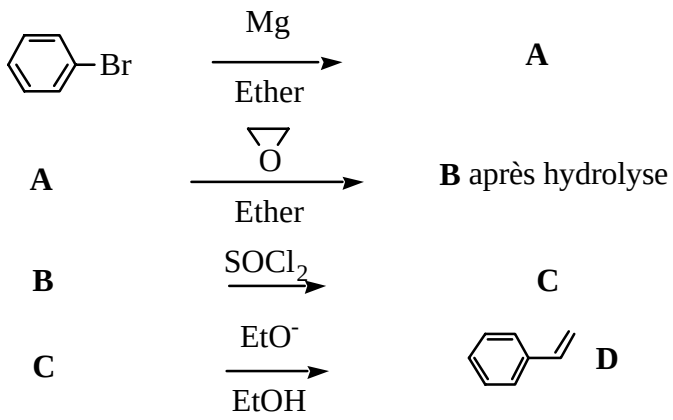
Problème XII-2 :

Addition nucléophile sur les alcènes et réaction de polymérisation

On étudie dans ce problème la formation d'une chaîne de polymère à base de styrène.

I-1 On réalise la suite de réactions chimiques suivante :



A, **B**, **C** et **D** représentent les composés organiques obtenus,

les produits inorganiques n'étant pas indiqués

I-1*a* Donner la formule développée des composés **A**, **B** et **C**.

I-1*b* Donner le nom du composé **D**.

I-2 Donner le mécanisme simplifié de la réaction de formation de **B**.

I-3 Ecrire le bilan de la réaction de formation de **C**.

I-4 Etude de la formation de **D**.

I-4*a* Quel est le type de réaction qui a lieu lors de la formation de **D** ? Quelles sont les conditions qui favorisent l'apparition de **D** ?

I-4*b* Citer les deux mécanismes limites proposés pour ce type de réaction. Lequel de ces deux mécanismes conduit à **D** ?

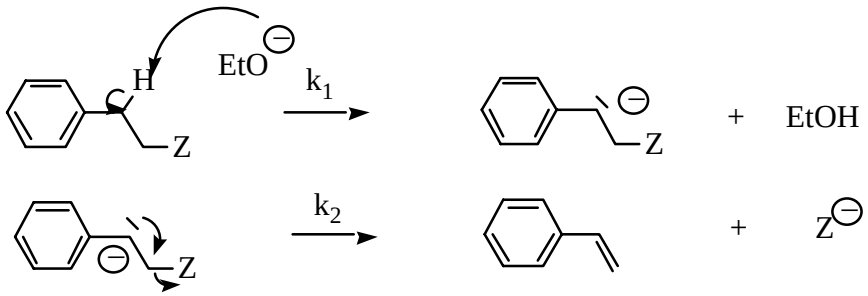
I-4*c* Donner ces mécanismes sur des exemples judicieusement choisis.

I-4*d* Quel serait le produit secondaire **D'** susceptible de se former ? Préciser le mécanisme de formation de **D'**.

I-5 Un autre mécanisme possible pour cette réaction est le suivant (le groupe Z étant apparu au cours de la synthèse) :

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021



I-5*a* Indiquer la molécularité de chaque étape élémentaire.

I-5*b* Préciser quels sont les intermédiaires de réaction. En utilisant l'approximation des états quasi-stationnaires, donner la vitesse de formation du produit organique en fonction des constantes de vitesse et de la concentration des réactifs.

I-5*c* Pourquoi cet intermédiaire de réaction peut se former facilement ?

I-6 La réaction précédente est réalisée dans un appareillage comprenant :

- un tricol équipé d'une ampoule de coulée isobare, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ;
- un bain chauffant

I-6*a* Dessiner le montage.

I-6*b* Préciser les rôles de chacun des éléments en indiquant clairement leur utilité lors de la réaction.

I-7 Etude de la polymérisation de **D**.

I-7*a* Quelle chaîne polymérique le composé **D** peut-il donner ?

I-7*b* Quel type de polymérisation peut être utilisée ? En citer au moins deux et préciser leur mécanisme.

I-8 Les propriétés mécaniques du polymère obtenu dépendent de la stéréorégularité des groupes phényles dans la chaîne polymérique.

I-8*a* Quels sont les 3 types de stéréorégularité ?

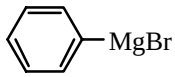
I-8*a* Les nommer et les représenter.

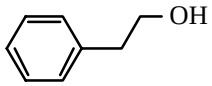
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

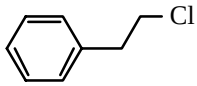
Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

Correction :

1a- Les structures des composés sont en représentation topologique :

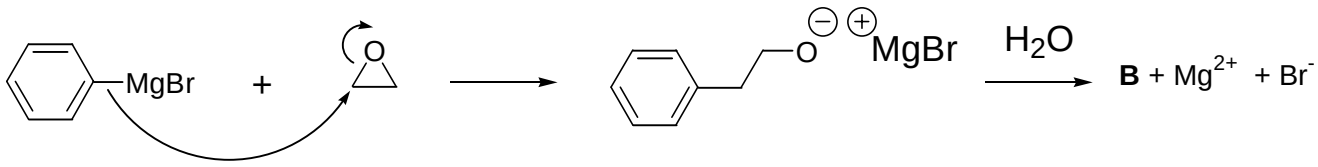
A : 

B : 

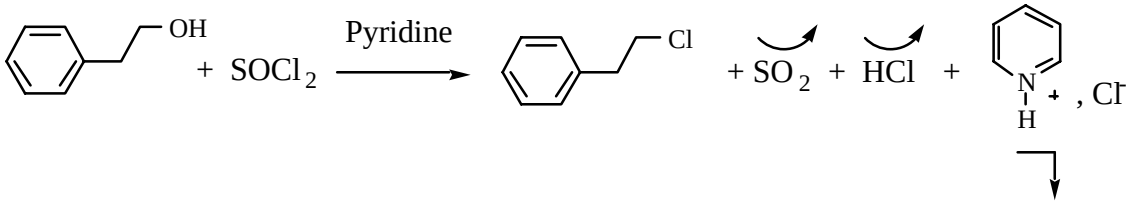
C : 

1b- Le composé **D** est le styrène (ou vinylbenzène ou éthénylbenzène).

2- Il s'agit de l'addition nucléophile d'un organomagnésien sur un époxyde (l'attaque se fait en général sur le carbone le moins substitué dans le cas d'époxyde dissymétrique tel que l'oxyde de propylène). L'alcoolate formé est hydrolysé ensuite en alccol primaire avec augmentation de la chaîne carbonée de l'organomagnésien de 2 atomes de carbone. Le mécanisme simplifié de la réaction de formation de **B** est le suivant :



3- L'alcool primaire est transformé en chlorure d'alkyle par le chlorure de thionyle. Le bilan de la réaction de formation de **C** est :



La pyridine (base organique faible car le doublet de l'azote n'est pas engagé dans la mésomérie) permet d'éviter que le milieu ne devienne trop acide, l'acide chlorhydrique étant piégé sous forme de chlorure de pyridinium. Il est possible d'utiliser d'autres réactifs tels que l'acide chlorhydrique, HCl (mais risque de déshydratation intramoléculaire avec formation d'un alcène), PCl_3 ou PCl_5.

4a- D se forme selon une réaction d'élimination. Cette réaction est favorisée par une température élevée et la présence d'une base.

4b- Deux mécanismes sont possibles :

- élimination unimoléculaire, d'ordre 1 ou E1, en 2 étapes avec formation au cours d'une étape cinétiquement déterminante d'un carbocation ;

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

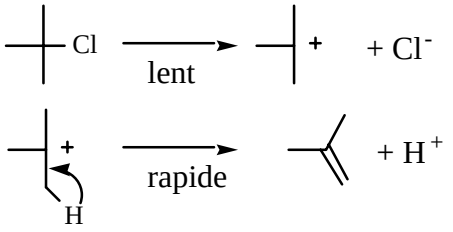
Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

- élimination bimoléculaire, d'ordre 2 ou E2 en une seule étape (mécanisme concerté).

Ici, il s'agit vraisemblablement d'un mécanisme E2 puisque l'on est en présence d'éthanolate (base forte) et que le carbocation s'il était formé serait de classe primaire donc très peu stable (à remarquer qu'il ne peut pas être stabilisé par mésomérie avec le cycle).

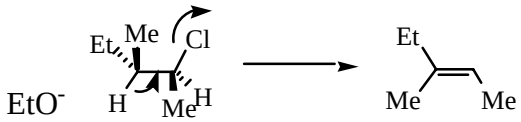
4c- Les mécanismes E1, essentiellement rencontré pour des dérivés halogénés de classe tertiaire (formation d'un carbocation tertiaire stabilisé par effet inductif des groupes alkyles) et E2 essentiellement rencontré pour des dérivés halogénés de classe primaire (le carbocation formé selon le mécanisme précédent serait peu stable) sont respectivement donnés à partir du chlorure de tertiobutyle ou 2-chloro-2-méthylpropane et du (2S, 3S)-2-chloro-3-méthylpentane :

E1 :



Réaction diastéréosélective

E2 :



Réaction diastéréospécifique

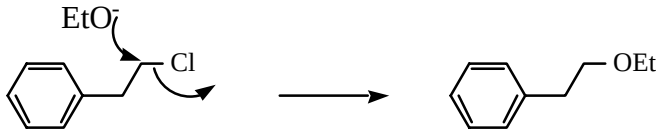
Les points suivants sont à souligner :

- la réaction d'élimination quelque soit l'ordre est régiosélective : on forme l'alcène le plus substitué, c'est-à-dire l'alcène le plus stable (contrôle thermodynamique) : ***Règle de Zaïtsev*** ;
- la réaction d'élimination E1 est simplement diastéréosélective car on forme préférentiellement l'alcène de configuration *E* le plus stable (application de la règle de Zaïtsev, l'alcène de configuration *E* est généralement plus stable thermodynamiquement que l'alcène de configuration *Z* ;
- la réaction d'élimination est diastéréosélective et diastéréospécifique à 100 % (élimination anti de H_β) : le (2S, 3S)-2-chloro-3-méthylpentane ou son énantiomère ne donnera que le *E* pent-2-ène alors que le (2S, 3R)-2-chloro-3-méthylpentane ou son énantiomère (diastéréoisomères des chlorures d'alkyles précédant) donneront uniquement le *Z* pent-2-ène (diastéréoisomère de l'alcène précédemment obtenu) ;

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

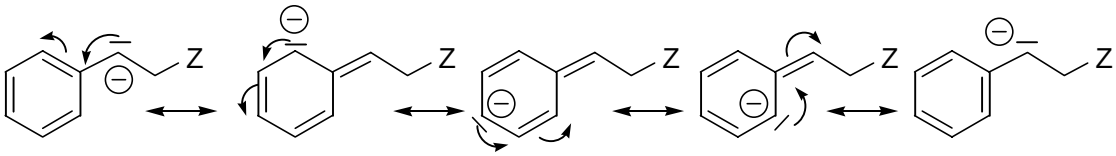
4d- Le produit secondaire **D'** susceptible de se former est le suivant. Il résulte d'une réaction de substitution d'ordre 1 ou 2.



D'

5a- Il s'agit d'un mécanisme E_{1cb}. L'étape 1 est de molécularité 2, l'étape 2 de molécularité 1.

5b- L'intermédiaire de réaction est anionique, il est stabilisé par mésomérie d'où sa facilité à être formé (voire la réactivité du styrène avec un nucléophile dans le cas de polymérisation anionique) :



Selon l'approximation des états quasi-stationnaires : v1 = v2 et v= v2 = k2 [I] = k1[C][EtO^-]

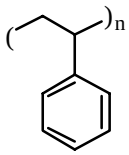
5c- Cet intermédiaire se forme facilement car la charge négative est stabilisée par mésomérie avec le cycle aromatique.

6a- Le montage est classique et vu en T.P.

6b- La verrerie employée est nécessaire pour les différentes opérations à mettre en œuvre lors de la formation d'un organomagnésien :

- Ampoule de coulée isobare : introduction goutte à goutte d'un réactif ;
- Tricol : réacteur chimique ;
- Chauffe-ballon : permet l'augmentation de température ;
- Réfrigérant : condense les vapeurs de solvant ;
- Agitateur mécanique : homogénéise le milieu réactionnel.

7a- La chaîne du polymère est la suivante :



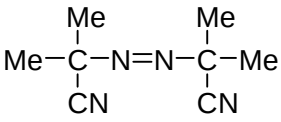
Polystyrène

7b- Les différents modes de polymérisation sont :

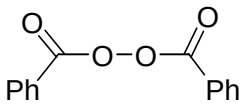
© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

- anionique en présence d'un nucléophile fort tel qu'un ion amidure (NaNH2), un organomagnésien ou mieux un organolithhien ;
- radicalaire en présence d'initiateur de radicaux tels que l'AIBN ou le peroxyde de benzoyle :



AIBN ou AzobisIsoButyronitrile

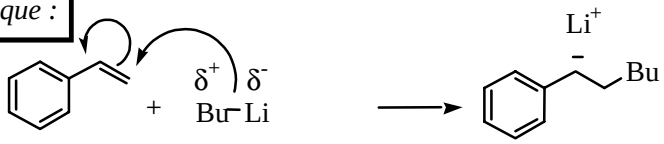


peroxyde de benzoyle

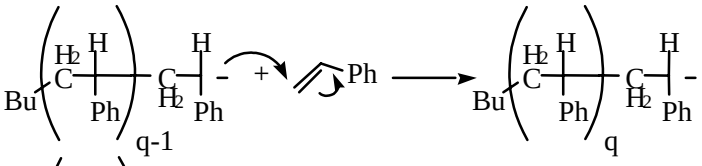
- cationique en présence d'un acide de Lewis (complexe du titane) : catalyseur de Ziegler-Natta (hors programme).

Polymérisation anionique :

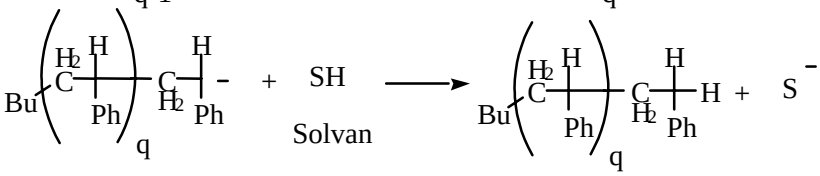
Amorçage :



Propagation :

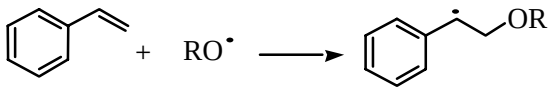


Transfert avec le solvant :

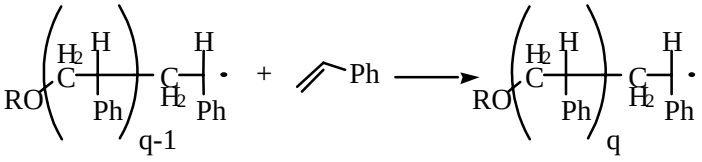


Polymérisation radicalaire :

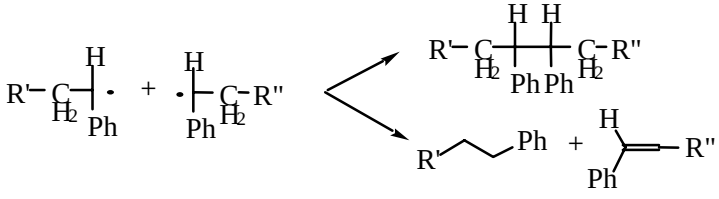
Amorçage :



Propagation :



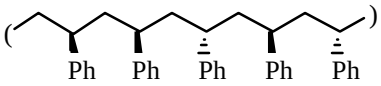
Terminaison :

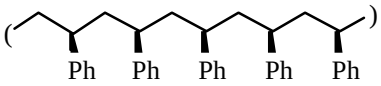


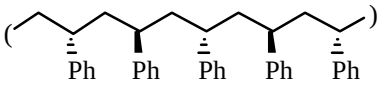
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

8a et 8b- Les différentes stéréochimies d'un chaîne polymérique sont :

Atactique 

Isotactique 

Syndiotactique 

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021