

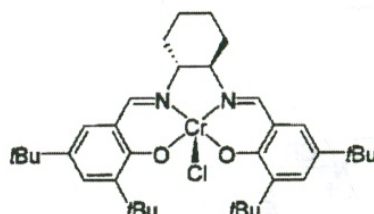
MASTER 1 CHIMIE VERTE

Catalyse homogène et environnement

aucun document n'est autorisé

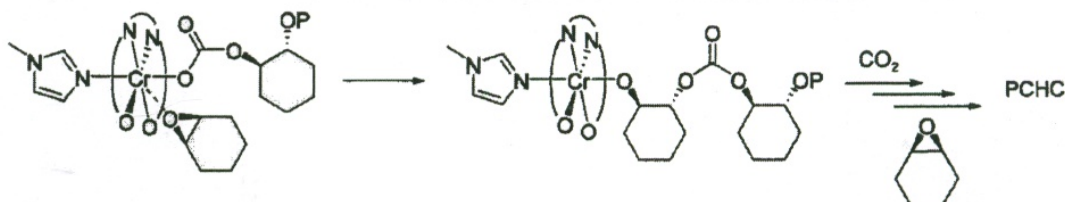
(Jean Pierre Le Ny)

La copolymérisation du dioxyde de carbone gazeux et d'un époxyde permet la formation de polycarbonates à partir d'une "source de carbone", CO₂, bon-marché, abondante et non toxique. Un exemple de précurseur pour la catalyse de cette réaction est le complexe de chrome **1**.



1

1. Ecrire le résultat (l'équation bilan) de la copolymérisation de CO₂ avec l'oxyde de propylène.
2. Dans le composé **1**, le ligand tétradenté porté par le chrome est du type salen.
 - i. Quels sont les éléments de symétrie du ligand salen libre ?
 - ii. Quels sont les éléments de symétrie du complexe **1** ?
 - iii. Quelle sorte de catalyse cherche-t-on à faire avec des composés ayant ces caractéristiques ?
3. Il est aujourd'hui admis que l'espèce catalytique active est un complexe portant la fonction OR (dans **1**, Cl est substitué par OR) et que le mécanisme correspond à une suite de réactions de coordination et d'insertion. Dessiner le cycle catalytique de la copolymérisation (en n'oubliant pas l'étape d'initiation). Le précurseur **1** sera simplifié en L_nMCl. Prendre comme substrats CO₂ et l'oxyde de propène.
4. Une étape de propagation de la réaction est décrite ci-dessous¹, le système catalytique est constitué de **1** et d'un équivalent de N-méthylimidazole (Melm)

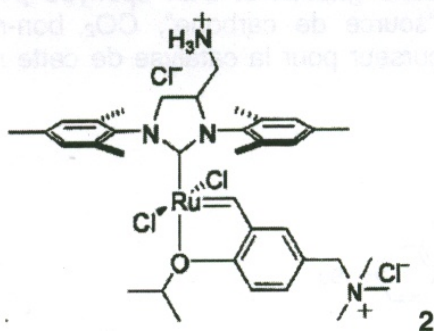


Pourquoi, après l'insertion, les liaisons des deux oxygènes portés par le cycle sont-elles situées en *trans* l'une de l'autre?

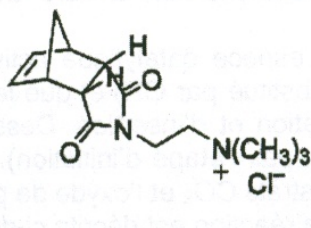
¹ Coates G.W., Moore D.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618-6639

Catalyse dans l'eau de la métathèse des oléfines. Polymérisation des oléfines cycliques.

1. Les complexes de métaux de transition sont parfois sensibles à l'eau. Donner quelques exemples de réactions d'hydrolyse de ces composés.
2. Rappeler l'équation bilan de la métathèse des oléfines en prenant comme exemple d'oléfine le propène. Ecrire tous les produits susceptibles d'être obtenus.
3. Cette réaction est très utilisée dans l'industrie pharmaceutique.
 - i. Quel est l'intérêt de la réaliser dans l'eau ?
 - ii. En quoi les réactions catalysées sont-elles intéressante pour cette industrie ?
4. La métathèse des oléfines cycliques peut être catalysée en phase aqueuse par des complexes comme **2** mis au point par l'équipe de R.H. Grubbs².



- i. Pourquoi est-il possible de faire cette réaction dans l'eau avec le complexe **2** ?
 - ii. Décrire les modes de liaison des ligands carbène N-hétérocyclique et alkylidène portés par **2**.
 - iii. Quel est le degré d'oxydation du métal ?
5. **2** catalyse, dans l'eau, la polymérisation du substrat **3**.



- i. Quel produit obtient-on ?
- ii. Proposer un mécanisme pour cette polymérisation.