

## Mécanistique

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 6 juillet 2020

*Merci à Joachim Galiana et Corinne Dupuy pour leur précieuse aide.*

**Mots-clés** : mécanistique, polymérisation en chaîne, PMMA, voltampérométrie cyclique, décomposition de la L-thyronine.

**Niveau** : L3

**Pré-requis** :

- Cinétique formelle (loi de vitesse, catalyse) [L1]
- Mécanistique (AEQS, ECD) [L1]
- Réactions radicalaires [L2]
- Macromolécules, polymères, polymérisation [L2]
- Couplages pallado-catalysés [L3]
- Techniques électrochimiques d'analyse : voltampérométrie cyclique [L3]
- Cycles catalytiques [L3]

**Bibliographie** :

- Halary, *De la macromolécule au matériau polymère* [Niveau : \*\* ]
- Sujet de chimie du concours Centrale-Supélec PC 2004 [Niveau : \* ]
- Kissinger, *J. Chem. Ed.* (1983) **60** (pp. 702-706) [Niveau : \*\* ]
- Baldwin, *J. Chem. Ed.* (1984) **61**, n° 9 (pp. 820-823) [Niveau : \*\* ]

## Plan proposé

<b>I - Mécanisme d'une réaction en chaîne : polymérisation radicalaire</b>	<b>1</b>
A/ Description du mécanisme de la polymérisation radicalaire . . . . .	1
B/ Détermination de la loi de vitesse . . . . .	2
C/ Vérification expérimentale . . . . .	3
<b>II - Apport de l'expérience pour l'étude de mécanismes</b>	<b>4</b>
A/ Utilisation de la voltampérométrie cyclique en mécanistique . . . . .	4
B/ Mécanisme de décomposition de la L-thyronine . . . . .	4

## Introduction pédagogique

La leçon est placée au niveau L3 pour réinvestir de nombreuses notions, en particulier les notions de cinétique formelle, l'établissement d'une loi de vitesse ou d'un mécanisme qui n'ont pas été revues depuis la L1.

En L1, le cadre des exemples étudiés est généralement simple. Dans cette leçon, on va complexifier l'étude avec une première partie sur la polymérisation en chaîne (détermination de la loi de vitesse) et une seconde partie sur la détermination précise d'un mécanisme par une expérience de voltampérométrie cyclique.

### Difficultés :

- l'application de l'AEQS en séquence fermée pour la polymérisation : on doit considérer de nombreuses espèces ;
- la détermination d'un mécanisme par voltampérométrie cyclique nécessite beaucoup de rigueur dans le raisonnement. Il faut absolument procéder pas à pas pour ne pas s'embrouiller.

### Exemples de TD :

- détermination du mécanisme d'une réaction en catalyse homogène : le couplage de Heck (voir Amatore, *Actualité chimique* (août-septembre 1998) pp. 43-62) ;
- catalyse enzymatique (complexification du modèle de Michaelis-Menten : multi-site, inhibiteur).

**Exemple de TP :** détermination d'un mécanisme par voltampérométrie cyclique.

## Introduction

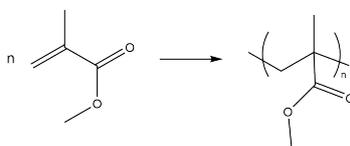
En L1, on a vu comment établir une loi de vitesse dans des cas simples et comment l'exploiter. On a également vu comment l'expérience pouvait valider des hypothèses sur un mécanisme réactionnel. Néanmoins, il est possible d'appliquer ces mêmes outils, et d'autres plus complexes, pour déterminer les mécanismes de réactions organiques ou de polymérisation en chaîne.

- | **Objectifs** – Appliquer les outils de la mécanistique à des processus complexes.

## I - Mécanisme d'une réaction en chaîne : polymérisation radicalaire

### A/ Description du mécanisme de la polymérisation radicalaire

**Cadre d'étude :** synthèse du PMMA (polyméthacrylate de méthyle), qui n'est d'autre que le Plexiglas.

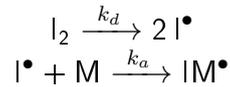


Pour effectuer cette synthèse, on a besoin d'un amorceur, par exemple l'AIBN (azobisisobutyronitrile), que l'on notera  $I_2$ . Le bilan de la formation du PMMA est en réalité :

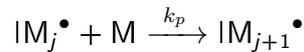


On peut décomposer le mécanisme en chaîne en trois grandes étapes :

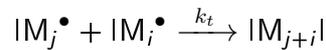
**Initiation :**



**Propagation :**



**Terminaison :**



## B/ Détermination de la loi de vitesse

La vitesse de la réaction est :

$$r = -\frac{d[M]}{dt} = k_a[I^\bullet][M] + \sum k_p[M][IM_j^\bullet] \quad (1)$$

On effectue un certain nombre d'hypothèse pour déterminer la loi de vitesse :

— **hypothèse des chaînes longues** :  $k_a[I^\bullet][M] \ll \sum k_p[M][IM_j^\bullet]$  ;

— **AEQS** appliqué à  $I^\bullet$ ,  $IM^\bullet$  et  $IM_j^\bullet$ .

AEQS appliqué à  $IM^\bullet$  :

$$\frac{d[IM^\bullet]}{dt} = v_a - k_p[M][IM^\bullet] - \sum_{i=1}^n k_t[IM^\bullet][IM_i^\bullet] \simeq 0 \quad (2)$$

AEQS appliqué à  $IM_j^\bullet$  :

$$\frac{d[IM_j^\bullet]}{dt} = v_a + k_p[M][IM_{j-1}^\bullet] - k_p[M][IM_j^\bullet] - \sum_{i=1}^n k_t[IM_j^\bullet][IM_i^\bullet] \simeq 0 \quad (3)$$

En sommant les équations sur  $j$ , on obtient :

$$\sum_j \frac{d[IM_j^\bullet]}{dt} = v_a - k_p[M][IM_n^\bullet] - k_t \left( \sum_{i=1}^n [IM_i^\bullet] \right)^2 \simeq 0 \quad (4)$$

Nouvelle hypothèse :  $n$  est grand. On peut donc supposer que  $[IM_n^\bullet]$  est faible. Alors :

$$\sum_{i=1}^n [IM_i^\bullet] = \sqrt{\frac{v_a}{k_t}} \quad (5)$$

AEQS appliqué à I• :

$$\frac{d[I^\bullet]}{dt} = 2v_d - v_a = 2k_d[I_2] - v_a \simeq 0 \tag{6}$$

d'où

$$\sum_{i=1}^n [IM_i^\bullet] \simeq \sqrt{\frac{2k_d[I_2]}{k_t}} \tag{7}$$

On en déduit l'expression de la loi de vitesse :

$$r = k_p[M] \sum [IM_j^\bullet] \simeq k_p \sqrt{\frac{2k_d[I_2]}{k_t}} [M] \tag{8}$$

On s'attend à une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au monomère M et d'ordre 1/2 par rapport à l'initiateur I<sub>2</sub>.

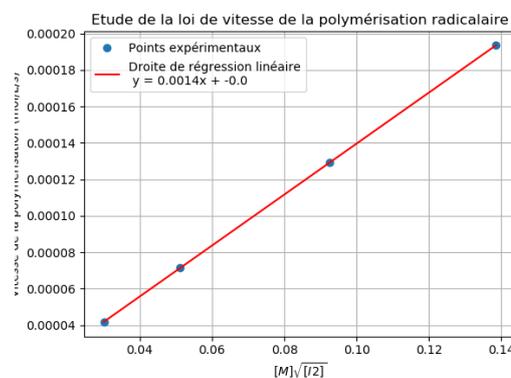
### C/ Vérification expérimentale

On mesure la vitesse de la polymérisation en chaîne pour différentes concentrations en monomère (méthacrylate de méthyle) et en amorceur (AIBN) à 77 ° C dans le benzène. On cherche à effectuer une régression linéaire pour vérifier expérimentalement que l'hypothèse "n grand" est bien vérifiée.

[M] en mol · L <sup>-1</sup>	9, 04	6, 13	3, 26	2, 07
10 <sup>4</sup> [I <sub>2</sub> ] en mol · L <sup>-1</sup>	2, 35	2, 28	2, 45	2, 11
10 <sup>5</sup> v en mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>	19, 35	12, 92	7, 15	4, 15

**Tableau 1** – Résultats expérimentaux de la polymérisation en chaîne du méthacrylate de méthyle (Source : Sujet Centrale).

**Script Python** – Vérification expérimentale de la loi de vitesse de polymérisation radicalaire.



On obtient bien une droite linéaire, de coefficient directeur  $K = 1,40 \times 10^{-3} \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ .

## II - Apport de l'expérience pour l'étude de mécanismes

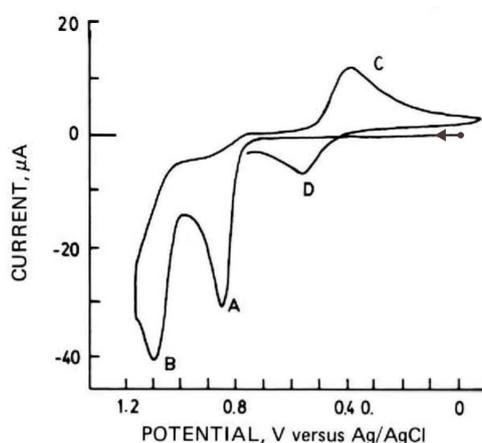
### A/ Utilisation de la voltampérométrie cyclique en mécanistique

La voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse électrochimique. Elle permet de repérer les transferts électroniques qui ont lieu en faisant varier le potentiel du milieu réactionnel.

Pour cette technique, l'absence de vagues d'oxydation ou de réduction en dit beaucoup sur le mécanisme : cela signifie que le produit qui devait s'oxyder ou se réduire a été entièrement consommé par une réaction couplée. On peut alors observer l'apparition d'un nouveau couple oxydant-réducteur qui permet de conclure sur la nature des intermédiaires réactionnels.

### B/ Mécanisme de décomposition de la L-thyronine

**Exemple** – Décomposition de la L-thyronine suivie par voltampérométrie cyclique (Source : Kissinger (p. 704) et Baldwin (p. 822)).



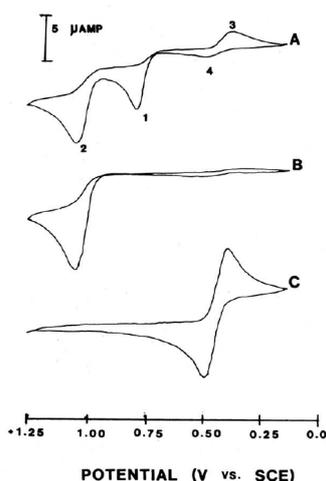
**Figure 1** – Courbe de voltampérométrie cyclique d'une solution de L-thyronine,  $v = 200 \text{ mV/s}$ , convention américaine (Source : Kissinger (p. 705)).

**Remarque** – La courbe est tracée en convention américaine : l'axe en potentiel est ainsi décroissant et les courants négatifs correspondent à des courants anodiques.

On observe une courbe de voltampérométrie non symétrique, signe de réactions couplées. Elle est constituée d'une première vague d'oxydation conduisant à deux pics A et B. Puis, le système subit une vague de réduction conduisant au pic C. Etant donné l'écart entre les potentiels de chaque vague, on peut penser que les espèces formées dans les pics A et B ne sont pas réduites, certainement parce qu'elles ont été consommées

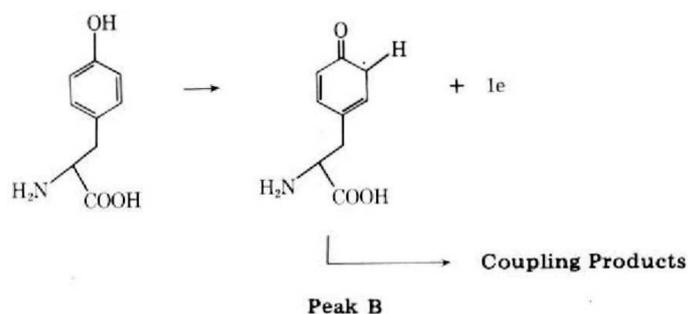
au cours d'une réaction couplée. Le produit de cette réaction couplée a ensuite pu être réduit au cours du pic C. Cette espèce n'était en effet pas présente initialement car on n'a pas observé de pic correspondant à une oxydation dans cette zone de potentiel au cours de la première vague. Enfin, le système subit une dernière vague d'oxydation, correspondant certainement à l'oxydation du produit formé au pic C.

On peut mettre en regard ce voltampérogramme avec ceux de deux espèces susceptibles de se former :



**Figure 2** – Comparaison des voltampérogrammes d'une solution de thyronine à  $7 \times 10^{-4}$  M (A), d'une solution de thyrosine à  $5 \times 10^{-4}$  M (B) et d'une solution de *p*-benzoquinone à  $5 \times 10^{-4}$  (C) toutes dans un électrolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1 M,  $v = 10\text{mV/s}$ , convention américaine (**Source** : Baldwin (p. 822)).

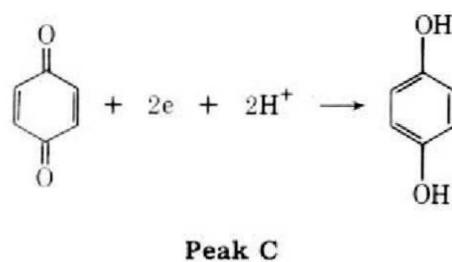
On remarque que le pic B correspond à l'oxydation de la thyrosine, mais que ce produit est engagé dans une réaction couplée formant des espèces non électroactives car on n'observe pas de vagues retour.



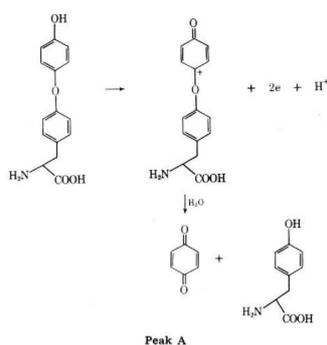
**Figure 3** – Réactions correspondant au pic B du voltampérogramme (**Source** : Kissinger (p. 705)).

Puis, les pics C et D correspondent respectivement à la réduction de la quinone en hydroquinone et à l'oxydation de la quinone en hydroquinone.

On en déduit ainsi le mécanisme de la décomposition de la L-thyronine : elle est oxydée (pic A) et forme un produit qui s'hydrolyse très rapidement pour former à son tour une molécule de quinone et une molécule de tyrosine.



**Figure 4** – Réactions correspondant au pic C du voltampérogramme (**Source** : Kissinger (p. 705)).



**Figure 5** – Réactions correspondant au pic A du voltampérogramme (**Source** : Kissinger (p. 705)).

## Conclusion

L'étude des mécanismes réactionnels repose sur des hypothèses usuelles (ECD, AEQS, chaînes longues, ...) mais aussi sur l'expérience. C'est cette dernière qui permet de valider la loi de vitesse voire de déterminer les intermédiaires réactionnels formés.