

MU5CI604 Synthèse Macromoléculaire Avancée									
Mots clés : Cinétique et mécanismes de polymérisation, architectures macromoléculaires, polymérisation radicalaire, polymérisations ioniques, polycondensation / polyaddition, polymères π conjugués, polymères supramoléculaires									
Responsable François Stoffelbach, MC, IPCM UMR 8232, Sorbonne Université									
ECTS 6	Cours 46h	TD	TP	Tutorat 14h	Ecrit 85%	CC	TP	Oral 15%	Eval. répartie oui
<p>Descriptif de l'UE</p> <p>Cette UE montre comment le contrôle des réactions de polymérisation permet d'obtenir des structures et des architectures macromoléculaires parfaitement définies en utilisant un choix judicieux de systèmes amorceurs ou catalyseurs et de conditions expérimentales. La maîtrise de l'élaboration de polymères à architectures complexes est en effet indispensable pour pouvoir répondre aux besoins de nombreux domaines émergents ou à haute valeur ajoutée. Les enseignements s'adressent principalement à des étudiants ayant déjà des connaissances de base en synthèse macromoléculaire et s'insèrent dans un parcours "matériaux polymères". Ils peuvent également s'adresser à des étudiants ayant une formation en chimie organique et intéressés par une ouverture sur le monde des matériaux polymères.</p>									
<p>Objectifs d'apprentissage</p> <p>A l'issue de cette formation, qui repose en grande partie sur des discussions de la littérature scientifique récente, les étudiants pourront :</p> <ul style="list-style-type: none"> - choisir des systèmes amorceurs/catalyseurs et des conditions expérimentales adaptées à la synthèse de polymères de structure donnée, - expliquer les grands principes du contrôle des polymérisations et les appliquer à la synthèse d'architectures polymères variées incluant les systèmes π-conjugués, - expliquer comment la notion de polymère peut être étendue aux systèmes supramoléculaires, - comprendre et interpréter les données de la littérature scientifique portant sur la synthèse des polymères 									
<p>Prérequis</p> <p>Les enseignements s'adressent principalement à des étudiants ayant déjà des connaissances de base en synthèse macromoléculaire</p>									
Langue	Cours, tutorat : Français						Documents Anglais	Bibliographie Anglais	

Fonctionnement de l'UE

Thèmes abordés

Polymérisation radicalaire (12h)

Chimie

Polymérisation radicalaire classique : mécanismes et aspects cinétiques. Architectures.

Copolymérisation statistique : modèle terminal, modèle pénultième, rapports de réactivité, composition instantanée et globale. Distribution des séquences. Aspects cinétiques.

Polymérisation radicalaire contrôlée : ATRP, RAFT, NMP et autres méthodes.

Polycondensation et polyaddition (10h)

Méthodes de synthèse et applications industrielles.

Distribution des masses molaires et masses molaires moyennes : cas général. Systèmes non-équidéterminés, contrôle cinétique de la régularité, copolycondensations et distribution des séquences, cyclisations et équilibres cycles-chaînes, réactions d'interéchange.

Copolymères à blocs, polymères hyperramifiés, polymères réticulés.

Polymérisations anioniques et cationiques (12h)

Polymérisations anioniques des monomères éthyléniques en milieu polaire et non polaire, polymérisations anioniques stéréospécifiques. Polymérisations cationiques des monomères éthyléniques. Polymérisations ioniques des hétérocycles. Architectures macromoléculaires en polymérisation anionique. Applications industrielles.

Chimie supramoléculaire appliquée aux polymères (8h)

Assemblages de polymères : exemples de systèmes naturels (virus, actine) et de systèmes synthétiques (copolymères à blocs).

Assemblages de monomères : les polymères supramoléculaires, les organogelateurs, concepts et exemples, influence de la force des interactions, techniques de caractérisation.

Polymères conducteurs (4h)

Polymères semi-conducteurs conjugués : leur importance et exemples en électronique organique. Conception moléculaire et propriétés (semi)conductrices.

Principales stratégies synthétiques pour la synthèse de polymères (semi)conducteurs, de polymères régioréguliers, de polymères complexes (D-A). Bonnes pratiques pour la synthèse des matériaux (semi)conducteurs et critères de conception pour leur application dans les dispositifs électroniques organiques.

Langue d'enseignement

- Cours et tutorat enseignés en français
- Documents de cours : français et anglais

MU5CI604 : Advanced Macromolecular Synthesis

Course Description

The development of new synthetic methods and the preparation of polymers with controlled architectures are required to fulfill the needs of many emerging- or high value added domains (environment, aerospace, health,...). This course will allow students to expand and deepen their prior knowledge on the bases of polymer chemistry, providing advanced scientific insights into polymer architecture control and up-to-date polymerization methods.

Keywords

Polymerization kinetics and mechanisms, macromolecular architectures, radical and ionic polymerizations, polycondensations and polyadditions, π -conjugated polymers, supramolecular polymers.

Learning Outcomes

The primary aim of this course is to show students how polymerization control can lead to precisely defined macromolecular structures and architectures and how this can be achieved through a judicious choice of initiating or catalytic systems and experimental conditions. On completion of this course, students should be able to:

- choose initiating/catalytic systems and experimental conditions suited to the synthesis of polymers with a predefined structure,
- explain the general principles of polymerization control and know how to apply them to the synthesis of various polymeric architectures,
- predict average molar masses and dispersities of polymers obtained by the existing polymerization methods,
- explain how the concept of polymer can be extended to supramolecular systems and describe their formation conditions, the involved equilibria and the specific characterization methods adapted to these systems,
- understand and interpret the data of scientific literature on polymer synthesis.

Content Outline

Radical polymerization (12h)

Conventional radical polymerization : Mechanistic and kinetic aspects. Architectures.

Radical copolymerization : Terminal and penultimate models, reactivity ratios, instantaneous and global compositions. Sequence distribution. Kinetic aspects.

Controlled radical polymerization : ATRP, RAFT, NMP and other methods.

Polycondensation and polyaddition (10h)

Synthetic methods and industrial applications. Molar masses distributions and average molar masses : general case. Non-equilibrium systems, kinetic control of structural regularity,

Chimie

copolycondensations and sequence distributions, cyclization and ring-chain equilibria, interchange reactions. Block-copolymers, hyperbranched and crosslinked polymers.

Anionic and cationic polymerizations (12h)

Anionic polymerization of ethylenic monomers in polar and non-polar medium, stereospecific anionic polymerizations. Cationic polymerizations of ethylenic monomers. Ionic polymerizations of heterocyclic compounds. Macromolecular architectures in anionic polymerization. Industrial applications.

Supramolecular chemistry in polymer science (8h)

Polymer assemblies: Examples of natural (viruses, actin) and synthetic systems (block-copolymers). Monomer assemblies: Supramolecular polymers and organogelators: concepts and examples, influence of the strength of the non-covalent interactions, characterization techniques.

π -conjugated polymers (4h)

Conjugated, semi-conducting polymers : their importance and examples in organic electronics. Molecular design and (semi)conducting properties.

Main synthetic strategies for the synthesis of (semi)conducting polymers, regioregular polymers, complex (D-A) polymers. Good practices for the synthesis of (semiconducting) materials and design criteria for their application in organic electronic devices.

Teaching language

- Lectures and working groups : French
- Course material : English and French