

MASTER 1 CHIMIE

CMS, PA.

2^{ème} session

Catalyse homogène

(J.P. Le Ny)

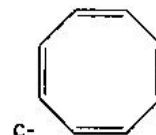
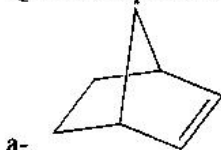
I

La polymérisation (du type Ziegler-Natta) des oléfines terminales est catalysée par le complexe **1**: $[\text{TiCp}^*\text{Me}_3]$. Cp^* = pentaméthylcyclopentadiényle, Me_3C_5

1. Pourquoi utilise-t-on ce ligand Cp^* plutôt que le cyclopentadiényle $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$?
2. Quelle est la géométrie de **1** ? (faire un schéma et justifier votre réponse)
3. **1** est thermiquement stable, mais il est très sensible à l'air. Quelle(s) réaction(s) peut-on attendre lorsque **1** est mis en contact de l'air ambiant ?
4. Pour que le système catalytique puisse fonctionner, il est impératif d'ajouter dans le milieu un acide de Lewis fort. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **2** peut jouer ce rôle d'initiateur.
 - 4.1. Montrer pourquoi **2** est un acide de Lewis fort.
 - 4.2. **2** sert à arracher l'un des trois méthyles du complexe **1**, formant ainsi l'espèce active **3**. Ecrire l'équation montrant la formation de cette espèce cationique **3**.
 - 4.3. Le composé trityl tétraperfluorophénylborate $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ peut également jouer le rôle d'initiateur et amener à la formation de **3** à partir de **1**. Ecrire l'équation de cette réaction.
5. Dessiner le cycle catalytique de la polymérisation de l'éthylène catalysée par **3**.
6. Quelle modification faudra-t-il apporter au catalyseur si l'on veut obtenir du polypropylène isotactique par polymérisation de propylène ? Une réponse simple portant sur des notions fondamentales est demandée.

II

7. Pourquoi la réaction de métathèse des oléfines ne peut-elle avoir lieu que catalysée ?
8. Faire le schéma général du mécanisme de cette réaction. Vous pouvez, si vous le souhaitez, prendre l'exemple de la métathèse du propylène par le complexe du ruthénium : $[\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2]$. Cy = cyclohexyle.
9. Quels composés obtiendra-t-on par métathèse des trois oléfines suivantes :



10. Dans le cas de la métathèse du cyclooctatétraène (exemple 9c-), on observe en outre la formation de faibles quantités de benzène (comme produit secondaire).
 - 10.1. Quelle est la force motrice de cette réaction ?
 - 10.2. Proposer un mécanisme pour cette transformation.

III

11. Faire un schéma simple d'énergie en fonction des coordonnées de la réaction montrant comment dans une réaction de catalyse asymétrique (par exemple d'hydrogénation des oléfines), on peut obtenir majoritairement l'énantiomère issu d'une espèce catalytique minoritaire dans la solution.