

Élément imposé mécanisme par chaîne.

Niveau: L3.

Pré-requis

- cinétique formelle : lois de vitesse, catalyse [L1]
- mécanistique : approximations usuelles (AECD, AEQS) [L1]
- Réactions radicalaires [L2]
- Macromolécules, polymères, polymérisation [L2]
- Couplage pallado-catalysé [L3]
- Techn. exp. d'analyse : voltamétrie cyclique [L3].
- cycles catalytique [L2]

Leçon placée à un niveau L3 pour réinvestir de nombreuses notions, en particulier notions de cinétique formelle et l'établissement d'une loi de vitesse ou d'un mécanisme

Bien sûr, déjà vu en L1 mais dans un cadre généralement simple : entre temps, la chimie commune des étudiants s'est complexifiée ! on profite alors de cette leçon (voire de toute une nouvelle séquence de cinétique) pour revenir sur les aspects mécanistiques de certains domaines :

- La polymérisation, ici en calcul de loi de vitesse en RF, pour redonner le vocabulaire des réacteurs en chaîne et faire un calcul et appliqué de l'AEQS plus compliqué.
- les cycles catalytiques et en particulier ici un étud. expérimental sur la catalyse au palladium dans la réaction de couplage de Heck : K.

Les difficultés :

- l'application de l'ARQS en séquence / réaction en chaîne 2.
- nombreuses espèces : on insistera sur ce qu'on peut faire.
- l'idée qu'un mécanisme postulé est très souvent le mécanisme réel

TP reprendre des exemples simples de mécanisme : déterminer des ordres de réaction  
 étude d'analyse d'activité avec  $+BuBr...$

TD reprendre catalyse enzymatique, la comparer (multi-site, inhibiteurs...) vs bénéfices d'ARQS  
 + modèles

allures les réactions curiales...

I Introduction

en LI vous avez appris comment établir une loi de vitesse dans des cas simples et comment l'expliquer.

Aussi, vous avez vu comment profiter de l'expérience pour valider les hypothèses sur un mécanisme à partir de la loi entre actes élémentaires et mécanisme.

En ce temps : mécanismes écrits en X organique, y compris pour des réactions de polymérisation ou des réactions organométalliques

Pourtant, dans ces 2 derniers cas, vous n'avez étudié la loi de vitesse ou comparé les mécanismes écrits à l'expérience.

I / Mécanisme d'une réaction en chaîne : polymérisation radicalaire

A) Description

B) Vers la loi de vitesse

Obj : Décrire et caractériser un mécanisme en chaîne

II / Mécanisme d'une réaction catalysée

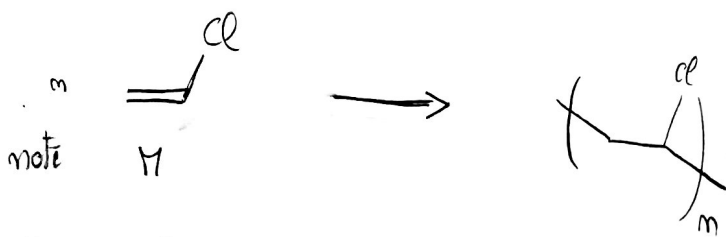
A) Mécanisme postulé

B) Confrontation à l'expérience

Obj : Prendre du recul sur un mécanisme / cycle catalytique.

Synthèse de PVC

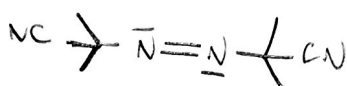
polychlorure de vinyle.



mais besoin d'un "amorceur".

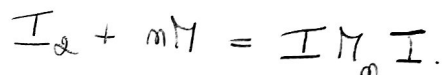
par

AIBN



noté  $I_2$ .

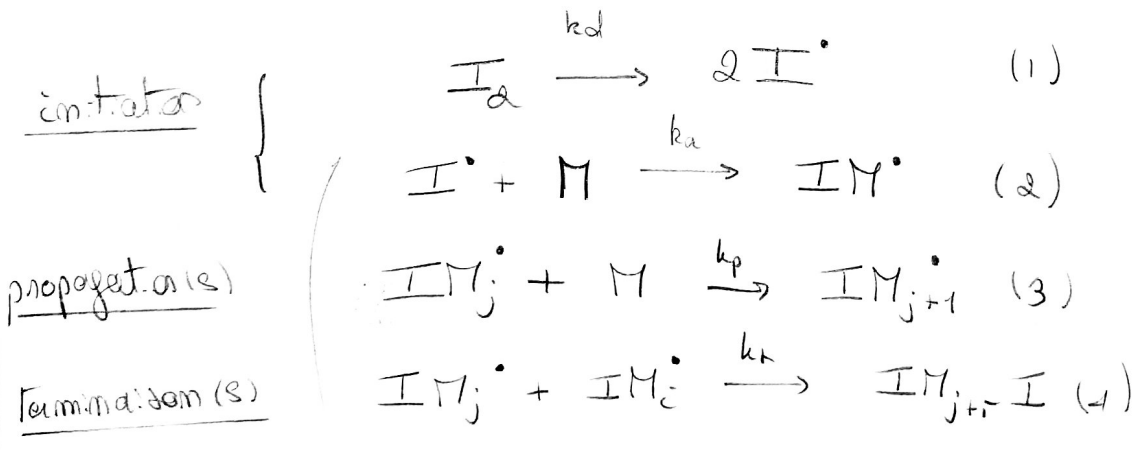
Un bilan de la formation du PVC serait



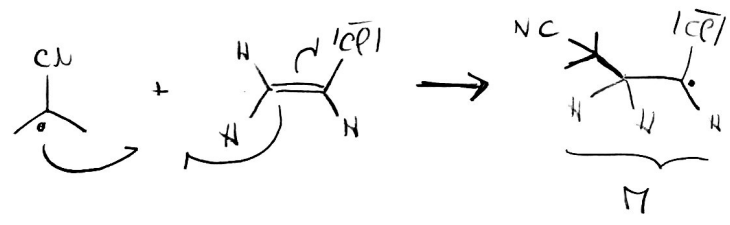
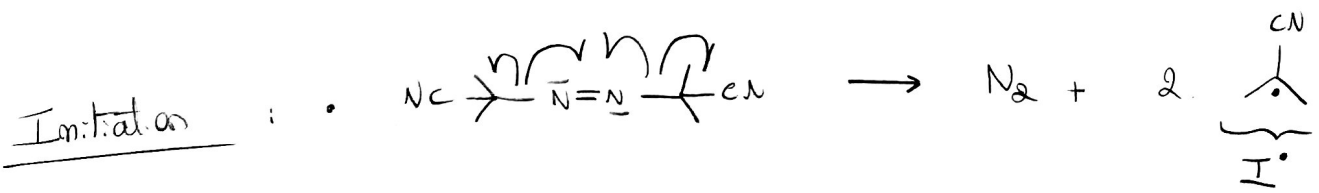
A) Description du mécanisme possible

Réaction en chaîne (ou réaction en séq. fermée).  
 projection.

la réaction a besoin d'être initiée : c'est la première étape du mécanisme



+ hypothèses.  
 Si terminaison entre 2 chaînes égales  
 $\frac{k_t}{2}$



## B) Détermination de la loi de vitesse.

4

La vitesse de la réaction est  $v = - \frac{d[M]}{dt}$

en reprenant le mécanisme, on trouve donc que

$$v = - \frac{d[M]}{dt} = k_a [I] [M] + \sum k_p [M] [I \pi_j^{\cdot}]$$

Hypothèse "des chaînes longues"  $k_a [I] [M] \ll \sum k_p [M] [I \pi_j^{\cdot}]$

Il nous reste donc à étudier  $k_p [M] \cdot \sum [I \pi_j^{\cdot}]$

• AEQS à  $I \pi^{\cdot}$  et  $I \pi_j^{\cdot}$  qui sont des radicaux, donc réactifs.

$I \pi^{\cdot}$

$$\frac{d[I \pi^{\cdot}]}{dt} = v_a - k_p [M] [I \pi^{\cdot}] - 2 \frac{k_t}{2} [I \pi^{\cdot}]^2 - \sum_{i=2}^m k_t [I \pi^{\cdot}] [I \pi_i^{\cdot}]$$

$$\frac{d[I \pi^{\cdot}]}{dt} = v_a - k_p [M] [I \pi^{\cdot}] - \sum_{i=1}^m k_t [I \pi^{\cdot}] [I \pi_i^{\cdot}] \approx 0 \quad (A_1)$$

$I \pi_j^{\cdot}$

$$\frac{d[I \pi_j^{\cdot}]}{dt} = k_p [M] [I \pi_{j-1}^{\cdot}] - k_p [M] [I \pi_j^{\cdot}] - 2 \frac{k_t}{2} [I \pi_j^{\cdot}]^2 - \sum_{i \neq j} k_t [I \pi_j^{\cdot}] [I \pi_i^{\cdot}]$$

$$\frac{d[I \pi_j^{\cdot}]}{dt} = k_p [M] [I \pi_{j-1}^{\cdot}] - k_p [M] [I \pi_j^{\cdot}] - \sum_{i=1}^m k_t [I \pi_j^{\cdot}] [I \pi_i^{\cdot}] \approx 0 \quad (A_j)$$

Donc en sommant les  $(A_j)$

$$\sum_j \frac{d[I \pi_j^{\cdot}]}{dt} = v_a - k_p [M] [I \pi_m^{\cdot}] - k_t \left( \sum_{i=1}^m [I \pi_i^{\cdot}] \right)^2 \approx 0$$

Hypothèse  $m$  grand,  $[I \pi_m^{\cdot}]$  fa. bb. donc  $\dots \rightarrow \sum_{i=1}^m [I \pi_i^{\cdot}] \approx \sqrt{\frac{v_a}{k_t}}$

Enfin,  $v_a$  ?

5

AEQS sur  $(I^{\cdot})$

$$\frac{d(I^{\cdot})}{dt} = 2v_d - v_a \approx 0$$

$$v_a = 2v_d = 2k_d(I_2)$$

d'au

$$\sum_{i=1}^m (I \tau_i) \approx \sqrt{\frac{2k_d I_2}{k_t}}$$

et

$$r = k_p [M] \sum (I \tau_i) \approx k_p \sqrt{\frac{2k_d I_2}{k_t}} [M]$$

On a 1 p/s monomère

$\frac{1}{2}$  p/s initiateur (AIBN)

projection: expérience de  
Trace Python.

$[M]$	9,01	6,13	3,26	2,07	$\pi$
$v$	19,35	12,92	7,15	4,15	

$$[I_2] = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

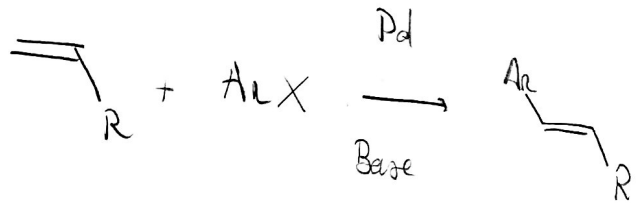
$$\leadsto K = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

## II / Appart de l'expérience pour l'étude de mécanisme.

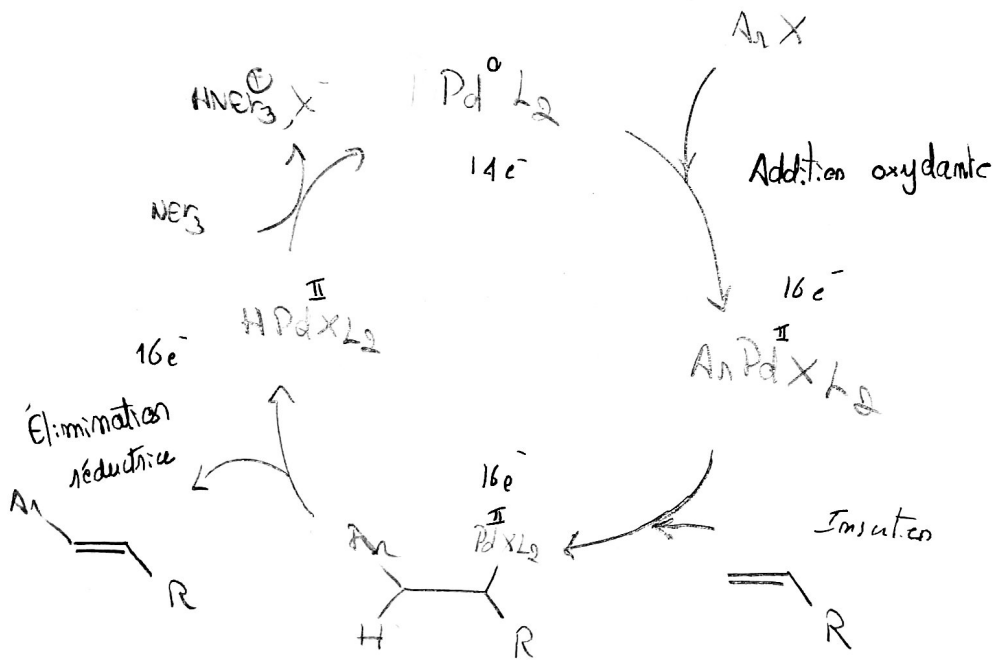
6

### Couplage de HECK

Mécanisme possible :



Le mécanisme que l'on écrit met en jeu du Pd au d.o. 0.



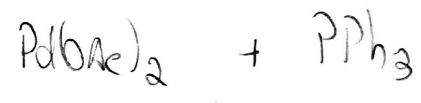
Le palladium utilisé est en général

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$  en présence de  $\text{PPh}_3$ .

Mais  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  : Pd au d.o. + II, n'entame pas le cycle catalytique ?

La technique d'analyse utilisée est la voltampérométrie cyclique.

On étudie d'abord le mélange



En réduction, on observe un pic de réduction qui correspond à  $Pd(OAc)_2(PPh_3)_2$  (taux de  $\pm II$ )

Mais

$i \downarrow$  au cours du temps.

Projection

Le premier équilibre est donc

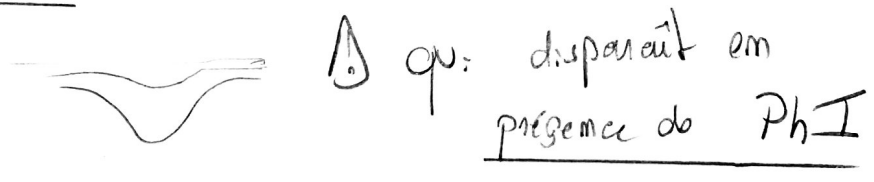


m'est pas stable !



alors, formation d'un autre complexe : qui montre un pic d'oxydation qui  $\uparrow$  au cours du temps

Projection



$\Rightarrow$  un complexe de  $Pd [0]$

Des études RTN complémentaires permettent de conclure sur



On s'intéresse ensuite à l'addition oxydante de  $\text{PhI}$ , par exemple 8  
et l'on peut montrer que l'on obtient un pic désydeal correspondant à  $\text{I}^-$ ,  
l'espèce formée est alors



Cela est confirmé par étude de  $\text{Ph Pd I (PPh}_3)_2$  sans  $\text{AcO}^-$   
pas de réaction avec alcène

Cela permet donc de revenir au cycle initial et de le modifier :  
projet en

Conclusion.