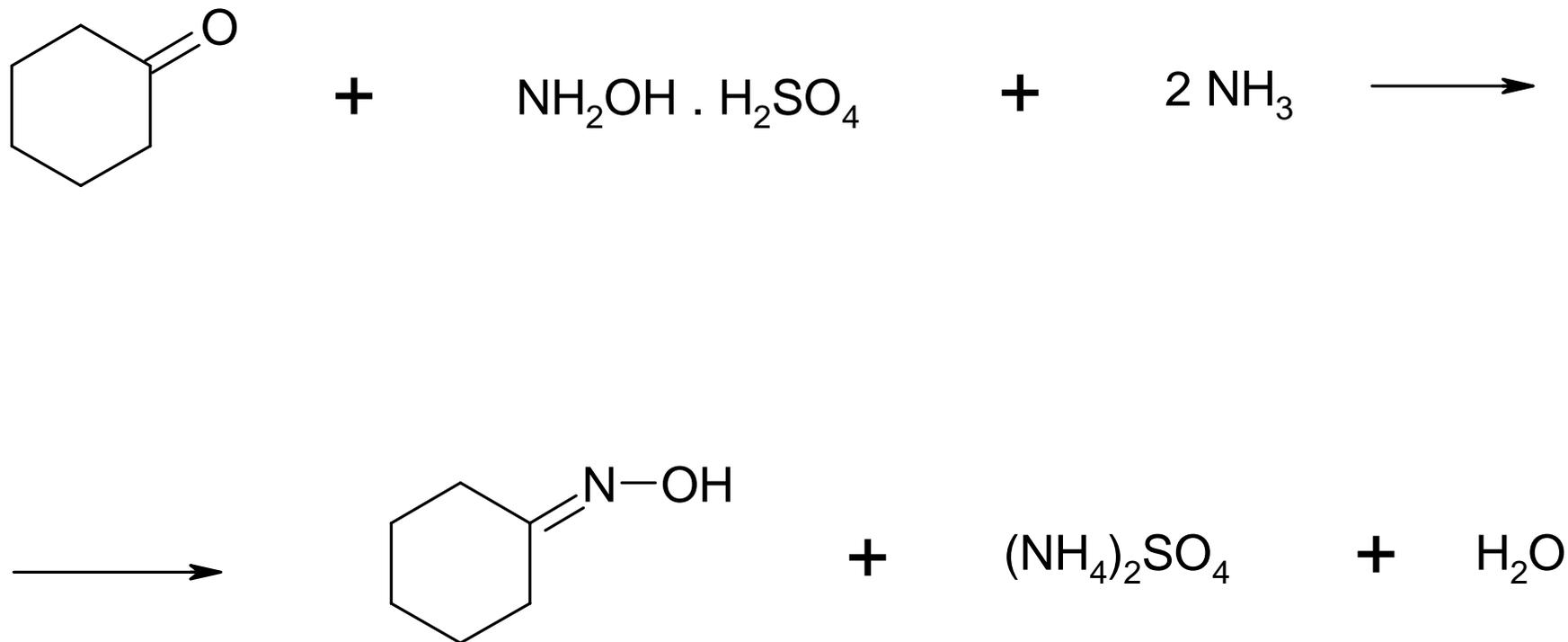
PP\_2005-06

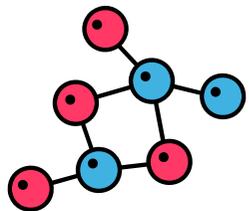




# $\epsilon$ -Caprolactam green chemistry

PP\_2005-06

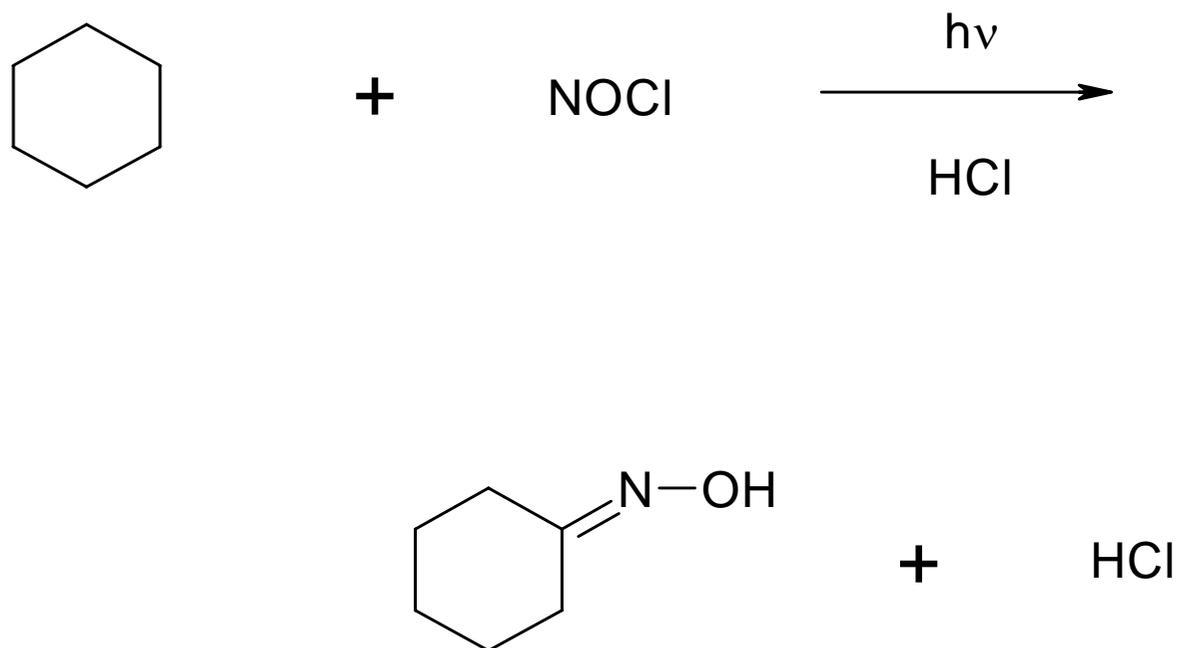


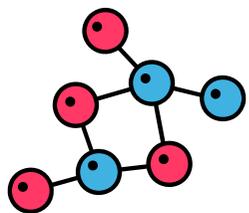


# $\epsilon$ -Caprolactam green chemistry

PP\_2005-06

le procédé Toray: (sélécitivité: 86%, 174 000 t/a)

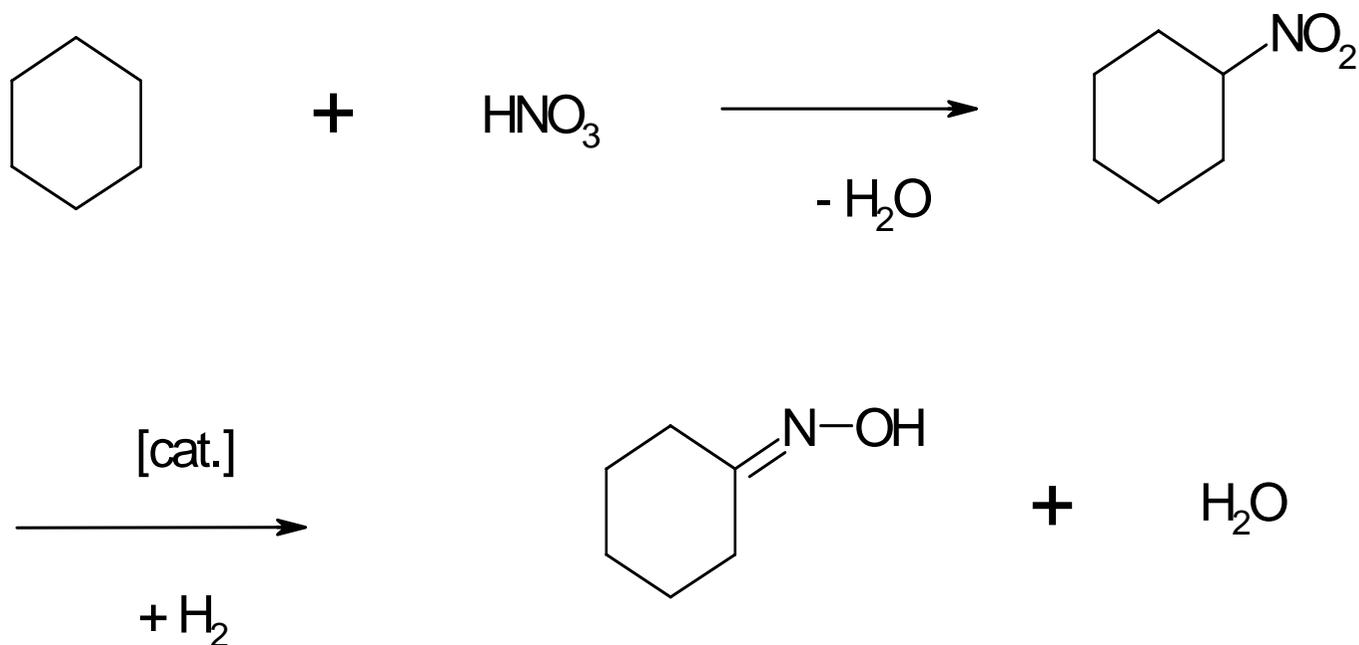


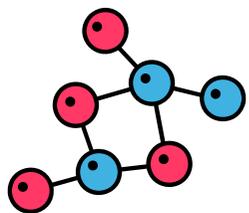


# $\epsilon$ -Caprolactam green chemistry

PP\_2005-06

le procédé Du Pont (NIXAN): (25 000 t/a)

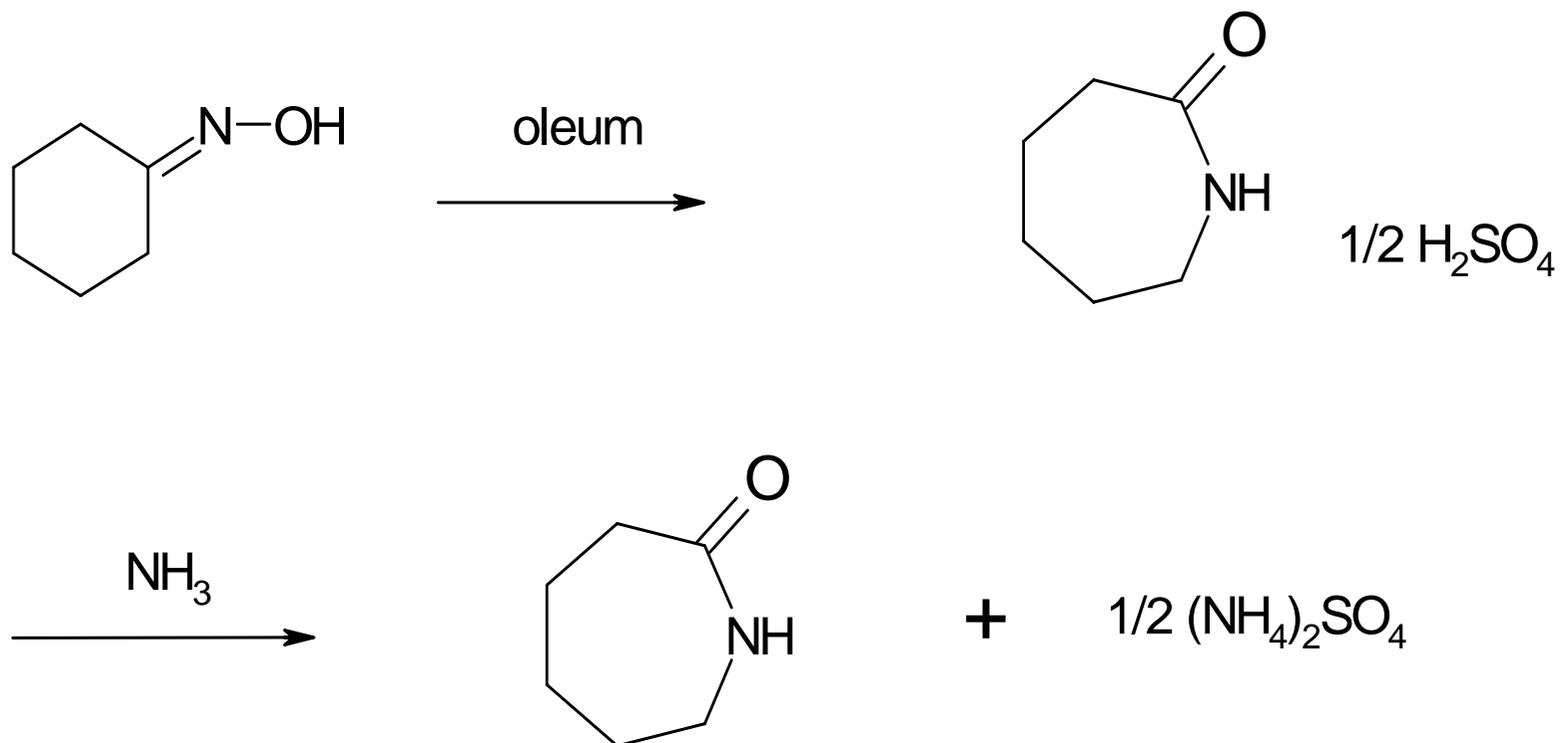


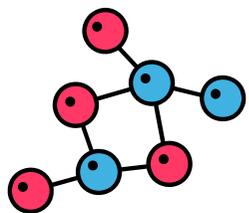


# $\epsilon$ -Caprolactam green chemistry

PP\_2005-06

## 3. préparation de caprolactam par réarrangement de Beckmann (BASF)



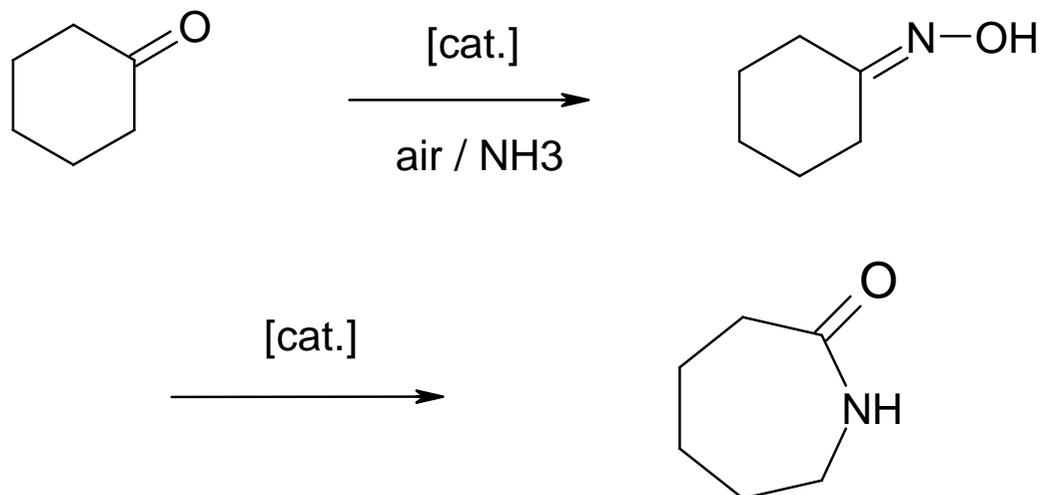


# $\epsilon$ -Caprolactam green chemistry

PP\_2005-06

Procédé Meurig - Raja (sept. 2005):

- sans solvant
- sans produits secondaires



[cat.] = Mn(III)Mg(II)AlPO<sub>4</sub> (catalyseur nanoporeux)