



**HAL**  
open science

# Synthèses et études cinétiques de précatalyseurs zirconocènes utilisés pour la polymérisation isosélective des $\alpha$ -oléfines

Xavier Désert

► **To cite this version:**

Xavier Désert. Synthèses et études cinétiques de précatalyseurs zirconocènes utilisés pour la polymérisation isosélective des  $\alpha$ -oléfines. Autre. Université de Rennes, 2020. Français. NNT : 2020REN1S117. tel-03738108

**HAL Id: tel-03738108**

**<https://theses.hal.science/tel-03738108v1>**

Submitted on 25 Jul 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière Molécules et Matériaux*  
Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

Par

**Xavier DESERT**

**Synthèses et études cinétiques de précatalyseurs zirconocènes utilisés pour la polymérisation isosélective des  $\alpha$ -oléfinés**

Thèse soutenue à Rennes, le 17 Juin 2020  
Unité de recherche : ISCR – UMR 6226

## Rapporteurs avant soutenance :

Christophe BOISSON Directeur de recherche CNRS  
C2P2, ESCPE, Université Lyon 1

Pierre LE GENDRE Professeur,  
ICMUB, Université de Bourgogne

## Composition du Jury :

Pierre LE GENDRE Professeur  
ICMUB, Université de Bourgogne  
Président du jury/ Rapporteur

Christophe BOISSON Directeur de recherche CNRS  
C2P2, ESCPE, Université Lyon 1  
Rapporteur

Fanny BONNET Chargée de recherche CNRS  
UMET, ENSCL, Université Lille  
Examinatrice

Alexandre WELLE Ingénieur de Recherche  
TOTAL R&T, Feluy  
Examineur

Evgueni KIRILLOV Maître de conférences  
Université de Rennes 1  
Co-Directeur de thèse

Jean-Francois CARPENTIER Professeur  
Université de Rennes 1  
Co-Directeur de thèse



*A mon Papa*



*« Toute personne qui n'a jamais commis d'erreur n'a jamais tenter d'innover »*

Albert Einstein



## Remerciements

---

Ce sont donc trois années intenses qui s'achèvent avec la rédaction de ce manuscrit. Trois années éprouvantes, mais sans aucun doute enrichissantes sur de nombreux points. Cette thèse, comme tout travail de recherche, est le fruit d'une collaboration et je tenais à remercier de la façon la plus exhaustive possible toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à son aboutissement.

Premièrement, je voudrais remercier mes directeurs de thèse, le Pr. Jean-François Carpentier et le Dr Evgueni Kirillov. Jean-François, je te remercie de m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ton équipe. Tes conseils avisés, ta disponibilité et ta réactivité malgré tes responsabilités importantes m'ont permis de garder le cap et la motivation durant ces trois ans. Evgueni merci pour ton expérience et tes conseils sur la chimie des métallocènes. Je retiens encore aujourd'hui toutes les petites astuces et les petits montages « système D » enfin plutôt « système K(irillov) » que tu m'as montré au laboratoire. Enfin, je voudrais encore vous remercier tous les deux pour votre patience et votre accompagnement malgré mes erreurs et ma tendance à « papillonner ».

Au sein de TOTAL, je voudrais remercier en premier lieu Mr Jean-Michel Brusson de m'avoir permis de participer à ce projet. Je tiens également à remercier les superviseurs de l'équipe catalyse du TRTF : le Dr Aurélien Vantomme puis le Dr.Sophie Bire pour leur confiance et leurs conseils. Merci également à tous les autres collègues de l'équipe (Aurélien, Thomas, Virginie, Pierre, Armelle et encore tant d'autres) pour les réunions qui m'ont permis de découvrir d'autres sujets de recherche et restent pour moi des temps forts de ma thèse, centrés sur le partage scientifique et la bienveillance. Je voudrais remercier tout particulièrement le Dr Alexandre Welle qui a suivi mes travaux de plus près, pour sa disponibilité et ses conseils, mais aussi pour avoir facilité la logistique pour l'envoi du précieux MAO et la réception des échantillons des polymères.

---

## Remerciements

---

Également un grand grand merci au Dr Katty Den Dauw pour ses explications sur la RMN des polymères ainsi que pour son travail d'analyse des échantillons de PP qui ont permis d'établir la plupart des conclusions de ce manuscrit.

Au sein de l'université Rennes 1 et pour rester dans le domaine de la chimie analytique, je tiens à remercier les membres du CRMPO (Phillipe, Fabien, etc.) pour les analyses sur mes ligands et complexes. Un remerciement tout particulier à Mr Clément Orione pour sa disponibilité, sa bonne humeur ainsi que son énergie pour maintenir les spectros RMN en vie ! Merci également aux cristallographes Thierry, Vincent et Marie pour leurs efforts et leur détermination à sortir des structures de cristaux parfois .... « discutables » !

Je voudrais consacrer ce paragraphe à ceux qui m'ont supporté (dans tous les sens du terme) au quotidien au laboratoire en commençant par le bureau 911. Merci à Eva : pour m'avoir mis en confiance et m'avoir guidé dans mes premiers pas en tant que doctorant CIFRE au sein de l'équipe EK. Merci à Lucas : pour tes talents de dessinateurs hors pair (;-)) et tes trouvailles vidéographiques toutes plus incongrues les unes que les autres. Hanieh merci pour ta gentillesse je te souhaite tout le meilleur à l'avenir pour toi et ta nouvelle petite famille ! Les « petits derniers » (qui sont déjà grands) Joueur, Rama, Hui, et tous ceux que j'ai pu croiser au sein du laboratoire et qui ont égayé d'un sourire ou d'une bonne histoire l'une de mes journées. Paragraphe spécial pour les membres anciens et actuels du bureau 910 qui malgré toutes les rumeurs reste un bureau formidable ! Merci à Cyril pour ta bonne humeur et tes suggestions musicales (je cherche toujours le nom de ce remix Star Wars que tu avais mis au labo !) Merci à Thierry pour ta bonne humeur, ton art de vivre « Mauricien » et ta zénitude inaltérable même dans les moments le plus critiques. Orlando, quel bonheur d'avoir travaillé à tes côtés pendant deux ans. Merci pour ta gentillesse, ton soutien et toute la confiance que tu m'as accordée. *Grazie Mille amico mio !*

---

## Remerciements

---

Tes conseils et tes connaissances ont toujours été très très précieux. Tu es et resteras le papa du bureau 910 ! J'espère vous revoir très vite toi et Elena et en attendant je vous souhaite tout le meilleur. Un grand et chaleureux merci à Abdallah : pour ta bonne humeur et tes conseils, tu es un chimiste hors pair et je ne peux que te souhaiter le meilleur (les partages d'articles WTF du 20 minutes vont me manquer !) Kana, merci d'avoir su me faire prendre du recul et d'avoir égayé de mauvais moments par ta bonne humeur et ton optimisme, en espérant que mes périodes un peu sombres ne t'ont pas trop affectée. Tu as un sujet difficile, mais je sais que tu arriveras au bout. Courage !

Merci à Yann et Sophie pour les nombreuses discussions autour de mes présentations ou de mon sujet, au détour d'une paillasse ou autour d'une bière. Nos échanges m'ont permis d'avancer ou de retrouver de la combativité quand il le fallait. Je vous souhaite tout le meilleur pour la suite ! Jérôme, ravi de t'avoir rencontré en cette fin de thèse, merci pour nos discussions philosophiques sur la vie ! Je te laisse prendre soin de la GPC (-;) bon courage à toi et tout le meilleur pour la suite ! Petite dédicace également à nos voisins de labo, Julien, Lucie, Gilles, Olivier, Marc et Muriel pour les repas passés ensemble et nos discussions de couloir.

Je voudrais également remercier mes deux « piliers » au laboratoire pendant une grande partie de ma thèse ; Erwan, tu es un excellent chimiste, plein de ressources, et j'ai appris énormément à tes côtés. Je ne peux te souhaiter que le meilleur pour la suite, mais on va se revoir ça c'est sûr. Merci de m'avoir fait prendre du recul sur des résultats pas forcément « tip-top » merci pour tes idées et nos discussions toujours très productives ! Merci d'avoir tenté de me remettre au sport (bon ce n'est pas allé très loin, mais tout n'est pas perdu !). J'espère te revoir très vite ainsi que Noémie. Romain, comment t'exprimer également tous mes remerciements et te dire à quel point ma thèse aurait été différente si tu n'avais pas été là.

---

## Remerciements

---

Grâce à ton humour et ta bienveillance, tu m'as permis de m'organiser au mieux et de faire passer certains moments beaucoup plus rapidement. Lucille et toi êtes des personnes en or et j'espère (mais j'en suis sûr) que cette amitié tiendra longtemps. En tout cas, elle est certainement l'un des plus beaux résultats de cette thèse.

Enfin je me dois de mentionner tous mes amis proches qui ont permis de faire redescendre la pression le temps d'un week-end ou d'une fête. Merci aux Jagons, merci aux Lyonnais, merci aux Cherbourgeois et aux anciens Berruyers. Merci à tous pour votre soutien et pour être tout simplement des gens formidables dont je suis fier d'être l'ami.

Merci également à mes parents et à ma sœur d'avoir été là pour moi bien avant cette thèse, m'avoir permis d'en arriver là aujourd'hui et continuer à me soutenir qu'ils soient présents à mes côtés ou pas. Merci également à mes beaux-parents et à ma belle-famille pour leur soutien inconditionnel.

Je souhaite réserver la dernière partie de ces remerciements à celle qui m'accompagne et partage ma vie depuis maintenant 7 ans et qui est devenue ma femme pendant cette thèse. Aurélie, merci pour tout. Merci pour ton amour, ton soutien sans limites, ta résilience et les sacrifices consentis pendant ces trois ans, et pour tout ce que tu me donnes au quotidien et qui fait mon bonheur. Merci de m'avoir remis les idées en place quand il le fallait et d'avoir été si compréhensive dans les moments les plus difficiles. Merci de t'être préoccupée de ma santé plus que je ne l'ai fait !

---

# Remerciements

---

---

## Sommaire

Abréviations .....	1
Introduction générale : .....	4
Chapitre 1. Polymérisation des $\alpha$ -oléfines : concepts généraux et cinétiques.....	8
1 Introduction.....	8
2 Mécanismes de polymérisation.....	11
2.1 Activation .....	11
2.2 Propagation et régiosélectivité .....	14
2.3 Réactions de terminaisons et de transfert de chaînes .....	16
2.4 Stéréosélectivité .....	19
2.5 Les différents mécanismes de stéréocontrôle.....	22
2.6 Stéréo- et régio-erreurs : influence sur la microstructure. ....	26
2.7 États dormants .....	28
2.7.1 Pendant l'activation .....	28
2.7.2 Pendant la propagation.....	31
3 Catalyseurs pour la polymérisation des $\alpha$ -oléfines .....	36
3.1 Catalyseurs Ziegler-Natta hétérogènes.....	36
3.2 Précatalyseurs métallocènes.....	37
3.2.1 Précatalyseurs bis(indényle) .....	38
3.2.2 Précatalyseurs {Cp/Flu} .....	39
3.3 Post-métallocènes.....	40
4 Cinétique de polymérisation et quantification de sites actifs.....	43
4.1 Introduction .....	43
4.2 Modélisation cinétique .....	45

---

## Sommaire

---

4.2.1	Modélisation cinétique : principes généraux .....	45
4.2.2	Techniques de « flux-neutralisé » (« quenched-flow »).....	50
4.3	Marquage du précatayseur .....	52
4.3.1	Concepts généraux .....	52
4.3.2	Applications expérimentales.....	53
4.4	Marquage des espèces métal-polymères .....	56
4.4.1	Marquage isotopique.....	56
4.4.2	Marquage O <sub>2</sub> .....	57
4.4.3	Marquage aux halogènes.....	58
4.4.4	Utilisation du chlorure de thiophénylcarbonyle (TCC) et autre réactifs soufrés...	60
4.4.5	Marquage avec des chromophores UV .....	61
5	Conclusion .....	63
	Références.....	65
	Chapitre 2. Etudes cinétiques de métallocènes isosélectifs pour la polymérisation du propylène .....	80
1	Introduction.....	80
1.1	Contexte .....	80
1.2	Limitations et adaptations .....	81
2	Commentaire général .....	84
2.1	Rappel sur la méthode .....	84
2.1.1	Obtention de la constante $k_p$ (Protocole A).....	84
2.1.2	Obtention de $k_p^0$ et $k_p^0_{\text{corr}}$ (Protocoles B et C) .....	86
2.2	Cohérence et reproductibilité des mesures .....	88
3	Résultats et discussions.....	90
3.1	Reproduction des résultats avec <b>{SBI}-1</b> .....	90

---

## Sommaire

---

3.2	Résultats pour {SBI}-2.....	95
3.2.1	Influence de la durée d'activation sur les constantes de propagation.....	96
3.2.2	Influence de la durée d'activation sur la proportion de catalyseur actif.....	97
3.3	Conclusions sur les systèmes {SBI}-1 et {SBI}-2 .....	98
3.4	Pré-catalyseurs {Cp/Flu} .....	99
3.4.1	Evaluation standard.....	100
3.4.2	Proportions de sites actifs .....	104
3.4.3	Influence de la durée de préactivation sur les constantes de propagation .....	105
3.4.4	Influence de la durée d'activation sur $\chi^*$ .....	108
3.4.5	Influence des adduits hétérobimétalliques sur $\chi^*$ .....	109
3.4.6	Influence des paramètres structuraux sur $\chi^*$ .....	111
4	Conclusions.....	112
	Références.....	115
	Chapitre 3. Synthèse et études de nouveaux métallocènes {Cp/Flu} Études sur les facteurs influençant le régiocontrôle en polymérisation isosélective du propylène.....	118
1	Introduction.....	118
1.1	Contexte .....	118
1.2	Approches possibles pour limiter les régioerreurs .....	120
2	Résultats et Discussions.....	126
2.1	Synthèses des proligands.....	126
2.1.1	Proligands avec pont diphenylméthylène.....	126
2.1.2	Proligand avec pont diphenylsilylène .....	130
2.1.3	Proligands avec pont carboné 9,9'-fluorénylene .....	134
2.1.4	Caractéristiques structurelles des proligands à l'état solide .....	137
2.2	Synthèse et caractérisation des complexes zirconocènes.....	140

---

## Sommaire

---

2.2.1	Synthèses et purifications .....	140
2.2.2	Caractéristiques structurales .....	146
3	Polymérisation du propylène en conditions homogènes.....	149
3.1	Influence de la nature de la substitution du Cp .....	149
3.2	Influence de la substitution du fluorène .....	152
3.3	Influence du pont silylène .....	155
3.4	Influence de la structure des métallocènes sur la régiosélectivité.....	156
4	Étude sur la désactivation de $\{\text{Ph}_2\text{C}((n\text{Bu})_3\text{C})\text{Cp}\}(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ .....	167
4.1	Synthèse du précurseur Zr-diméthylé <b>3c-Me</b> .....	168
4.2	Études RMN des phénomènes associés à la formation de la paire d'ions .....	169
5	Conclusions.....	176
	Références.....	179
	Conclusion générale.....	184
	<b>Partie expérimentale :</b> .....	189
	Annexe .....	217
	Liste des figures .....	217
	Chapitre 2.....	220
	Chapitre 3.....	234

---

### Abréviations

ATC : Agent de Transfert de Chaîne

ASAP : Amospheric Solid Analysis Probe (Sonde d'Analyse des Solides Atmosphérique)

$B(C_6F_5)_3$  : tris(pentafluorophényle)borane,  $BF_{15}$

$[B(C_6F_5)_4]^-$  : tetrakis(pentafluorophényle)borate,  $BF_{20}$

$C^{IV}$  : carbone quaternaire

CEC : (Chain-End Control) Contrôle de fin de chaîne

CES : Chromatographie d'exclusion stérique (*anglais* : SEC)

COSY : COrrélation SpectroscopY

Cp: Ligand cyclopentadiényle,  $C_5H_5$

CPG : Chromatographie sur gel perméable (*anglais* : GPC)

DSC : Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie différentielle à balayage)

ESC: Enantiomorphic site control ; Contrôle de site énantiomorphe

Et : éthyle,  $C_2H_5$

EBI : Ethylène Bis(Indényle),  $C_2H_4$ (

EBTHI: Ethylène Bis(TetraHydroIndenyle)

Flu: Ligand fluorényle,  $C_{13}H_9$

HSQC: Heteronuclear Single Quantum Correlation

Ind: Ligand Indényle,  $C_9H_8$

MAO: MéthylAluminoxane

Me : Méthyle,  $CH_3$

$\bar{M}_n$  : masse molaire moyenne en nombre

## Abréviations

---

$\bar{M}_w$  :masse molaire moyenne en masse

*n*Bu : *n*-Butyle, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

PEHD : PolyEthylène Haute Densité

PEBD : PolyEthylène Basse Densité

PDI : Indice de Polydispersité

PP : PolyPropylène

iPP : PolyPropylène isotactique

sPP : PolyPropylène syndiotactique

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SBI: Silylène bis(indényle)

*t*Bu: *tert*-butyle, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

T<sub>Fu</sub>: température de fusion

T<sub>cris</sub> : température de cristallisation

TEAL : TriEthylAluminium, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

TIBAL: Triisobutylaluminium, Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>

TMA : Triméthylaluminium, Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>/ Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

UV/Vis : Ultra-Violet/ Visible

---

# Introduction générale

---

### Introduction générale :

Le début du XX<sup>e</sup> siècle a vu l'émergence d'une multitude de nouveaux matériaux dont les propriétés (résistance thermique, physique ou chimique, élasticité, etc.) ont permis d'apporter des solutions technologiques aux limitations des matériaux utilisés jusqu'alors (tissu, cuir, bois, verre, acier, etc.). Certains de ces nouveaux matériaux, entièrement synthétiques, fruits de la recherche de l'industrie chimique (et de la sérendipité – le principe de la découverte fortuite) sont toujours utilisés aujourd'hui tels que le polyéthylène basse densité (LDPE), le polychlorure de vinyle (PVC), le nylon, le polytetrafluoroéthylène (PTFE ou Teflon®). Ces nouveaux matériaux partagent une caractéristique commune : ce sont tous des polymères, des matériaux constitués de macromolécules de longueurs variées formées par la répétition régulière d'une ou plusieurs molécules plus petites, entités de base : les monomères.

La chimie de polymères a connu un nouveau bond technologique dans la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle avec les travaux des chimistes américains Banks et Hogan ainsi que ceux des chimistes allemand Ziegler et italien Natta qui ont permis l'accès, via des systèmes catalytiques à base de métaux (chrome pour Banks et Hogan et titane ou zirconium pour Ziegler et Natta) au polyéthylène haute densité (PEHD) ainsi qu'au polypropylène stéréorégulier et cristallin (isotactique, iPP). Les propriétés avantageuses de ces matériaux ainsi que leur sourçage aisé (les monomères éthylène et propylène issus de la pétrochimie en plein développement à l'époque) ont rapidement suscité un intérêt industriel et économique permettant leur production et commercialisation rapide. Les polyoléfines, et notamment le polypropylène, ont alors très vite gagné leur place dans notre quotidien et constituent aujourd'hui le constituant de base de la plupart des objets qui nous entourent (industrie automobile, emballages, etc.).

## Introduction générale

---

Les catalyseurs Ziegler-Natta hétérogènes comportent un métal actif sous la forme de trichlorure de titane ( $\text{TiCl}_3$ ), mais nécessitent un agent activateur pour démarrer la polymérisation. Dans les générations de catalyseurs commerciaux les plus récentes, il s'agit du tri-éthylaluminium (TEAL), mais originellement, il pouvait également s'agir du chlorure de di-éthylaluminium (DEAC).<sup>1</sup> Les versions le plus récentes sont supportées sur un solide, la plupart du temps il s'agit de dichlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ ).<sup>1</sup>

Bien que la production mondiale de polypropylène soit aujourd'hui en majorité assurée par ces catalyseurs inorganiques hétérogènes dérivés de ceux originellement utilisés par Ziegler et Natta, certains grades commerciaux de polypropylène isotactique (iPP) n'ont pu être obtenus qu'avec le développement des métallocènes (catalyseurs moléculaires). On compte aujourd'hui plusieurs familles de métallocènes pouvant produire très efficacement du iPP, dont les deux principales seront décrites par la suite dans ce manuscrit. Historiquement, l'une de ces familles en particulier a été développée par notre partenaire industriel TOTAL (à l'époque Fina Oil). Toutefois, cette classe de métallocènes est également la moins productive, et ce pour des raisons qui restent inconnues. Devant l'importance toujours croissante du iPP dans notre société, et les enjeux économiques qui en résultent, il est primordial de comprendre cette faible productivité et d'y apporter une réponse technologique. L'étude ici présentée se porte sur l'identification des différences de productivités entre les deux familles de précatalyseurs métallocènes, utilisées pour la production du propylène isotactique.

Le premier chapitre est consacré dans un premier temps à la présentation générale des étapes et mécanismes de polymérisation des  $\alpha$ -oléfines, notamment du propylène, pour les systèmes catalytiques moléculaires, pouvant opérer dans des conditions homogènes.

## Introduction générale

---

La seconde partie de ce chapitre présente les différentes techniques utilisées pour conduire des études cinétiques sur ces systèmes et essayer de quantifier la proportion de catalyseur activement engagé dans la polymérisation. Le second chapitre est dédié à l'application de l'une de ces techniques pour l'évaluation de l'activité et la quantification de catalyseur actif, pour les deux familles de métallocènes évoquées auparavant. L'étude a pour but d'identifier des comportements catalytiques particuliers, notamment la proportion de catalyseur actif, pouvant expliquer la différence de productivité entre les deux familles. Le troisième et dernier chapitre s'articule autour de tentatives d'amélioration des performances catalytiques des structures métallocènes utilisées par notre partenaire industriel, par l'introduction de motifs structurels visant à empêcher l'apparition de défauts de propagation, suspectées pouvant concourir à une plus faible productivité. L'accent sera mis sur l'analyse de l'influence de ces modifications dans l'apparition de ces défauts ainsi que leurs liens avec la productivité.

---

# Chapitre 1

---

Polymérisation des  $\alpha$ -oléfines par des précatalyseurs

métallocènes du groupe IV : Concepts généraux et cinétiques

# Chapitre 1. Polymérisation des $\alpha$ -oléfines : concepts généraux et cinétiques

## 1 Introduction

La véritable prouesse de Ziegler et Natta ne tient pas tant à la découverte de la polymérisation de l'éthylène ou du propylène en elle-même. En effet, du polyéthylène basse densité (PEBD) avait déjà été obtenu auparavant par polymérisation radicalaire.<sup>2</sup> De même, des mentions ont été faites de l'obtention de polypropylène<sup>3,4</sup> avant 1954 et les travaux de Natta, mais seulement sous la forme d'une résine composée de polymères de basses masses molaires et présentant donc peu d'intérêt en tant que matériau. En revanche, l'apport majeur des travaux de Ziegler<sup>5,6</sup> et Natta<sup>7</sup> réside dans la création de systèmes catalytiques pouvant contrôler la polymérisation et ce dans des conditions plus douces (réaction avec des pressions de monomère et des températures plus basses que les processus radicalaires). Plus particulièrement dans le cas du propylène, il s'agit d'un stéréocontrôle puisque l'utilisation de tels systèmes produit des fractions de PP hautement cristallines, attribuées par Natta à un enchainement régulier du monomère où « tous les centres asymétriques ont la même configuration (relative) ». <sup>7</sup> C'est grâce à cette cristallinité que le polypropylène isotactique acquiert ses propriétés (polymère thermoplastique, bonne résistance mécanique et thermique,) qui font de lui un matériau d'intérêt industriel.

Toutefois, les premiers catalyseurs dits de « Ziegler-Natta » (ZN) ( $\text{TiCl}_3$  et DEAC) produisaient alors une proportion importante de PP non stéréorégulier (fraction atactique). La masse brute de polymère devait donc être purifiée pour être débarrassée de cette fraction non voulue.

La recherche autour des catalyseurs ZN s'est donc attelée au développement de nouveaux systèmes catalytiques plus sélectifs et plus productifs. La grande majorité des systèmes développés jusqu'à aujourd'hui se basent toujours sur les éléments du groupe IV, soit le titane, le zirconium et le hafnium.

L'amélioration rationnelle (par opposition à la démarche empirique adoptée pendant des dizaines d'années pour optimiser les catalyseurs ZN) des systèmes catalytiques passe par une meilleure compréhension des mécanismes et étapes élémentaires qui constituent la polymérisation. En ce sens, les systèmes hétérogènes ne sont pas le support idéal. Dès 1957, des systèmes homogènes (solubles), composés de titane et d'alkylaluminiums (en analogie avec leurs homologues hétérogènes) ont été utilisés pour produire du PEHD avec succès.<sup>8,9</sup> Cependant, la réactivité de ces systèmes était faible vis-à-vis de l'éthylène et inexistante dans le cas du propylène. Reichert *et al* ont alors noté à l'époque, l'effet bénéfique de l'ajout de petites quantités d'eau dans la polymérisation de l'éthylène par  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEtCl}_2$ .<sup>10</sup> Cet effet a été retrouvé quelques années plus tard par Kaminsky et Sinn, et attribué à la réaction entre les alkylaluminiums présents dans le milieu de polymérisation et l'eau pour former un composé qu'ils baptiseront le méthylaluminoxane (MAO).<sup>11</sup>

Les catalyseurs homogènes, en combinaison avec ce nouveau co-catalyseur, deviennent alors assez (voire très) réactifs pour pouvoir polymériser le propylène, néanmoins sans stéréocontrôle. Quelque temps après cependant, par des modifications rationnelles de la structure de  $\text{CpTiCl}_2$ , le premier polypropylène stéréorégulier a été produit par un système catalytique métallocène/MAO.<sup>12</sup> Les métallocènes étant des molécules et non des particules solides (catalyseurs ZN hétérogènes), leurs structures peuvent être modelées à façon pour synthétiser chacune un type de PP stéréorégulier (plus ou moins) spécifique.

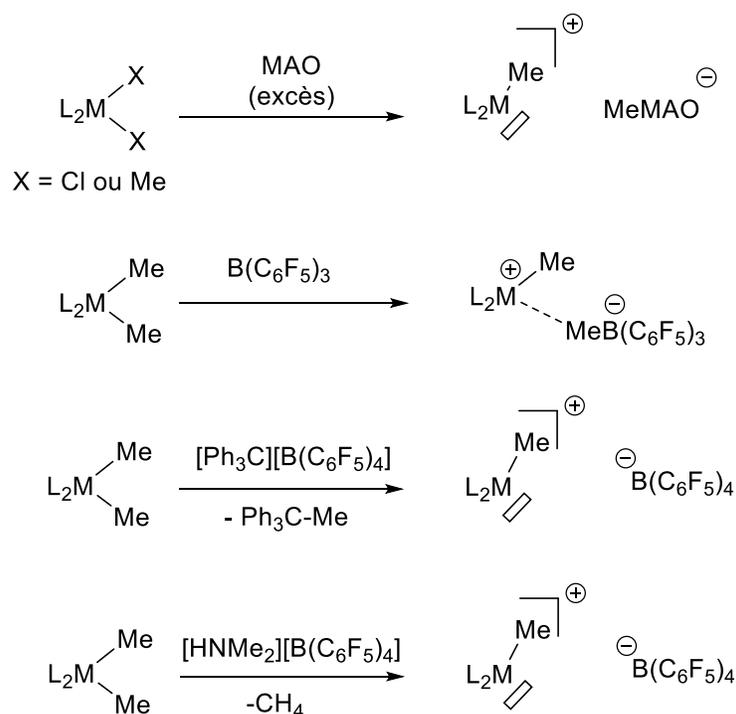
De plus, l'utilisation de ces systèmes, solubles dans la plupart des solvants hydrocarbonés, facilite la conduite d'études spectroscopiques et mécanistiques afin d'identifier les intermédiaires et les étapes clés de la polymérisation.

Ce chapitre présente donc les étapes principales de la polymérisation avec les précatalyseurs métallocènes qui seront principalement utilisés dans ces travaux de recherches. Une seconde partie présente les différentes techniques d'études cinétiques qui ont permis dans les dernières décennies de dévoiler les comportements de certains (pré)catalyseurs métallocènes ou « post-métallocènes » (n'ayant plus de ligands de type Cp). Ces études se concentrent notamment sur la quantité de catalyseur réellement engagée dans la polymérisation des  $\alpha$ -oléfines ainsi que l'établissement des principales constantes de vitesse associées à la polymérisation.

## 2 Mécanismes de polymérisation

### 2.1 Activation

Les métallocènes développés depuis plusieurs décennies pour la polymérisation des oléfines sont à proprement parler des précatalyseurs puisqu'il ne s'agit pas de la forme catalytiquement active en polymérisation. Pour passer du précatalyseur à l'espèce active, l'utilisation d'un activateur (ou co-catalyseur) est requise.



**Schéma 1.1.** Présentation de différentes voies d'activation d'un métallocène par différents co-catalyseurs

Il est aujourd'hui admis grâce aux hypothèses de Breslow<sup>13,14</sup> et aux travaux de Jordan<sup>15</sup> que l'espèce active se présente sous la forme la forme d'un composé alkyle-métal cationique électrophile.<sup>15</sup>

Jordan *et al* ont en effet montré l'aptitude du composé  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})]^+[\text{BPh}_4]^-$  à polymériser l'éthylène sans l'ajout d'un activateur. Ces derniers sont le plus souvent des acides de Lewis fort ou des acides faibles de Brønsted doux selon le précurseur métallocène utilisé. Plusieurs protocoles sont alors envisageables (**Schéma 1.1**).

Pour les précurseurs dichlorés, le MethyAluminoxane (MAO)<sup>16</sup> est l'activateur de choix. Il s'agit du produit de l'hydrolyse contrôlée du triméthylaluminium ou TMA découvert dans l'équipe de Kaminsky et Sinn à la fin des années 70.<sup>11</sup> Sa découverte a permis de démontrer tout le potentiel des métallocènes pour la polymérisation des oléfines et notamment pour le propylène qui jusque-là n'était pas réactif vis-à-vis de précatalyseurs homogènes tels que  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  ou  $\text{Zr}$ )<sup>8,9</sup>. L'emploi de précurseurs dichlorés avec le MAO permet d'obtenir l'espèce cationique par méthylation *in-situ* puis abstraction d'un chlore ou d'un méthyl du centre métallique.<sup>17-19</sup> Malgré son utilisation industrielle et académique intensive, la structure même du MAO reste encore aujourd'hui relativement obscure. Plusieurs études expérimentales<sup>20-24</sup> ou théoriques<sup>25-29</sup> ont été réalisées ces dernières années sur le sujet et suggèrent que le MAO existe sous la forme de cages oligomériques de composition moyenne  $(\text{Me}_{1.4-1.5}\text{AlO}_{0.75-0.80})_n$ , et tailles variables ( $n = 20-30$ ) et le plus souvent associé à des molécules de TMA.<sup>30</sup> Pour une revue détaillée sur le sujet, voir la référence 16. Le MAO nécessite néanmoins une utilisation en large excès par rapport au précurseur métallique (d'un à plusieurs centaines d'équivalents)<sup>19</sup> pour une activation quantitative.

L'utilisation d'activateurs moléculaires permet de se libérer de cette contrainte puisqu'ils s'utilisent généralement en quantité stœchiométrique (ou en très léger excès) par rapport au précatalyseur. En revanche, leur emploi nécessite l'utilisation, plus contraignante, de métallocènes diméthylés plus sensibles que leurs homologues dichlorés.

Ces activateurs sont généralement basés sur les éléments du groupe 13 tels que le bore ou l'aluminium.<sup>31</sup> On peut citer notamment parmi les plus utilisés le perfluororaryleborane  $B(C_6F_5)_3$ <sup>32,33</sup> ou le borate  $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ .<sup>34</sup>

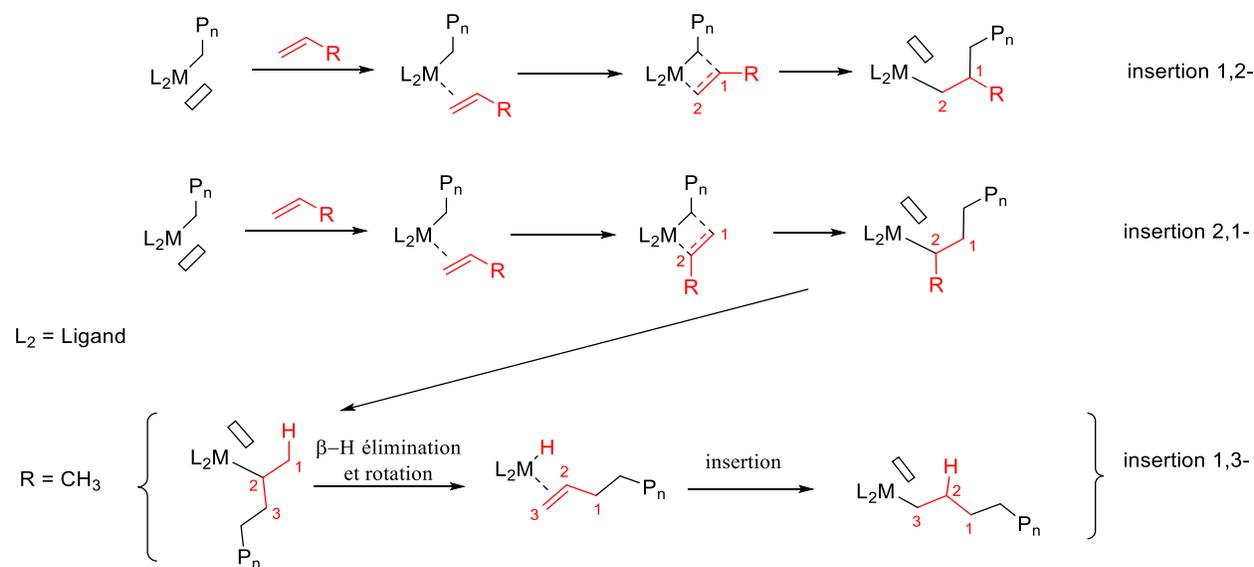
Bien que la transformation du métallocène neutre soit généralement quantitative, plusieurs dérivés cationiques de ce dernier peuvent être générés sous la forme de paires d'ions.<sup>35</sup> Le contre-ion de ces espèces est alors dépendant de l'activateur choisi. Un anion faiblement coordinant tel que  $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ , résultant de l'utilisation de  $B(C_6F_5)_3$  est plus enclin à rester proche du métal et former des paires d'ions internes (ISIP) tandis qu'un anion tel que  $[B(C_6F_5)_4]^-$  considéré comme « non-coordinant » formera la majorité du temps une paire d'ions externe (OSIP)<sup>36</sup>. Du fait des nombreuses espèces constituant le MAO, l'utilisation de ce dernier peut également conduire à la formation de plusieurs paires d'ions (OSIP et ISIP).<sup>35</sup> Dans le cas de  $B(C_6F_5)_3$  et de  $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ , une étude très récente<sup>37</sup> a montré qu'au-delà de la paire d'ions en elle-même, la formation d'agrégats<sup>35,36</sup> (assemblage de pair d'ions) avait également une incidence notable sur les performances catalytiques.

Du choix de l'activateur et des conditions initiales (solvant, température, etc.) dépend donc une partie de l'activité catalytique ainsi une paire d'ions trop fortement associée peut empêcher la coordination du monomère. À l'inverse, une paire d'ions trop peu associée facilitera l'insertion du monomère (effet positif), mais aussi l'accès au centre catalytique d'impuretés protiques résiduelles (effet négatif). Pour contrer ce désavantage, les réactions de polymérisation sont souvent effectuées en présence d'un piège moléculaire (« scavenger ») capable d'éliminer les impuretés polaires ou protiques de la réaction. Ces « molécules pièges » ne doivent cependant pas interagir avec le centre métallique. À cet effet, on utilise généralement des alkyles aluminium encombrés<sup>38</sup> tels que triéthylaluminium (TEAL) ou le tris-*i*-butylealuminium (TIBAL).

Autre avantage du MAO à ce sujet, son utilisation ne nécessite pas l'ajout de tels composés puisqu'il joue également le rôle de piège moléculaire.

## 2.2 Propagation et régiosélectivité

Le mécanisme associé à la polymérisation cationique des oléfines est dit mécanisme de Cossee-Arlman. Il a été proposé pour la première fois en 1964 par les auteurs éponymes<sup>39,40</sup>, mais prouvé seulement 25 ans plus tard.<sup>41</sup> Il met en jeu un centre métallique-alkyle cationique de configuration  $d^0$ . Il s'agit d'un mécanisme en deux étapes avec premièrement la coordination de l'oléfine sur le site de vacant créé lors de l'activation (**Schéma 1.1**) puis l'insertion migratoire du groupement alkyle, lors de la polymérisation il s'agit de la chaîne polymère, présent sur le centre métallique vers l'oléfine. Cette insertion migratoire se fait en configuration *cis* via dans un intermédiaire à 4 centres, créant deux nouvelles liaisons C-C ( $Zr-C_{oléfine}$  et  $C_{pol}-C_{oléfine}$ ) et un nouveau site vacant qui permettra à une nouvelle unité monomère de se coordonner et ainsi de suite (**Schéma 1.2**).



**Schéma 1.2.** Illustration du mécanisme d'insertion/migration pour une insertion 1,2- , une insertion 2,1- , une insertion 1,3-

Des modifications ont été proposées, notamment avec l'intervention de liaisons H agostiques avant ou pendant l'état de transition à 4 centres du mécanisme (modification de Green-Rooney Brookhart).<sup>42-44</sup> Dans le cas d' $\alpha$ -oléfines autres que l'éthylène, la présence du groupement alkyle permet de distinguer deux modes d'insertion : une insertion 1,2- dite primaire et une insertion 2,1- dite secondaire (**Schéma 1.2**). Pour les systèmes Ziegler-Natta hétérogènes, des études RMN <sup>13</sup>C ont montré que les insertions primaires sont généralement favorisées, car elles permettent de réduire la gêne avec la chaîne polymère croissante<sup>45,46</sup> et de réduire grandement les interactions stériques entre le monomère et le ligand. À ce propos, les résultats expérimentaux sont également supportés par des études théoriques récentes<sup>12,47,48</sup> qui confirment la régiosélectivité en faveur des insertions primaires (insertion 1,2-) pour la plupart des systèmes de Ziegler-Natta homogènes. À noter que certains systèmes notamment pour la polymérisation du styrène<sup>49</sup> favorisent les insertions 2,1-. La plupart du temps toutefois ces dernières sont suspectées d'être désavantageuses pour la polymérisation voire de conduire le catalyseur dans un état dormant (voir partie 3.6.2).

Dans le cas du propylène, on peut observer des insertions dites 1,3- créant une séquence linéaire dans la chaîne (**Schéma 1.2**).<sup>50-52</sup> Il s'agit en fait d'un réarrangement en plusieurs étapes de l'insertion secondaire : 1)  $\beta$ -H élimination depuis le carbone terminal de la chaîne puis 2) rotation de la chaîne polymère par rapport au centre métallique suivi 2) de la réinsertion de la fin de chaîne vinylique obtenue dans l'hydrure métallique créé à l'étape 1) (Schéma 2). Les insertions 1,3- (propagation) sont une alternative aux réactions de  $\beta$ -H élimination (terminaison) qui suivent la plupart du temps les insertions 2,1-.

### 2.3 Réactions de terminaisons et de transfert de chaînes

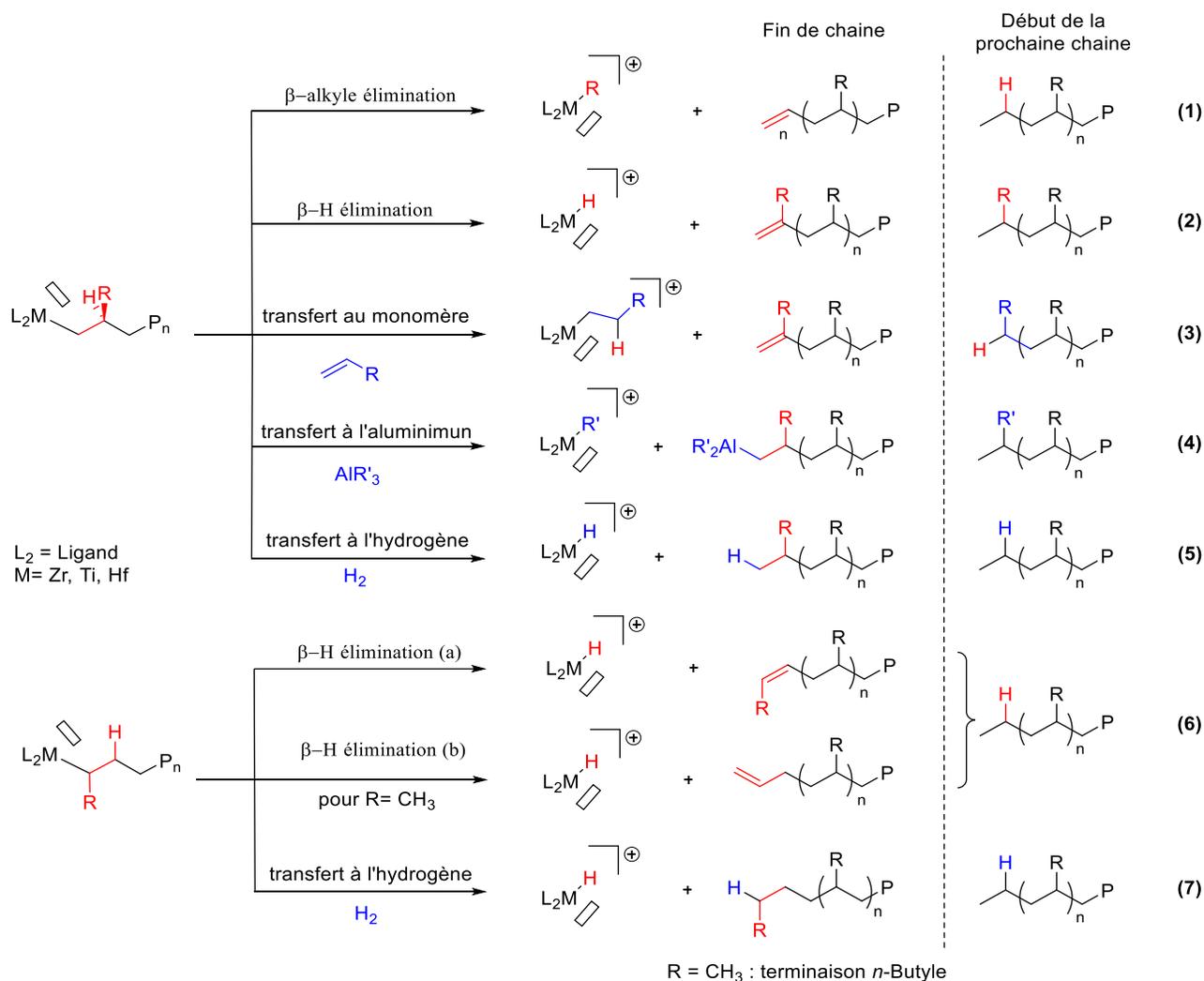
Les réactions de terminaisons désignent toutes les processus catalytiques qui entraînent la séparation des chaînes polymères en croissance des centres catalytiques. En ce sens, il s'agit plus précisément de réactions de libération de chaîne que de terminaisons puisque le centre actif n'est pas désactivé et peut éventuellement démarrer un nouveau cycle catalytique. Ces réactions entraînant l'arrêt de la croissance des chaînes, il devient évident que leurs fréquences et leur nombre ont une influence sur la longueur moyenne d'une chaîne polymère. La grandeur associée à ce paramètre s'appelle le degré moyen de polymérisation ( $\overline{DP}_n$ ) et est d'ailleurs défini comme le rapport entre la constante de propagation  $k_p$  et la constante de terminaison<sup>a</sup>  $k_t$  (relative à tous les processus de terminaisons).<sup>53</sup> On peut également le définir comme  $\overline{DP}_n = \overline{M}_n/M_M$ .<sup>b</sup> Il permet de quantifier le nombre moyen de monomères qui constitue une chaîne de polymère.

Les réactions de terminaisons ont donc une influence importante sur les masses molaires des polymères ( $\overline{M}_n$  : masse moyenne en nombre). À ce jour, de nombreuses réactions de terminaisons ont été recensées<sup>53</sup> pour la polymérisation du propylène, chacune donnant une fin de chaîne spécifique et facilement identifiable en RMN (**Schéma 1.3**). L'identification et la quantification de ces fins de chaînes dans les polyoléfines permettent d'obtenir des informations sur la prédominance d'une ou plusieurs voies de terminaisons ainsi que sur la nature/quantité des sites actifs dans un système catalytique particulier.

---

<sup>a</sup>  $\overline{DP}_n = \frac{\sum R_p}{\sum R_{term}}$

<sup>b</sup>  $\overline{M}_n$  = masse molaire moyenne en nombres et  $M_M$  : masse molaire du motif constitutif (e.g., monomère approprié)



**Schéma 1.3.** Possibles réactions de transfert et de terminaisons pour la polymérisation des  $\alpha$ -oléfines

La fréquence des réactions de terminaison peut être affectée par les conditions opératoires notamment la température ou la concentration en monomère, mais aussi par l'ajout d'agent de transfert de chaînes (ATC). Ces derniers comprennent entre autres l'hydrogène ou les alkyles métal tels que  $\text{AlR}_3/\text{ZnR}_2/\text{MgR}_2$ . Après une insertion primaire, plusieurs processus de terminaisons peuvent intervenir dont le plus commun est la  $\beta$ -H élimination (**Schéma 1.3**, réaction (2)) qui mène à l'obtention d'une chaîne insaturée de type vinyldène.

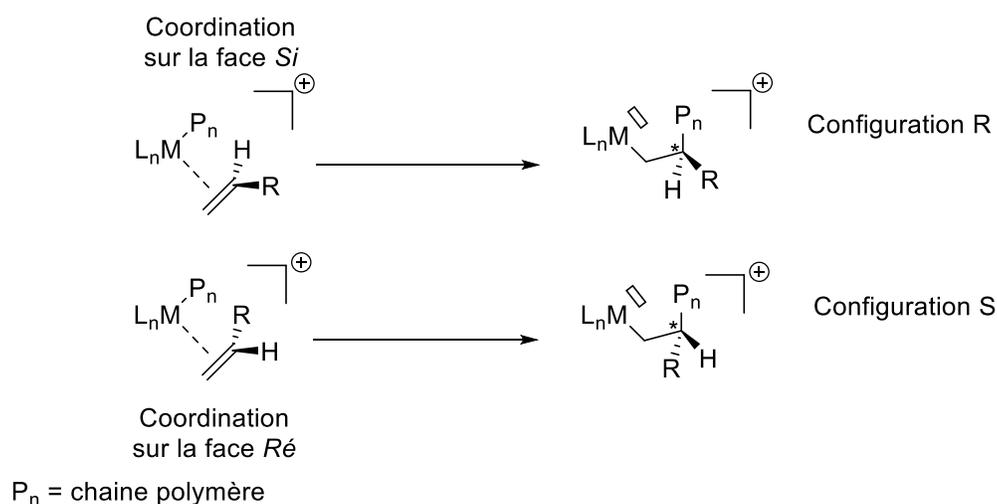
On assiste plus rarement à de  $\beta$ -alkyles (généralement alkyle = méthyle) éliminations<sup>53-57</sup> qui mènent à une fin de chaîne vinylique (**Schéma 1.3**, réaction (1)). Lorsque des agents de transfert de chaîne sont présents tels que les alkyles aluminium (présent dans le MAO), l'échange entre l'un des groupements alkyles de l'aluminium et la chaîne croissante donne une espèce aluminium-polymère. Cette dernière donne une fin de chaîne saturée en cas de neutralisation (hydrolyse) de la polymérisation ou bien peut transférer la chaîne à un autre centre catalytique. Les transferts au monomère permettent de créer le même type de fin de chaîne que les  $\beta$ -éliminations mais sous un processus différent tandis que le transfert à l'hydrogène (ou l'hydrolyse) des chaînes donne des fins de chaîne saturée *n*Propyl.

Dans le cas d'une insertion secondaire, les transferts de chaîne ou bien l'insertion de monomère sont plus difficiles ainsi la plupart du temps c'est la  $\beta$ -H élimination qui est favorisée.<sup>58-60</sup> Pour le propylène notamment, ce mécanisme de terminaison produit une fin de chaîne 2-butényle ou vinylique selon l'hydrogène concerné (Schéma 2 ;  $\beta$ -H élimination a) et b) respectivement).

La plupart du temps les réactions de terminaisons entraînent la formation d'une double liaison C=C terminale qui pourra éventuellement se réinsérer dans un centre catalytique et démarrer un nouveau cycle de polymérisation. De même, pour les chaînes transférées à l'aluminium (ou autre métal) qui pourront éventuellement se réinsérer dans un centre actif et continuer leur croissance. Ce processus est une composante importante de la polymérisation par transfert de chaîne (« chain-shuttling » polymérisation) où deux catalyseurs différents (ou plus) sont mis en jeu.<sup>61</sup> Le transfert des chaînes entre ces deux catalyseurs permet de fabriquer des copolymères à bloc avec de nouvelles propriétés issues du comportement catalytique (sélectivité, distribution des masses molaires, copolymérisation ...) de chacun des deux catalyseurs.

## 2.4 Stéréosélectivité

Les poly( $\alpha$ -oléfines), mis à part l'éthylène, du fait de la présence du groupement alkyle sont prochirales et possèdent deux énantiofaces : une face *Ré* et une face *Si*. Selon la face présentée lors de la coordination au centre métallique, on assiste respectivement à la création d'un centre asymétrique (R) ou (S) après l'insertion dans la chaîne polymère (**Schéma 1.4**).

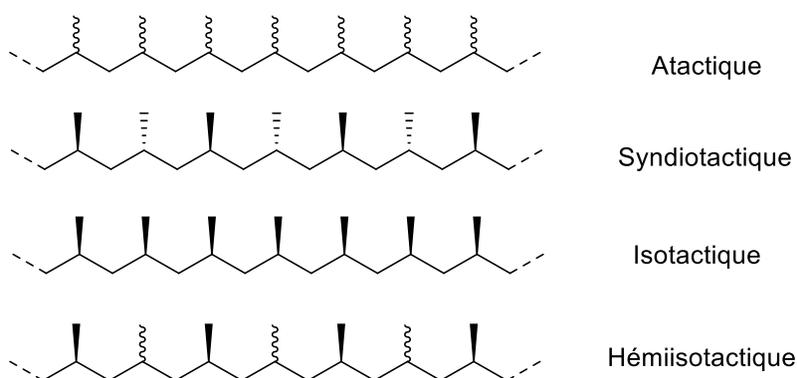


**Schéma 1.4.** Illustration de la stéréochimie résultante d'une insertion sur l'une ou l'autre des énantiofaces d'une  $\alpha$ -oléfine

Les métallocènes stéréosélectifs sont alors capables de sélectionner préférentiellement l'une ou l'autre face de l'oléfine. Il existe alors quatre cas limite possibles :

- Soit le catalyseur ne possède pas de sélectivité particulière et dans ce cas l'une ou l'autre des faces est choisi aléatoirement pendant la polymérisation. Les centres asymétriques (R et S) sont disposés aléatoirement le long de la chaîne polymère et le polymère est atactique.
- Soit le catalyseur sélectionne successivement l'une puis de l'autre énantioface. Dans ce cas les centres asymétrique (R) et (S) sont alternés le long de la chaîne. Le polymère est syndiotactique.

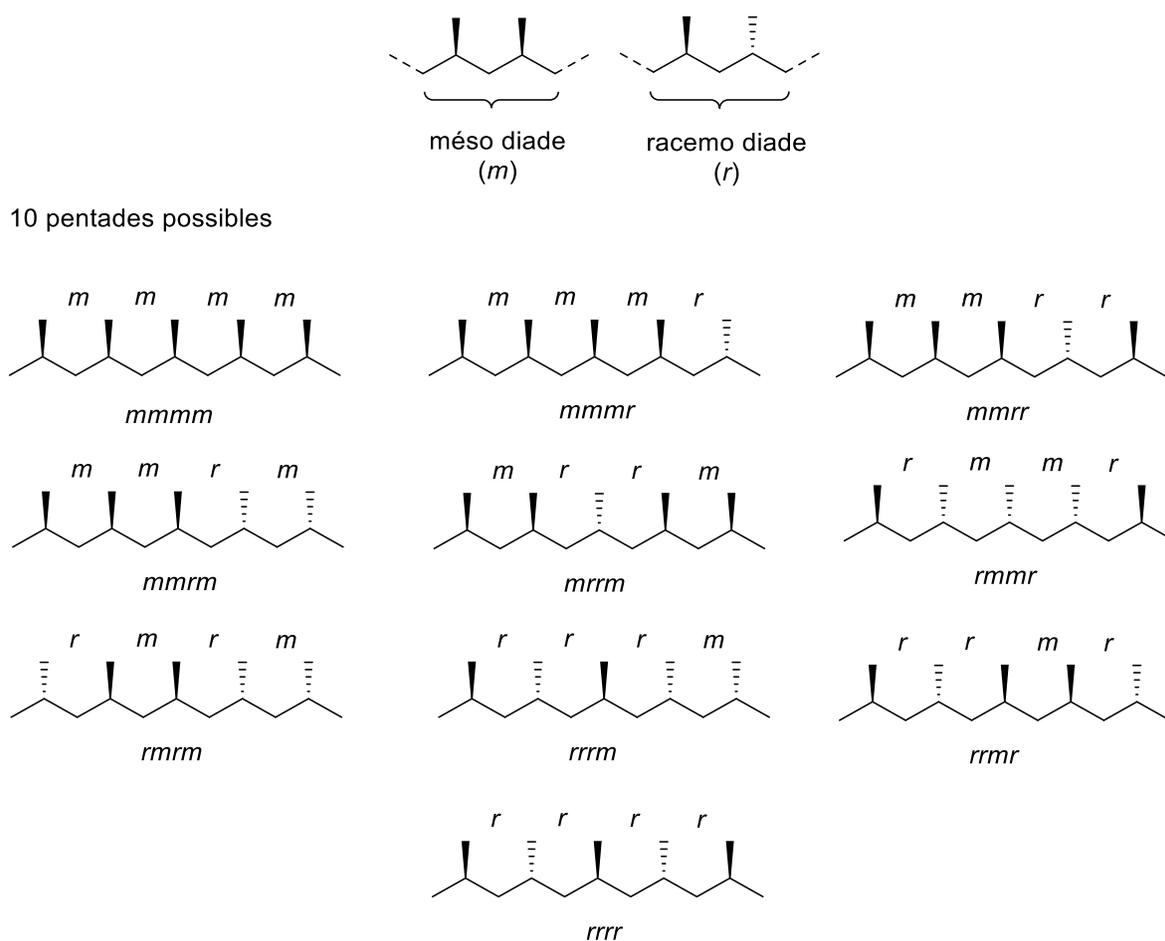
- Soit le catalyseur sélectionne une seule et même énantioface. Dans ce cas les centres asymétriques sont tous de la même configuration et le polymère est dit isotactique.
- Soit le catalyseur sélectionne alternativement une seule et même énantioface et l'une ou l'autre énantioface de façon aléatoire. Les centres sont de la même configuration au moins une fois sur deux, et sont alternés avec un centre de configuration aléatoire. Le polymère est alors hémisotactique.



**Figure 1.1.** Illustration de la tacticité dans le cas du polypropylène

De la précision de ce stéréocontrôle va dépendre en grande partie les propriétés des polymères produits et leur intérêt industriel. Ainsi dans le cas du polypropylène, un polymère atactique se présente sous la forme d'une résine oligomérique peu exploitable. À l'inverse du fait de la régularité de leurs structures, les chaînes d'un PP isotactique (iPP) vont plus facilement s'organiser au niveau supramoléculaire dans des assemblages réguliers. Le polypropylène isotactique est alors composé de domaines cristallins (ou les chaînes sont organisées régulièrement) et de domaines amorphes (chaînes non organisées dues à des stéréo ou régiodéfauts). Le PP isotactique est donc un polymère thermoplastique semi-cristallin, ce qui lui confère des propriétés de résistance à l'abrasion ou aux températures élevées.

La chaîne polymère étant un enchainement d'unités identiques, il est impossible de déterminer précisément la configuration absolue d'un centre asymétrique dans la chaîne. Il est en revanche plus aisé de déterminer sa configuration relative par rapport à ses voisins. Lorsque deux centres consécutifs, appelés diade, proviennent de la même énantiotope (donc même configuration dans la chaîne) on dit que cette diade est méso (*m*). À l'inverse, lorsque ces centres sont de configurations opposées, la diade est dite racémo (*r*) (**Figure 1.3**). La vision à deux carbones consécutifs n'est généralement pas suffisante pour caractériser précisément la tacticité d'un polymère.



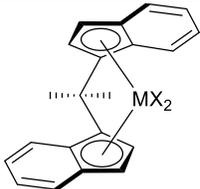
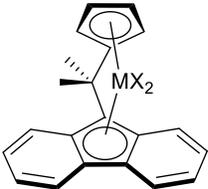
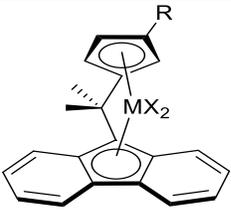
**Figure 1.2.** Illustration des diades méso (*m*) et racémo (*r*) ainsi que des dix pentades possibles ici avec le polypropylène.

On cherche alors à regarder des enchainements de centres asymétriques plus longs avec 3, 4, 5, 6 ou 7 carbones qui sont respectivement des triades, tétrades, pentades, hexades et heptades. Généralement, l'examen des pentades permet une bonne description de la tacticité, elle est donc régulièrement utilisée comme indicateur du stéréocontrôle dans la littérature. Pour des raisons de symétrie, il existe au total dix pentades différentes (**Figure 1.2**).<sup>62,63</sup> Idéalement un polymère isotactique n'est composé que de pentades *mmmm* et un polymère syndiotactique que de pentades *rrrr*.

## 2.5 Les différents mécanismes de stéréocontrôle

Le choix de la face de l'oléfine peut se faire par deux mécanismes principaux : le contrôle par fin de chaîne (CEC) ou le contrôle de site énantiomorphe (ESC). Dans le premier cas, c'est la configuration et la géométrie de la dernière unité monomère insérée qui oriente, grâce à l'encombrement stérique autour du centre métallique, le choix de la face pour le prochain monomère. En ce sens, les systèmes utilisant ce type de contrôle ont tendance à favoriser les insertions 2,1- qui amènent l'encombrement stérique au plus proche du centre métallique fournissant de ce fait un meilleur stéréocontrôle. La plupart du temps, les systèmes catalytiques à base de précatalyseurs métallocènes utilisent le contrôle de site énantiomorphe. Dans ce cas, c'est la géométrie autour du centre métallique, apportée par la structure du ligand, qui dirige indirectement l'approche du monomère via des interactions stériques avec la chaîne polymère en croissance.

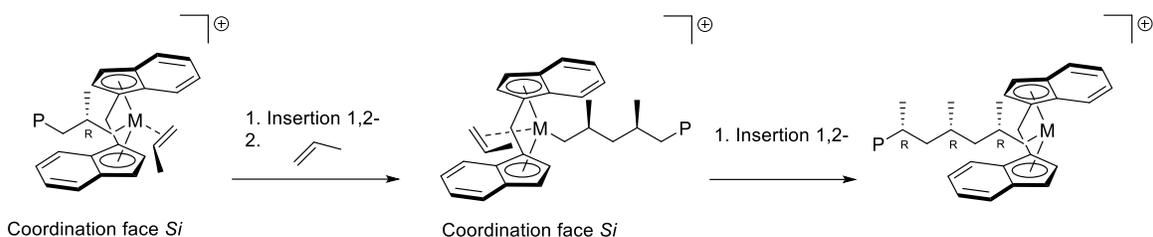
**Tableau 1.1** Illustration du lien structure-stéréosélectivité pour les principales familles de métallocènes du groupe IV.

Symétrie du catalyseur	Structure générique	Type de ligand	Sites	Type de chaîne
$C_{2v}$		Bis(cyclopentadiényle)	homotopiques	Atactique
$C_2$		Bis(indényle)	homotopiques	Isotactique
$C_s$		Cyclopentadiényl/fluorényl (Cp/Flu)	énantiopiques	Syndiotactique
$C_1$		(Cp/Flu)	diastéréotopiques	Isotactique ou Hémiisotactique

M = Ti, Zr, Hf ; X = Me ou Cl

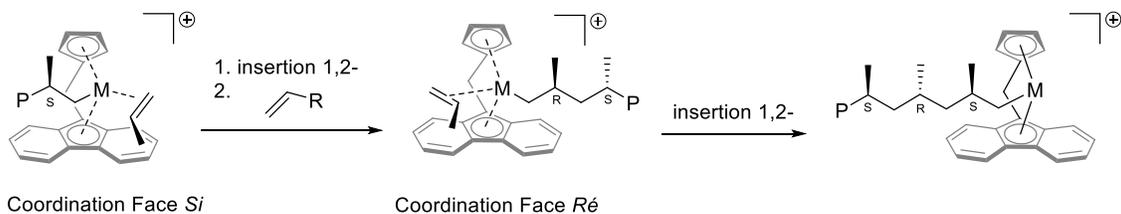
Par des modifications choisies, du squelette carboné du ligand, il est donc possible d'influencer le stérocontrôle et les propriétés des polymères produits. Au fur et à mesure des structures synthétisées, des liens ont pu être établis entre la géométrie, plus précisément le groupe de symétrie du précatalyseur et la tacticité des polymères produits. Ces règles de symétrie<sup>64</sup> (communément appelées règles de symétrie d'Ewen) sont exposées graphiquement sur le **Tableau 1.1**. Selon leurs structures, les deux sites possibles de coordination de l'oléfine peuvent présenter des différences de sélectivité.

Des sites homotopiques possèdent une stéréosélectivité identique. Si le précatalyseur possède le bon environnement pour favoriser la coordination d'une des énantiomères de l' $\alpha$ -oléfine, il produira un polymère isotactique (**Schéma 1.5**). Dans le cas contraire, la stéréosélectivité sera aléatoire des deux côtés et le catalyseur produira un polymère atactique (symétrie  $C_{2v}$ ).



**Schéma 1.5.** Illustration des insertions successives d'une oléfine sur un métallocène {SBI} de symétrie  $C_2$  conduisant à un polypropylène isotactique (groupements du pont omis pour la clarté)

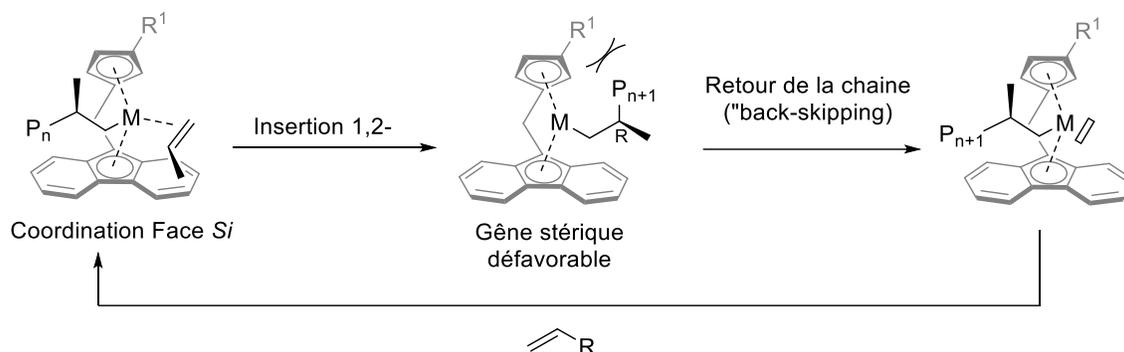
Des sites énantiomorphes possèdent des stéréosélectivités opposées. Tandis que l'un sélectionne préférentiellement une face (*Ré* ou *Si*), le deuxième sélectionnera préférentiellement la face opposée (*Si* ou *Ré* respectivement). L'alternance de la coordination entre les deux sites produira un polymère syndiotactique (**Schéma 1.6**).



**Schéma 1.6.** Illustration des insertions successives d'une oléfine sur un métallocène {Cp/Flu} de symétrie  $C_s$  conduisant à un polypropylène syndiotactique

Du fait du groupement  $R^1$ , les sites des précatalyseurs de symétrie  $C_1$  possèdent des stéréosélectivités différentes (sans être forcément opposées), ils sont diastéréotopiques. Ainsi, le site présent du côté le plus encombré (côté de  $R^1$ ) est plus stéréosélectif.

En outre, selon la taille de  $R^1$ , différentes tacticités peuvent être obtenues. Le mécanisme suggéré par Razavi et Alt<sup>59,65</sup> ou Bercaw<sup>66</sup> et appuyé par des études théoriques<sup>23,35</sup> est dit de « chaîne stationnaire » et introduit une étape de retour ou balancement de la chaîne (« back-skipping ») du côté le moins encombré après chaque insertion de monomère (**Schéma 1.7**).



**Schéma 1.7.** Illustration des insertions successives d'une oléfine sur un métallocène {Cp/Flu} de symétrie  $C_1$  conduisant à un polypropylène isotactique

De façon plus précise, au repos la chaîne se trouve du côté le moins encombré pour limiter les interactions avec le groupement  $R^1$ . Lorsqu'une oléfine se coordonne, le mécanisme d'insertion migratoire transfère la chaîne du côté encombré. De façon analogue à son état de repos et afin de limiter les interactions défavorables avec le groupement  $R^1$ , la chaîne rebascule du côté le moins encombré. Ainsi plus la taille de  $R^1$  est importante, plus les interactions entre  $R^1$  et la chaîne sont fortes et plus le retour de cette dernière du côté le plus ouvert est favorisé. Aussi pour  $R = Me$ , le polypropylène est hémiisotactique<sup>68</sup> tandis que pour  $R^1 = tert$ -butyle le polypropylène est essentiellement isotactique.<sup>69,70</sup> Un mécanisme concurrentiel proposé sur la base de calculs théoriques suggère que les deux sites sont utilisés pour la coordination du monomère.<sup>71,72</sup> En effet, les calculs ont ainsi montré que la position de la chaîne du côté le plus encombré n'est que très légèrement plus défavorable (environ  $1-4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) par rapport à sa position sur côté le moins encombré. Le monomère peut donc être inséré des deux côtés.

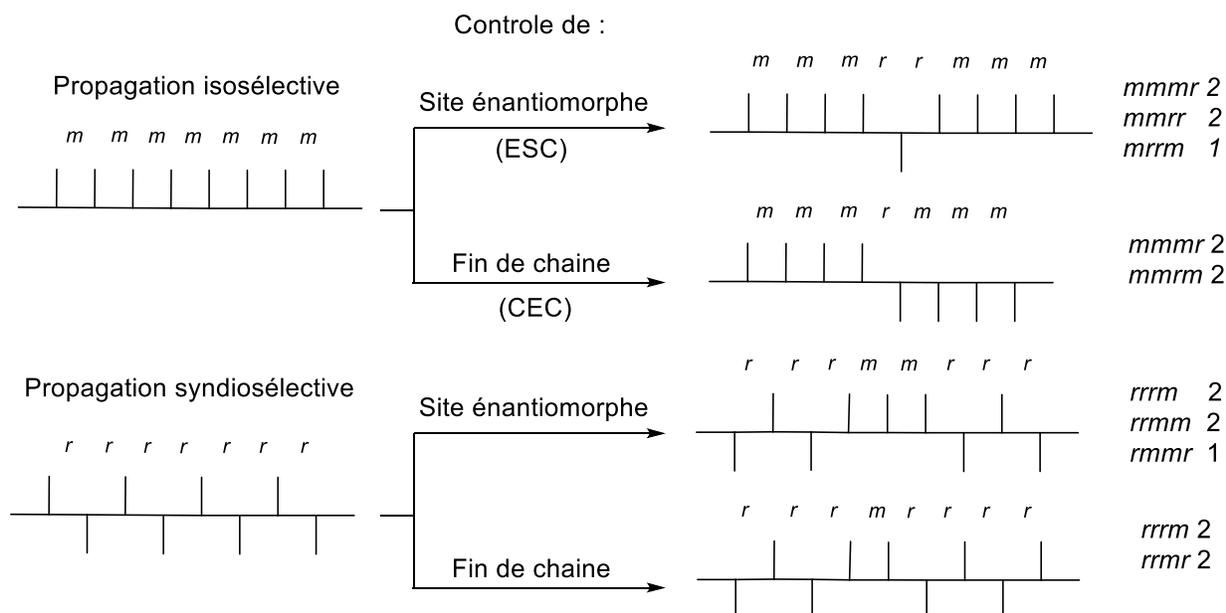
Les deux sites favorisants dans ce cas la même face pour le propylène on obtient bien un polymère isotactique. Les études menées par Bercaw<sup>66</sup> suggèrent plutôt que les deux mécanismes puissent coexister pendant la polymérisation. Ces résultats sont corroborés par une étude théorique conduite en partie par notre laboratoire.<sup>48</sup> Pour favoriser le mécanisme avec épimérisation de chaîne, il convient alors d'encombrer le côté le plus stéréosélectif pour forcer au maximum le retour de la chaîne. Un encombrement trop important cependant peut rendre le catalyseur inactif.<sup>66</sup>

## 2.6 Stéréo- et régio-erreurs : influence sur la microstructure.

Aucun système catalytique ne saurait être parfaitement sélectif et les métallocènes à site unique (« single-site ») utilisés pour la polymérisation des oléfines ne font pas exception à la règle. Malgré des mécanismes de stéréocontrôle efficaces, il arrive qu'une unité de monomère se présente avec la mauvaise face créant une erreur d'insertion, ou stéréoerreur, dans la chaîne. De même pour les insertions 2,1- et 1,3- donnant lieu dans ce cas à la formation de régioerreurs.

La tacticité générale du polymère ainsi que les stéréo et régioerreurs constituent la microstructure du polymère. Elle est propre à chaque (pré)catalyseur, et c'est en quelque sorte sa signature ou son empreinte digitale. L'étude de la microstructure<sup>62,73-76</sup> généralement par RMN <sup>13</sup>C permet d'identifier ces erreurs de propagation, la fréquence à laquelle elles surviennent pendant la polymérisation et donc de les quantifier. Les proportions de chaque stéréoerreur se reflètent alors dans les proportions relatives de chacune des dix pentades possibles pour les polys( $\alpha$ -oléfines). La répartition des stéréoerreurs donne également des informations sur le type de mécanisme de stéréocontrôle à l'œuvre pendant la polymérisation.

Ainsi pour un catalyseur produisant des polymères stéréoréguliers (syndio- ou isotactique), un mécanisme de contrôle de site énantiomorphe permet de corriger l'erreur d'insertion tandis qu'un mécanisme de contrôle de fin de chaîne aboutit à une propagation de l'erreur (**Schéma 1.8**).



**Schéma 1.8.** Illustration des pentades générées par une stéréoerreur isolée pour une polymérisation iso- et syndio-sélective selon les deux mécanismes de stéréocontrôle ainsi que leurs intensités relatives théoriques. Schéma inspiré et traduit de *Resconi et al*<sup>77</sup>

Pour les précatalyseurs avec sites diastéro- et énanti-topiques (c'est-à-dire les catalyseurs de symétrie  $C_s$  et  $C_1$ ), les stéréoerreurs peuvent également survenir par suite d'un dysfonctionnement du mécanisme d'épimérisation de site. Pour les précatalyseurs syndiosélectifs de symétrie  $C_s$ , si une épimérisation de site (basculement de la chaîne) intervient entre deux insertions de monomère, alors la même énantioface (suivant la sélectivité du site) sera insérée deux fois de suite (diade *méso*). À l'inverse, pour le mécanisme de chaîne stationnaire des catalyseurs  $C_1$ , l'absence du basculement de la chaîne du côté le moins encombré (le moins stéréosélectif) amène justement le monomère à s'y insérer créant éventuellement une stéréoerreur (diade *racémo*).

Finalement, dans le cas d'un catalyseur avec des sites homotopique, le « balancement » de la chaîne entre les deux sites n'a pas d'incidence sur la stéréosélectivité.

L'abondance de chacune des pentades (distribution) est généralement déterminée par spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  en observant la région des méthyles dans les polymères obtenus.<sup>62,73,75</sup> Il est possible d'observer au maximum 9 signaux sur les 10 pentades possibles, car les pentades *mrrmm* et *rrmr* possèdent le même déplacement chimique.

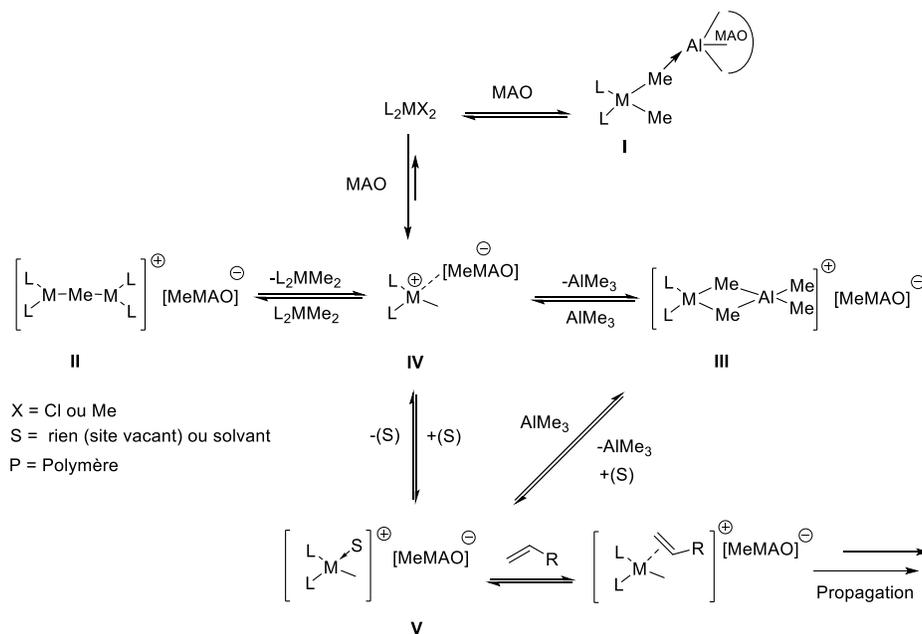
## 2.7 États dormants

Certains mécanismes présentés dans les derniers paragraphes, en plus de créer des défauts dans la microstructure des polymères, sont susceptibles de ralentir la polymérisation voire de rendre les centres catalytiques inactifs. La création d'états dormants peut intervenir lors de l'activation ou lors de la propagation entraînant naturellement des baisses de productivité sur certains systèmes de la polymérisation.

### 2.7.1 Pendant l'activation

Les nombreuses études par spectroscopie RMN<sup>78-90</sup> ou UV/Vis<sup>91-96</sup> conduites sur l'activation des métallocènes par le MAO, et notamment celle de Babushkin sur le système  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$  ont permis de montrer que l'activation conduit à un mélange complexe de plusieurs paires d'ions (OSIP et ISIP)<sup>35</sup> comprenant des composés mono ou bimétalliques (dimères) à base de Zr(IV) (**Schéma 1.9**, espèces **I** à **IV**) et qui coexistent en équilibre.<sup>19,31,81</sup> La proportion relative de chacune de ces espèces est dépendante, en principe, de la structure du métallocène, du solvant<sup>91,92</sup>, de la durée de l'activation ou encore du ratio  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$  utilisé.

En exemple, pour des ratios  $[Al]/[Zr] = 20-50$ , on trouve principalement les espèces **I** et **II** dans le milieu<sup>81,91</sup>. À l'inverse, pour un ratio  $[Al]/Zr$  plus élevé ( $[Al]/[Zr] = 100-1000$  et plus), les composés **III** et **IV** sont généralement majoritaires.<sup>81,82,89,91,92,95</sup>



**Schéma 1.9.** Illustration des possibles paires d'ions formées à la suite de l'activation d'un métallocène par le MAO (inspiré entre autres de Babushkin *et al*<sup>81</sup> et Bochmann *et al*<sup>97</sup>)

Les adduits hétérobimétalliques (**III**) observés pour la première fois par Bochmann *et al*<sup>78</sup> proviennent de la réaction des différentes espèces présentes (majoritairement l'espèce **IV**) avec le TMA présent dans le MAO. Ils peuvent également se former en présence de TMA lorsqu'un activateur moléculaire est utilisé.<sup>84,88,95</sup> A ce propos de nombreux composés modèles des espèces **IV**, **V** et **III** produites de l'activation ont été synthétisées, par Marks<sup>98-101</sup>, Brintzinger<sup>102,103</sup> et Bochmann<sup>36,78,90,104,105</sup> entre autre(s)<sup>95,106-109</sup>, grâce aux activateurs moléculaires, permettant une meilleure compréhension de la réactivité et de la structure de ces paires d'ions. Parmi ces composés, **V** est considéré comme le véritable précurseur catalytique de la polymérisation (**Schéma 1.9**).

Les autres composés peuvent alors être considérés comme une réserve de catalyseur activé pour la production de l'espèce active.

Bien que l'addition de TMA sur **IV** soit considéré comme réversible<sup>78</sup>, les composés du type  $[L_2M(\mu-Me)AlMe_2]^+$  (M = Ti, Zr ou Hf) apparentés à **III** sont considérés depuis plusieurs années comme une espèce possiblement dormante au regard de l'insertion de l'oléfine et donc de la polymérisation.<sup>19,31,90,97,110-113</sup> À ce sujet, des résultats récents de notre laboratoire<sup>95</sup> ont montré que ces composés sont effectivement inactifs en homopolymérisation du propylène, aussi bien pour une activation avec le MAO qu'avec un activateur moléculaire. L'inactivité de ces adduits hétérobimétalliques, combinée à leur présence majoritaire dans le milieu de polymérisation suggère que ces derniers contribuent de façon importante à une réduction de l'activité catalytique des métallocènes. Le TMA présent dans le MAO joue donc un rôle évident dans la formation de ces adduits, ainsi plusieurs stratégies ont été établies pour tenter de limiter sa quantité lors de la polymérisation.

Il reste néanmoins possible de se débarrasser de la fraction de TMA dite « libre » dans le MAO, celle qui n'est pas liée ou emprisonnée dans les cages oligomériques évoquées en partie 2.1. Il est possible de préparer une version « allégée » en TMA du MAO appelé généralement MAO-séché (ou dried MAO, DMAO) dans laquelle le MAO est séché sous vide ce qui donne un MAO solide, débarrassé du TMA libre qui lui est volatile.<sup>87,111,114-116</sup> En revanche, cela n'affecte pas le TMA dit « lié » emprisonné dans la trame du MAO qui peut être relargué sous forme « libre », une fois remis en solution. Dans ce cas, il existe également la possibilité d'introduire dans le milieu de polymérisation des espèces protiques très encombrées<sup>117</sup> (pour éviter une réaction avec le centre cationique) qui pourront réagir avec le TMA.

Pour ce faire on utilise généralement le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT).<sup>112</sup> Les deux techniques (séchage et BHT) peuvent être utilisées conjointement. Enfin, afin de ne pas perdre le rôle de piège moléculaire que joue également le TMA il est possible de préparer un « MAO modifié » (MMAO) contenant des espèces alkyles-aluminium plus encombrées<sup>87,111,113,116,118</sup> telles que *i*Bu<sub>3</sub>Al (TIBAL) qui possèdent une aptitude réduite à former les adduits bimétalliques du fait de leur encombrement.<sup>87,113,118</sup>

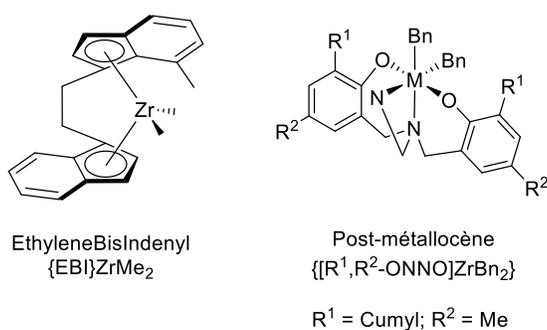
## 2.7.2 Pendant la propagation

### 2.7.2.1 Régioinsertion 2,1-

L'idée de l'influence négative des régioinsertions 2,1- remonte à l'effet, incompris à l'époque, de la réactivation substantielle de certains systèmes ZN hétérogènes par suite de l'introduction de dihydrogène dans le milieu.<sup>119-124</sup> Une étude sur le système homogène *rac*-{EBI}ZrCl<sub>2</sub>/MAO menée par Tsutsui<sup>125</sup> a montré un effet similaire. L'analyse du iPP produit en présence de H<sub>2</sub> a alors montré la présence importante de fin de chaînes *n*-butyles issus de la réaction de transfert à l'hydrogène d'une espèce métal-alkyle secondaire (partie 2.3, **Schéma 1.3**, réaction 7). Ces résultats ont mené les auteurs à proposer que le sursaut d'activité observée, à la suite de l'introduction de H<sub>2</sub>, était dû à la réactivation de sites bloqués par suite d'une insertion 2,1- (sites ou centres secondaires). Cette hypothèse implique alors la réactivité de ces « sites secondaires » est très inférieure aux sites primaires (sites avec le dernier monomère inséré de façon 1,2-) provoquant leur accumulation dans le milieu et à terme l'arrêt de la polymérisation. Plus tard, les études d'hydro-oligomérisation du propylène<sup>126,127</sup> combinées à l'analyse de la microstructure des copolymères propylène/[1-<sup>13</sup>C] éthylène<sup>128,129</sup> pour des systèmes de symétrie C<sub>2</sub>, ont amené Busico et son équipe à confirmer l'hypothèse de Tsutsui, à savoir que l'enchaînement insertion 2,1-/ insertion 1,2- était en effet plus lente que l'enchaînement

régiorégulier insertion 1,2- / insertion 1,2-. En conséquence, entre 45 et 90% du catalyseur s'accumule sous une forme dormante à la suite d'une insertion 2,1-. De la même façon, Busico *et al* ont trouvé des proportions de catalyseur dormantes importantes (20–50%) pour des systèmes hétérogènes.<sup>130,131</sup> Les mêmes auteurs ont également démontré que suite à une régioerreur 2,1-, 20% du précatalyseur post-métallocène  $[\text{ONNO}^{\text{Cum,Cum}}]\text{ZrBn}_2$  (**Figure 1.3**) sont dormants en polymérisation du propylène.<sup>132</sup>

Lorsqu'une insertion secondaire se produit pendant la propagation, le groupement alkyle de l' $\alpha$ -oléfine se retrouve alors proche du centre métallique. De façon intuitive, il est clair que l'encombrement autour du métal qui en résulte est susceptible d'affecter les insertions suivantes de monomère et de ralentir la propagation. Les molécules telles que le dihydrogène<sup>133</sup> ou l'éthylène<sup>128,129,134</sup> sont alors assez petites pour s'insérer entre le centre métallique et la chaîne polymère éloignant ainsi la gêne stérique et permettant une réactivation effective du catalyseur.



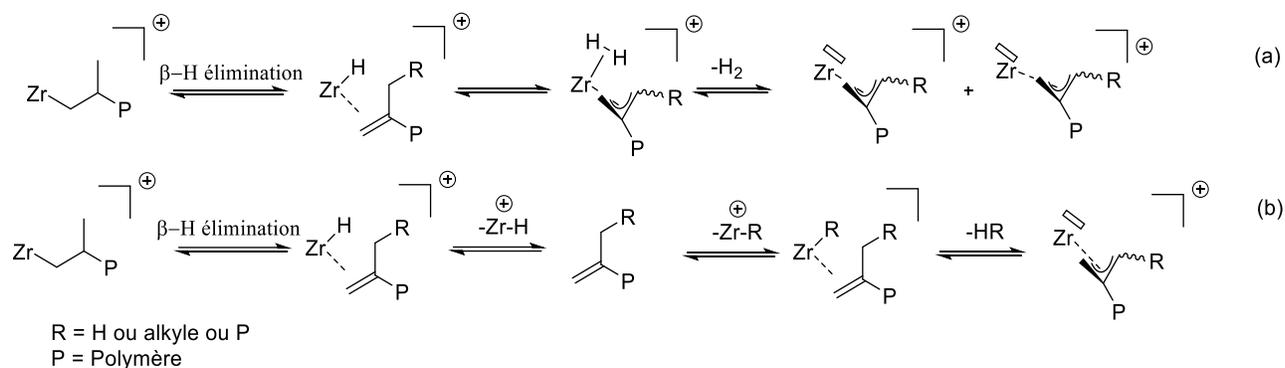
**Figure 1.3.** Structures des précatalyseurs utilisés par Landis<sup>135</sup> et Busico<sup>132</sup>

Le pouvoir désactivant des insertions 2,1- ne fait cependant pas l'unanimité. Une étude de Landis<sup>135</sup> à  $-80^\circ\text{C}$  sur  $\text{rac-}\{\text{EBI}\}\text{ZrMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**Figure 1.3**) suggère que les sites secondaires (avec la dernière unité propylène insérée de façon 2,1-) possèdent la même réactivité que les sites primaires (avec la dernière unité propylène insérée de façon 1,2-) vis-à-vis du propylène et ne peuvent donc pas être considérés comme dormants.

En réponse directe, Busico *et al* ont publié leur étude<sup>132</sup> sur  $[\text{ONNO},^{\text{Cum}},^{\text{Cum}}]\text{ZrBn}_2$  affirmant que les insertions secondaires provoquent bien une désactivation du catalyseur. Finalement, une étude théorique conduite par Ziegler *et al*<sup>136</sup> prenant en compte les effets de solvation et de déplacement de l'anion a montré qu'une insertion secondaire est moins impactant pour une insertion subséquente de propène pour le système *rac*-{EBI}ZrMe<sub>2</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> que pour le système  $[\text{ONNO},^{\text{Cum}},^{\text{Cum}}]\text{ZrBn}_2$  corroborant à la fois les résultats de Busico et ceux de Landis. Les régioinsertions 2,1- sont des événements catalytiques communs, mais n'entraînent pas forcément une désactivation prononcée du système catalytique. L'exemple de Busico, Landis et Ziegler montre parfaitement que l'évaluation de cette désactivation gagne à être établie de façon conjointe par des études théoriques et expérimentales sur chaque famille, voire chaque système, catalytique particulier.

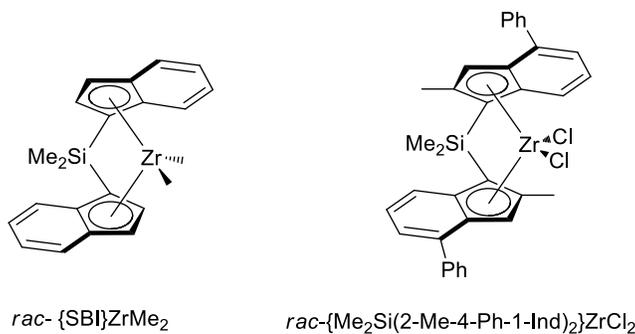
#### 2.7.2.2 M-Allyles

La formation d'espèces allyliques a été observée en premier pendant l'étude par spectrométrie de masse<sup>137-139</sup> de la réaction en phase gazeuse (catalyse homogène) entre différents précatalyseurs zirconocènes et des alcènes variés. Dans des conditions de polymérisation en milieu liquide, la faisabilité et la formation de telles espèces est supportée par des études théoriques<sup>140-144</sup> ainsi que par la synthèse et la caractérisation de précurseurs<sup>145</sup> ou de composés modèles<sup>107,140,146</sup> ou par leur observation pendant la polymérisation.<sup>118,147-150</sup> Ces composés peuvent se former via les mécanismes du **Schéma 1.10**.



**Schéma 1.10.** Présentation des mécanismes principaux qui mènent à la formation des Zr-Allyl : a) génération de dihydrogène ; b) génération d'un alcane (RH).

Les observations expérimentales justifient aussi bien le mécanisme (a)<sup>148</sup> que le mécanisme (b)<sup>107,140,146</sup> dans la littérature. À noter cependant que le mécanisme (a) est supporté par les calculs théoriques.<sup>141,143</sup> Les études UV/Vis conduites par Babushkin *et al*<sup>149,150</sup> ont montré que les espèces Zr-allyles pouvaient constituer jusqu'à 90% du catalyseur actif en polymérisation de l'hexène pour les systèmes  $rac\text{-}\{\text{SBI}\}\text{ZrMe}_2/[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  et  $rac\text{-}\{\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1-Ind})_2\}\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  et seulement 25% de la concentration de catalyseur actif pour  $rac\text{-}\{\text{SBI}\}/[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**Figure 1.4**). Les résultats de polymérisation avec les espèces Zr-allyles ont cependant montré que l'utilisation de ces composés n'induisait pas une activité catalytique réduite.



**Figure 1.4.** Structure de  $rac\text{-}\{\text{SBI}\}\text{ZrMe}_2$  et  $rac\text{-}\{\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1-Ind})_2\}\text{ZrCl}_2$

En fait, l'idée de l'inactivité des espèces Zr-allyles s'appuie principalement sur des calculs théoriques qui ont montré que l'insertion d'une oléfine dans un complexe de type Zr-Allyle est beaucoup plus lente<sup>51,141</sup> que l'insertion dans un site actif issu d'une insertion régiorégulière 1,2- (propagation classique). Les travaux de Prosenc et *al* confirment ces conclusions.<sup>140</sup> Les études menées par Landis en polymérisation de l'hexène sur le système *rac*-{EBI}ZrMe<sub>2</sub>/[Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**Figure 1.4**), révèlent la formation majoritaire de complexe Zr-allyles, mais lorsque le monomère est entièrement consommé. Les tentatives de reprise de la polymérisation par l'ajout d'un excès de monomère se sont avérées impossibles montrant que les espèces Zr-allyles formées dans ce système sont bien inactives vis-à-vis de la polymérisation. Landis a d'ailleurs émis l'hypothèse que la formation des Zr-allyles soit facilitée par l'emploi d'un anion non-coordinant tel que B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>. La proportion de 90% de catalyseur sous la forme de Zr-allyles trouvés par Babuschkin<sup>149</sup> sur le système *rac*-{SBI}ZrMe<sub>2</sub>/[Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> vient corroborer cette hypothèse.

Toutefois la majorité de ces études sont conduites à température ambiante, ou à (très) basse température dans le cas de Landis (-40°C), et la survie des espèces allyliques dans ces conditions de température plus élevées (proche des conditions réelles de polymérisation) n'est pas assurée. À ce propos cependant, des espèces allyliques ont pu être identifiées à 60°C pour le système {SBI}ZrCl<sub>2</sub>/MAO, mais n'ont pas pu être quantifiées.

Finalement, le rôle des complexes Zr-allyles dans la désactivation des métallocènes dans des conditions de polymérisation plus poussées reste donc largement inexploré, sans doute à cause de la difficulté de suivi de la formation de telles espèces par les méthodes spectroscopiques classiques dans ces conditions.

### 3 Catalyseurs pour la polymérisation des $\alpha$ -oléfines

#### 3.1 Catalyseurs Ziegler-Natta hétérogènes

Les catalyseurs Ziegler–Natta originels ( $\text{TiCl}_3$ ) de même que les plus récents ( $\text{TiCl}_3$  supporté sur une matrice solide) sont des systèmes catalytiques hétérogènes. Avec plusieurs générations<sup>151</sup>, commercialisées au fil des années, ils constituent aujourd’hui la grande majorité des catalyseurs utilisés pour la production industrielle de polyoléfines : polyéthylène haute densité et polypropylène isotactique. La catalyse hétérogène est plus adaptée au niveau industriel puisqu’elle permet la conception de procédés en flux continu plus économiques.<sup>151</sup> Comme les systèmes homogènes, ces (pré)catalyseurs doivent être activés. Néanmoins après leur activation, généralement par des espèces alkylaluminium<sup>152</sup>, ils génèrent plusieurs types de centres actifs (sites A, B, C...) selon l’environnement de l’atome de Ti à la surface du support hétérogène. Dans le cas du polypropylène par exemple, tous ces sites vont produire du polypropylène isotactique (iPP), mais du fait de leur diversité le polymère brut obtenu est un mélange hétéroclite de macromolécules avec des distributions des masses molaires et des microstructures différentes. Les polymères produits par ce type de catalyseur possèdent généralement des polydispersités élevées ( $\text{PDI} > 3-4$ ). Comme ils sont constitués d’atomes de titane dispersés dans sur une matrice solide, la modification contrôlée de l’environnement des sites actifs pour ajuster les propriétés des polymères produits est donc difficilement réalisable avec ce type de catalyseur.

### 3.2 Précatalyseurs métallocènes

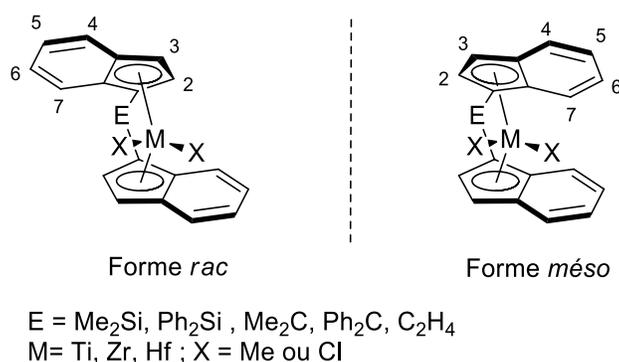
À l'inverse des catalyseurs hétérogènes, l'utilisation d'un complexe organométallique bien défini, tel qu'un métallocène, comme catalyseur permet de générer après l'activation et l'initiation un seul type de centre actif. En ce sens, les métallocènes sont appelés (pré)catalyseurs à site unique (« single site » catalyst). Tous, les centres métalliques activés possèdent alors le même environnement chimique, dispensé par le(s) ligand(s) et produiront les mêmes types de chaînes (même microstructures) avec une distribution de masses molaires proche. De ce fait, la polydispersité des polymères produit est alors généralement plus basse ( $PDI \approx 2$ ) que les catalyseurs (ZN) hétérogènes ( $PDI = 4-10$ ).

En conséquence, des modifications choisies de certaines parties du (des) ligand(s) permettent un changement contrôlé de l'environnement du centre métallique et éventuellement un changement du comportement du (pré)catalyseur en polymérisation. Ces modifications peuvent alors débloquent l'accès à des polymères avec de nouvelles propriétés (masse molaire,  $T_{\text{fusion}}$  ...). Les métallocènes simples  $Cp_2MX_2$  ( $M = Ti, Zr$  ou  $Hf$  et  $X = Cl$  ou  $Me$ ) possèdent une symétrie  $C_{2v}$  et ne produisent généralement que des chaînes atactique dans le cas du PP.<sup>77</sup> Afin d'obtenir un effet de contrôle sur la stéréosélectivité et de mieux définir la cavité catalytique, il est nécessaire de bloquer la conformation des ligands cyclopentadiényles (ou apparentés) notamment par l'implémentation d'un pont covalent donnant une nouvelle classe de précatalyseurs : les *ansa*-métallocènes.

Les prochains paragraphes ont pour but de donner une vision (non exhaustive) des catalyseurs métallocènes utilisés aujourd'hui dans la polymérisation homogène des  $\alpha$ -oléfines et notamment du propylène.

### 3.2.1 Précatalyseurs bis(indényle)s

Les bis(indényle)s sont historiquement de première importance dans la synthèse du polypropylène isotactique. En effet, c'est grâce au composé  $\{EBI\}TiCl_2$  (mélange des isomères *rac* et *méso* ; **Figure 1.5** :  $M = Ti$  et  $X = C_2H_4$ ) dont la synthèse a été décrite par Brintzinger<sup>153</sup> et la découverte du MAO pour la polymérisation des oléfines par Kaminski et Sinn<sup>11,154</sup> que Ewen<sup>12</sup> a pu obtenir pour la première fois un polypropylène partiellement ( $[m]^2 = 63\%$ ) isotactique avec un précatalyseur homogène. Peu de temps après Brintzinger *et al* ont synthétisé une version alternative de  $\{EBI\}ZrCl_2$ , partiellement hydrogénée  $\{C_2H_4((4,5,6,7\text{-tetrahydro-1-indenyl})\}ZrCl_2$  (*rac*- $\{EBTHI\}ZrCl_2$ ) montrant une productivité plus élevée<sup>155</sup>, mais insuffisante au niveau industriel. Par la suite, l'introduction d'un pont  $-SiMe_2$  par Spaleck *et al*<sup>54</sup> avec la synthèse de *rac*- $\{Me_2Si(Ind)_2\}ZrCl_2$ , (*rac*- $\{SBI\}ZrCl_2$ ) a permis un gain de performance au niveau productivité et isotacticité et a ouvert la voie à la synthèse de nombreux autres composés et la production de nombreux brevets. Plusieurs structures sont exposées dans les revues de Resconi *et al*<sup>77</sup> ou Alt et Köppl.<sup>156</sup> On pourra toutefois noter l'effet bénéfique, également découvert par Spaleck de l'implémentation d'un groupement aryle en position 4 (**Figure 1.5**) sur la productivité.<sup>157</sup> Plus récemment les catalyseurs  $\{SBI\}$  sont utilisés pour la production de polypropylène à très hautes masses moléculaires.<sup>158,159</sup>

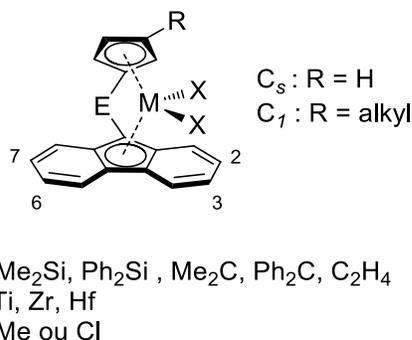


**Figure 1.5.** Structure générique d'un complexe bis(indényle) sous la forme *rac* et *méso*

Le principal désavantage des bis(indényle)s de symétrie  $C_2$  provient de leur synthèse, puisqu'à l'issue de l'étape de métallation, ils sont généralement obtenus sous une forme *racémo* isosélective et une forme *méso* asélective (**Figure 1.5**). Les proportions de chacune des formes varient selon la structure ou les conditions opératoires, mais la forme *rac* est thermodynamiquement favorisée. La forme *méso* est cependant problématique, car elle est responsable de la production de chaînes atactiques de basses masses molaires qui altèrent les propriétés du polymère final (majoritairement isotactique). Il est possible de diminuer la proportion de la forme *méso* par des cycles de recristallisation successifs qui restent cependant assez fastidieux. Cependant, les études menées par Jordan *et al* ont montré qu'il était possible de synthétiser énantiosélectivement l'une des formes, *rac* ou *méso*, à l'aide d'un complexe chélate de zirconium pour la métallation.<sup>160-163</sup>

### 3.2.2 Pré-catalyseurs {Cp/Flu}

Ce désavantage n'existe cependant pas dans le cas des pré-catalyseurs {Cp/Flu} de symétrie  $C_1$  et  $C_s$  qui n'admettent aucune forme *méso*. Le développement de cette famille de pré-catalyseur a originellement permis, pour la première fois, l'accès au polypropylène syndiotactique (sPP) grâce à la synthèse de  $\{Me_2C(Cp)(Flu)\}ZrCl_2$  ( $M = Hf$  et  $Zr$ ) par Ewen, Jones et Razavi.<sup>164</sup> Par la suite, ces métallocènes se sont révélés très versatiles puisque par des modifications choisies de la structure, il est possible de synthétiser du polypropylène syndio-,<sup>164</sup> hémiiso<sup>68</sup> et isotactique<sup>70</sup> (partie 2.5). Leur nomenclature provient directement de leur structure, car ils sont constitués d'un ligand cyclopentadiényle (Cp) et d'un ligand fluorényle (Flu).

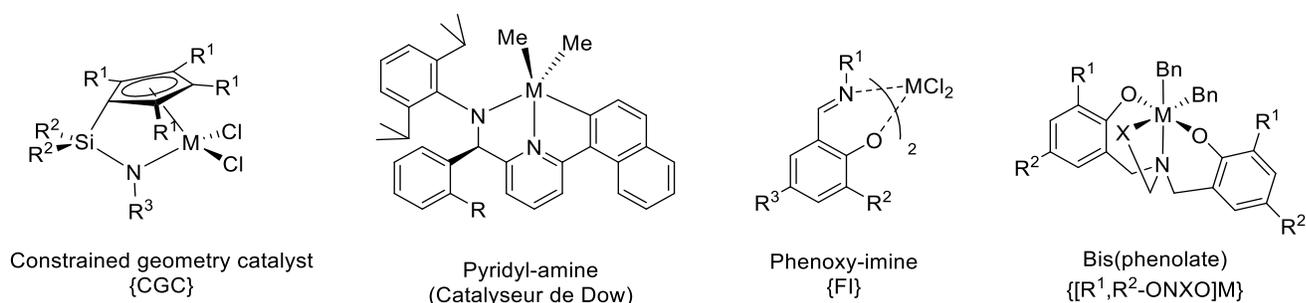


**Figure 1.6.** Structure générale d'un complexe {Cp/Flu}

En outre, les différentes structures synthétisées ont permis d'identifier des tendances sur l'effet de certains groupements ou de la position de ces derniers dans la structure. Ainsi, les modifications autour du pont ont généralement une influence plus marquée sur les masses moléculaires des polymères produits que sur leur stéréorégularité<sup>165</sup>. À l'inverse, les substitutions de la partie fluorène sur les positions 2, 7, 3 et 6 (**Figure 1.6**) permettent d'améliorer la stéréosélectivité. Pour ces précatalyseurs, de nombreuses informations et données (structures, activité, propriétés des polymères, etc.) sont également disponibles dans les revues de Resconi<sup>77</sup> et Alt.<sup>156</sup> Cependant, il est à noter que les catalyseurs C<sub>1</sub>-symétriques sont beaucoup moins productifs que leurs homologues {SBI} pour la production de polypropylène.

### 3.3 Post-métallocènes

Bien qu'ils ne constituent pas le cœur des études de manuscrit, les précatalyseurs hémi- et post-métallocènes font cependant partie du paysage de la catalyse des  $\alpha$ -oléfines. La modification des ligands Cp des métallocènes ne s'est pas arrêtée aux modifications du pont ou à l'implémentation de nouveaux groupements. En parallèle du développement des (pré)catalyseurs {SBI} et {Cp/Flu} et en appliquant l'analogie isolobale, l'un des ligands Cp a pu être remplacé donnant naissance aux précatalyseurs « post-métallocènes » (**Figure 1.7**).



**Figure 1.7.** Illustration de structures de catalyseur héli-métallocène : CGC et post métallocène : le pré-catalyseur pyridyl-amido de Dow<sup>179,180</sup>, les complexes phénoxy-imines de Mitsui<sup>181–183</sup>, les bis-phénolates de Kol<sup>184,185</sup>

Par exemple, le remplacement d'un des ligands Cp par un amide<sup>166–169</sup> a permis l'obtention des précatalyseurs dit « à géométrie contrainte » (CGC) qui se sont effectivement révélés actifs pour la polymérisation des  $\alpha$ -oléfines.<sup>170</sup> Du fait de leur structure, ces précatalyseurs possèdent un site catalytique plus ouvert et peuvent ainsi incorporer plus facilement des  $\alpha$ -oléfines encombrées en copolymérisation avec l'éthylène. Cependant, à cause de leur structure plus ouverte ils possèdent également un stéréocontrôle limité.<sup>171,172</sup> et ne sont donc pas appropriés pour la polymérisation isotactique du PP. Dans la recherche de nouveaux systèmes catalytiques adaptés pour des besoins spécifiques (incorporation de co-monomère et productivité élevée, très hautes masses molaires, etc.), les générations successives de post-métallocènes se sont totalement affranchies de l'incorporation du ligand Cp donnant à ce jour une multitude de structures<sup>173–178</sup> très différentes, dont certaines sont présentés en **Figure 1.7**. Les précatalyseurs avec ligand pyridyl-amine développés par Dow Chemicals<sup>179,180</sup> et les bis(phénolate) font partie des structures pouvant produire du iPP. Les atomes constituant le groupe IV possèdent des rayons ioniques proches voir quasi identiques pour Hf et Zr<sup>186</sup> ( $\text{Ti}^{4+} = 74.5 \text{ pm}$ ,  $\text{Zr}^{4+} = 86$  et  $\text{Hf}^{4+} = 85 \text{ pm}$ ).

De ce fait, les métallocènes et post-métallocènes présentés jusqu'à maintenant sont susceptibles d'exister comme des complexes de chacun de ces éléments sans modifications significatives de leurs structures globales. Néanmoins, on peut observer des différences empiriques sur leurs comportements en polymérisation. Ainsi les complexes de hafnium produisent généralement des polymères de plus hautes masses que leurs analogues au titane ou au zirconium. En revanche, ces derniers sont généralement parmi les plus productifs<sup>187</sup>, ce qui fait de Zr le métal le plus utilisé dans ces complexes. Pour plus d'informations sur l'influence du métal, voir : <sup>77,156</sup>

## 4 Cinétique de polymérisation et quantification de sites actifs

### 4.1 Introduction

La plupart des études menées sur les familles de catalyseur décrites précédemment sont généralement concentrées sur leurs productivités et sur les propriétés des polymères résultants. Si ces paramètres sont certes importants pour évaluer leurs pertinences industrielles, ils ne sont pas suffisants pour appréhender pleinement leurs potentiels. Cependant et de manière surprenante, les études abordant une compréhension plus approfondie du comportement d'un catalyseur par le biais d'études cinétiques détaillées sont plus rares.

Ces recherches s'emploient généralement à trouver des modèles cinétiques capables de décrire avec précision les processus de polymérisation. Les constantes cinétiques associées aux étapes d'initiation, de propagation, de transfert et de terminaison peuvent être extraites d'une correspondance satisfaisante entre les données expérimentales et un modèle théorique. La vitesse de propagation quantifie la vitesse à laquelle un site de catalyseur actif (présumé être uniquement ou majoritairement généré à partir du précatalyseur) est capable d'incorporer des molécules de monomère dans des chaînes de polymère en croissance. Bien que cette valeur dépende de la concentration en monomère, de la température et d'autres paramètres expérimentaux, il est également essentiel de rappeler qu'elle dépend de la quantité de catalyseur actif réellement impliquée dans la croissance de la chaîne. D'ailleurs, comme évoqué dans les paragraphes précédents, en prenant en compte la possible désactivation des espèces activées avant la polymérisation et la possibilité d'une désactivation ultérieure durant la propagation, cette quantité n'est en fait pas nécessairement égale à la quantité de précatalyseur introduite, elle y est même souvent, nettement inférieure.

On retrouve tout de même certaines de ses études qui présume que tout le (pré)catalyseur est actif ; voir par exemple :<sup>188-190</sup>. La nomenclature « site unique » est peut-être à l'origine de cette hypothèse ainsi que le manque d'études et de connaissances sur la participation réel de catalyseur. En effet, le terme « site unique » exprime seulement le fait que, les complexes métallocènes, hémimétallocènes et post-métallocènes fournissent, en principe, le même environnement catalytique global à tous les centres actifs durant la propagation, et non la présence d'une espèce active unique (issue d'une activation complète et uniforme du précurseur métallique). D'ailleurs les espèces actives ne le sont pas nécessairement pendant toute la durée de la polymérisation, soit, car elles sont définitivement désactivées, soit parce qu'elles sont dans un état de « repos » en attendant qu'une molécule d'oléfine vienne se coordonner.

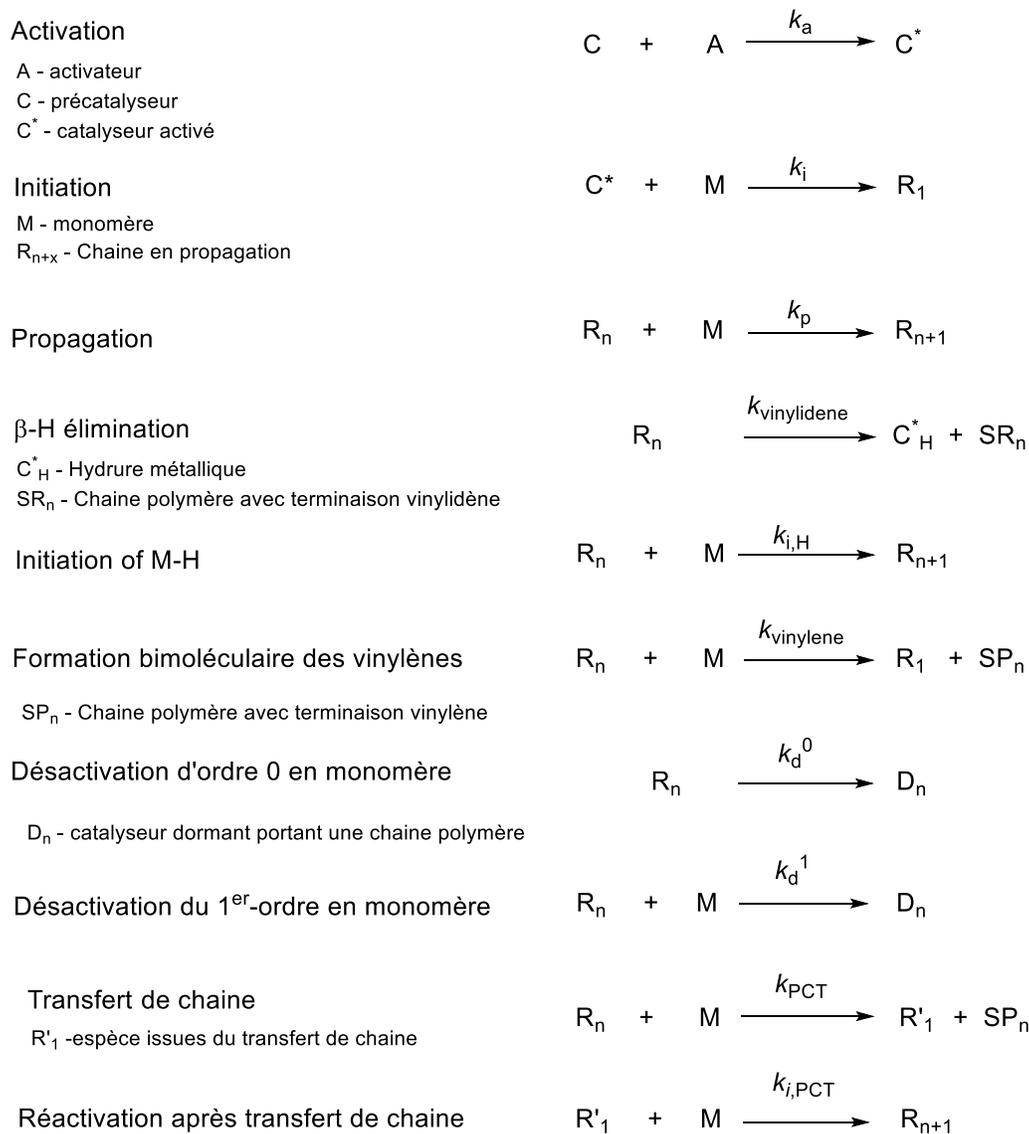
L'évaluation du nombre de sites actifs, et des constantes cinétiques est donc de première importance pour comprendre le comportement d'un catalyseur en profondeur. Elle offre également la possibilité d'une comparaison plus précise entre les performances catalytiques des systèmes, à condition que les mêmes conditions et méthodes soient appliquées pour déterminer ces valeurs. En ce sens, les études cinétiques qui s'intéressent à la polymérisation des oléfines par des catalyseurs « site-unique » nécessitent généralement des méthodes spécifiques et parfois aussi des appareils expérimentaux spécialement conçus. Cette partie vise à donner un aperçu de ces techniques, de leurs principaux avantages et limites, ainsi que des résultats de leur application sur certains systèmes importants de catalyseurs à site unique de polymérisation d'oléfine. Il convient de noter que la plupart des méthodes décrites dans cette revue évaluent la concentration des sites actifs  $[C^*]$  ou leur fraction ( $\chi^* = [C^*]/ [C]_0$ ) avec  $[C]_0$  la concentration de pré-catalyseur initialement introduite.

## 4.2 Modélisation cinétique

La modélisation cinétique vise à prédire le comportement d'une réaction chimique sur la base de connaissances expérimentales ou communément admise des propriétés du système. C'est de loin la méthode la plus complète pour évaluer tous les paramètres cinétiques pertinents d'un processus chimique particulier.

### 4.2.1 Modélisation cinétique : principes généraux

De nombreux efforts ont été fournis pour construire un modèle cinétique « universel » pour la polymérisation des oléfines. Une approche typique de ces études est de considérer un mécanisme avec le nombre minimal d'étapes élémentaires capable de rationaliser les données expérimentales. À partir de ces étapes et en s'appuyant sur les équations issues des lois de vitesse, la concentration des espèces (monomère, catalyseur actif...) impliquées dans la réaction ainsi que les constantes cinétiques associées ( $k_i$ ,  $k_p$ ,  $k_t$ ...) peuvent être prédites. Lorsque le modèle est trop éloigné des données expérimentales, des étapes mécanistiques supplémentaires doivent être envisagées et ajoutées à ce dernier et ainsi de suite jusqu'à trouver une bonne correspondance entre les données théoriques et expérimentales. Les étapes typiques qui peuvent être intégrées dans un tel modèle sont les transferts de chaînes (vers le monomère,  $H_2$ ,  $AlR_3$ ...), la  $\beta$ -H élimination avec différenciation entre la formation de fin de chaîne vinyls et vinylidènes, les régioerreurs d'insertion (c.-à-d. les insertions 2,1- vs 1,2-) de l' $\alpha$ -oléfine, la restauration de l'activité après ces erreurs d'insertion (c'est-à-dire la réactivation d'une chaîne dormante), etc. Un exemple d'un modèle complet impliquant jusqu'à 12 processus élémentaires est décrit dans la **Figure 1.8**.<sup>191</sup>



**Figure 1.8.** Présentation des différentes étapes mécanistiques incluses dans le modèle utilisé par Caruthers *et al.* <sup>191</sup>

Les systèmes d'équations différentielles qui résultent de tels modèles n'ont généralement pas une solution analytique simple et par conséquent, des méthodes d'intégration numérique doivent être utilisées. De ce fait, des modèles simplifiés considérant exclusivement les étapes de propagation et de terminaison sont plus souvent mis en place.

Pour ces modèles simplifiés et dans les cas où les systèmes de polymérisation présentent une période d'induction, l'étape d'initiation est également intégrée.

La valeur la plus importante, mais difficile à déterminer est le nombre de sites de catalyseur actifs (concentration d'espèces se propageant  $[C^*]$ , ou fraction de sites actifs  $\chi^* = [C^*]/[C]_0^c$ ).

Cette quantité apparaît dans la loi de vitesse de polymérisation (1) :

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p \times [C^*] \times [M]^\alpha \quad (1)$$

où  $R_p$  est la vitesse de polymérisation (propagation),  $k_p$  est la constante de vitesse de propagation,  $[M]$  est la concentration en monomère et  $\alpha$  est l'ordre élémentaire du monomère. Pour simplifier le système d'équations dans leur modèle cinétique, certains auteurs supposent arbitrairement une efficacité d'activation de 100% (c'est-à-dire  $[C^*] = [C]_0$ ). C'est par exemple le cas de l'étude menée par Estrada et Hamielec pour la polymérisation de l'éthylène avec le système  $Cp_2ZrCl_2 / MAO$ .<sup>190</sup> La concentration réelle des espèces actives  $[C^*]$  (ou leur taux  $[C^*]/[C]^0$ ) est le plus souvent déterminée par une méthode expérimentale indépendante (par exemple, marquage du précatalyseur ou des espèces propageantes; voir partie 4.3 et 4.4). Dans ce but, l'équation (1) est généralement transformée en une représentation simplifiée (approximation des vitesses initiales) de la dépendance du rendement en polymère ( $Y$ , en g) en fonction du temps :

$$Y = k_p \times [C^*] \times [M] \times t \quad (2)$$

---

<sup>c</sup>  $[C]_0$  Concentration initiale en monomère

Ce modèle, qui suppose  $\alpha = 1$  (cas le plus fréquent), n'est valable que dans les premiers stades de la polymérisation, à faible conversion de monomère (< 10 à 20%) lorsque  $[M]_t \approx [M]_0$ , et où la masse molaire en nombre  $M_n$  augmente quasi linéairement avec le temps.

Ce régime de polymérisation "quasi-vivant" ne dépasse pas quelques secondes dans le cas de l'éthylène et du propylène alors qu'il s'agit de quelques minutes, voire d'heures, pour les oléfines plus encombrées. En revanche, cette situation est le plus toujours respectée dans les expériences en flux continu où le réacteur bénéficie d'une alimentation constante en monomère. De plus, dans ce modèle simplifié, la concentration des sites actifs  $[C^*]$  est supposée rester constante tout au long de la période considérée, une hypothèse dont la validité est difficile à évaluer.

Afin de déterminer  $[C^*]$ , la valeur de  $k_p$  dans (2) doit être déterminée indépendamment via une autre méthode. Cela peut être fait grâce à une relation de  $1/\overline{DP}_n$  en fonction du temps, d'abord conçue par Natta<sup>192</sup> pour les catalyseurs hétérogènes de Ziegler-Natta et exprimée plus tard (3) par Busico et al. pour un catalyseur homogène (par exemple métallocène)<sup>193</sup> :

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{M_M}{\overline{M}_n} = \frac{\langle f_t \rangle}{k_p[M]} + \frac{1}{k_p[M]} \left( \frac{1}{t} \right) \quad (3)$$

où  $\overline{DP}_n$  est le degré de polymérisation (acquis par les mesures CPG/CES),  $\langle f_t \rangle$  ( $s^{-1}$ ) est la fréquence de terminaison de la chaîne, et  $k_p$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ) est la constante de vitesse de propagation moyenne (impliquant les deux modes d'insertion 1,2- et 2,1- pour les  $\alpha$ -oléfines). Il donne une estimation de la valeur  $k_p$  liée au nombre de centres métalliques directement impliqués dans la croissance des chaînes polymères. En conséquence, la valeur  $k_p$  résultante est associée à toutes les molécules de catalyseur portant une chaîne polymère indépendamment de leur longueur ou de la nature du site actif. La valeur  $[C^*]$  déterminée à la fin est donc la concentration des espèces métal – polymère à tout moment pendant l'échelle de temps de l'étude.

Ainsi, dans ce cas particulier, la méthode ne fait pas de distinction entre les espèces résultant de l'insertion primaire (1,2-) et secondaire (2,1-), ces dernières étant des espèces dormantes possibles. En considérant l'équation (3), le tracé de  $1/\overline{DP}_n$  vs  $1/t$  doit apparaître comme une droite avec une pente de  $1/k_p [M]$  à partir de laquelle  $k_p$  peut être extraite. En revanche, à partir de l'équation (2), le tracé de  $Y$  vs.  $t$  doit donner une droite passant par l'origine avec une pente égale à  $k_p \times [C^*] \times [M] \times t$ . Par conséquent, la valeur de  $[C^*]$  peut être récupérée en remplaçant  $k_p$  par sa valeur trouvée dans l'équation (3) et  $[M]t$  par  $[M]_0$ . Le résultat est souvent exprimé en fraction de catalyseur actif,  $\chi^* = [C^*] / [C]_0$ .

Dans une situation où une période d'induction est observée (génération lente des espèces actives,  $k_i < \text{ou} \approx k_p$ ), l'étape d'initiation doit être incluse dans le modèle, ce qui complique encore les équations<sup>97,111,193,194</sup>. Bochmann et ses collègues ont appliqué cette méthodologie à l'étude de la polymérisation du propylène par *rac*-{Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-1-Ind)<sub>2</sub>}ZrCl<sub>2</sub> / MAO et *rac*-{Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-1-Ind)<sub>2</sub>}ZrMe<sub>2</sub>/ activateurs borane ou borates (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, [Ph<sub>3</sub>C]+[CN{B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>)-, [Ph<sub>3</sub>C]+[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]-). Les équations ont été modifiées pour inclure l'étape d'initiation dans le modèle, conduisant à l'équation complexe (4):

$$\overline{DP}_n = \frac{\left(\frac{k_t + k_p[M]_0}{k_t}\right)t + \frac{k_p[M]_0 + k_t - k_i[M]_0}{k_i[M]_0(k_t - k_i[M]_0)}(\exp^{-k_i[M]_0 t} - 1) - \frac{k_i[M]_0 + k_p[M]_0}{k_t^{2(k_t - k_i[M]_0)}}(\exp^{-k_t t} - 1)}{t + \frac{1}{k_i[M]_0}(\exp^{-k_i[M]_0 t} - 1)} \quad (4)$$

Les valeurs expérimentales de  $\overline{DP}_n$  ajustées en utilisant l'équation (4) permettent d'obtenir les valeurs de  $k_p$  et  $k_t$ . Le modèle construit par Bochmann nécessite également de travailler à faibles conversions (ou sous flux continu) afin de maintenir  $[M]_0$  constant. Cette équation a été établie avec l'approximation des conditions à l'état d'équilibre (c'est-à-dire que tous les sites catalytiques libérés par transfert de chaîne subissent une réinitialisation rapide sans perte).

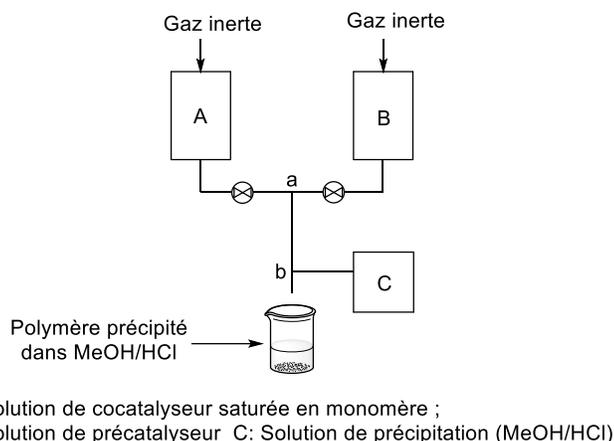
La valeur  $k_i$  a été estimée d'après une moyenne sur plusieurs tracés cinétiques ; cependant, les auteurs ont montré que ce paramètre avait une influence minimale sur le modèle, car la modification de  $k_i$  de deux ordres de grandeur induisait une variation de moins de 10% des valeurs de  $k_p$ <sup>97</sup>. La fraction des sites catalytiques actifs,  $\chi^* = [C^*] / [C]_0$ , est finalement donnée par le rapport  $k_p^0 / k_p$ , où  $k_p^0$  est la constante de propagation apparente déterminée sur la quantité totale de précatalyseur introduite et considérant que  $[M]_t \approx [M]_0$ . Il convient de noter à nouveau que, dans ces études, l'ordre apparent dans l'équation (1) est fixé à  $\alpha = 1$ , même si le sujet est actuellement sujet à débat.

#### 4.2.2 Techniques de « flux-neutralisé » (« quenched-flow »)

La condition d'« état quasi vivant » requise par l'approche des modèles décrits dans la partie précédente ne peut être atteinte que dans les toutes premières étapes de la polymérisation pour l'éthylène ou le propylène (environ 0,1 à 10 s). Cela justifie l'utilisation, voire la création, de techniques et d'appareillages qui permettent de mesurer le rendement en polymère et le poids moléculaire sur des temps de réaction très courts. Au début des années 70, les groupes de Fink<sup>195</sup> et Keii<sup>196</sup> ont introduit une technique pour répondre à cette problématique et étudier la cinétique de polymérisation du propylène par des catalyseurs hétérogènes traditionnels de Ziegler-Natta. Cette technique est aujourd'hui connue sous le nom de « quenched-flow » (QF) («flux-neutralisé»). Les montages associés sont appelés dispositifs de « flux neutralisé » (« quenched-flow » apparatus)<sup>193,196,197</sup> (**Figure 1.9**).

Les différents composants de la polymérisation sont préparés dans des contenants séparés (sous atmosphère inerte) puis, ils sont mélangés sous régime turbulent au point (a) et réagissent de la section entre les points a et b, assimilée alors à un "micro-réacteur".

La durée de réaction  $t$  est alors connue et dépend des dimensions du tube entre a et b (**Figure 1.9**) et du débit appliqué dans l'appareil.



**Figure 1.9.** Illustration d'un dispositif de « quenched-flow » (flux-neutralisé)

Si nécessaire, il est possible de mettre en œuvre plusieurs points de jonction dans l'appareil, par exemple pour pré-mélanger le catalyseur et l'activateur avant le contact avec le monomère.<sup>198</sup> En ajustant la longueur et le diamètre intérieur du « micro-réacteur », des temps de polymérisation très courts (0,1 à 5 s) peuvent être obtenus. La polymérisation est ensuite stoppée en b par une solution de méthanol (ou éthanol) acidifié et le polymère est recueilli. Les augmentations de rendement du polymère ( $Y$ ) et de  $\bar{M}_n$  ( $\overline{DP}_n$ ) du polymère en fonction du temps sont analysées pour fournir les constantes cinétiques et  $[C^*]$ .

L'approche « Flux-Neutralisé » est adoptée par Busico et ses collègues<sup>193,198</sup> pour des études cinétiques de polymérisation d'éthylène et de propylène avec les systèmes catalytiques homogènes  $rac\text{-}\{Me_2Si(2\text{-Me-4-Ph-1-Ind})_2\}ZrCl_2/MAO$ <sup>193,198</sup> ou  $\{bis(phénoxy\text{-imine})\}TiCl_2/MAO$ <sup>198</sup>. Bochmann et *al* ont étudié par cette technique la polymérisation du propylène en utilisant respectivement  $rac\text{-}\{Me_2Si(1\text{-Ind})_2\}ZrCl_2$  ou  $rac\text{-}\{Me_2Si(1\text{-Ind})_2\}ZrMe_2$  en combinaison avec MAO ou des activateurs moléculaires.<sup>97,199,200</sup>

Un dénombrement des sites actifs a également été rapporté par le même groupe pour le système post-métallocène (CGC)  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{NtBu}\}\text{TiCl}_2 / [\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ .<sup>199</sup> Landis et ses collègues ont également utilisé cette stratégie pour étudier la polymérisation du 1-hexène avec le système *rac*- $\{\text{EBI}\}\text{ZrCl}_2$ .<sup>201</sup> Les études de Boisson *et al* et Yu *et al* rapportent également l'utilisation de technique QF pour l'étude de différents systèmes homogènes<sup>202</sup> et hétérogènes.<sup>203</sup> Les proportions de catalyseur actif pour les études « flux-neutralisé » sont variables, mais se situent la majorité du temps entre 5 et 30 %.<sup>204</sup>

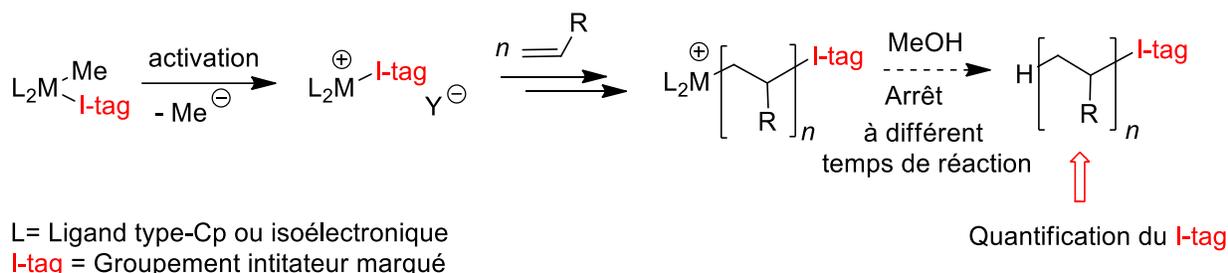
### 4.3 Marquage du précatalyseur

En lieu et place d'une analyse cinétique fastidieuse et de calculs complexes, nécessitant souvent de nombreuses approximations, une autre manière d'accéder à la concentration des sites actifs  $[\text{C}^*]$  consiste à greffer un marqueur chimique sur les espèces métal-polymères (EMP), donc les espèces en cours de propagation. Ce marqueur doit être quantifiable par des techniques analytiques appropriées. Deux approches principales ont ainsi été rapportées : le marquage du (pré)catalyseur pour délivrer le marqueur sur la chaîne polymère en croissance pendant l'étape d'initiation, ou le marquage direct des EMP à un instant choisi de la polymérisation

#### 4.3.1 Concepts généraux

Seuls quelques exemples de marquage du précatalyseur pour la quantification des sites actifs ont été rapportés dans la littérature. Cette technique fournit une estimation du nombre de centres catalytiques qui ont pu participer au moins une fois au cycle catalytique de polymérisation.

Lorsque la molécule de pré-catalyseur marquée a été activée avec succès (avec un activateur approprié, généralement un activateur de bore moléculaire) et a subi la toute première étape d'insertion (initiation), le marqueur est transféré à l'extrémité de la chaîne polymère en croissance.



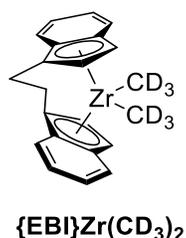
**Schéma 1.11.** Illustration du principe de marquage du pré-catalyseur

À la suite des processus de transferts/terminaisons, ce centre actif peut ensuite initier de nouvelles chaînes toutefois sans transférer de marqueur. De ce fait, seules les chaînes résultantes de la toute première étape d'initiation sur chaque molécule de catalyseur portent le marqueur (I-tag, **Schéma 1.11**). Cette technique n'est cependant valable que si le groupe initiateur marqué du catalyseur est transférable quantitativement sur le polymère et n'est pas perdu lors de l'activation, ou par transfert irréversible vers le co-catalyseur ou des agents de transfert de chaîne. Par conséquent, ces techniques ne sont pas utilisables en présence d'activateurs/ agents de transfert de chaînes tels que le MAO ou les composés aluminiums alkyles par exemple.

#### 4.3.2 Applications expérimentales

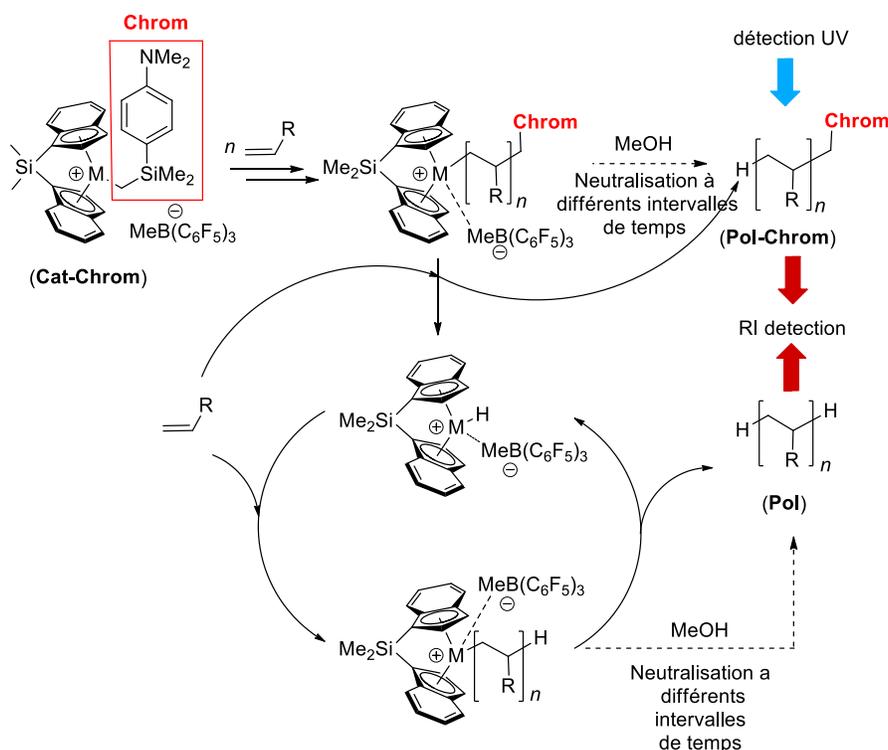
Deux types de marquage sont rapportés dans la littérature : un marquage au deutérium et un marquage à l'aide d'un chromophore réagissant aux UV. Dans le premier cas, les groupements initiateurs présents sur le centre métallique sont transformés en leurs versions deutérés. Cette technique a été appliquée par *Landis et al* pour l'étude de la polymérisation de l'hexène par *rac*-{EBI}ZrCD<sub>3</sub>.<sup>205</sup>

Cette étude a montré que 90% du catalyseur a participé au moins une fois à la croissance d'une chaîne dans les 70 premières secondes de la polymérisation. La quantification des chaînes portant le marqueur deutérium ( $\text{CD}_3$  dans la **Figure 1.10**) se fait par RMN  $^2\text{H}$  (par rapport à un étalon interne).



**Figure 1.10.** Structure du précatalyseur marqué au deutérium utilisé par Landis <sup>205</sup>

Dans le deuxième cas, un marqueur chromophore est adjoint au centre métallique du (pré) catalyseur (Cat-Chrom, **Schéma 1.12**). Ce dernier est ainsi transféré à la toute première chaîne polymère en croissance.



Les polymères obtenus à différents temps de réaction sont analysés par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) grâce à de deux détecteurs :

- Un détecteur UV fournit un tracé de la concentration massique du polymère lié au chromophore (Pol-Chrom) en fonction de la distribution des masses molaires.

- Un deuxième détecteur, une cellule d'indice de réfraction, donne la concentration molaire des chaînes de polymère brut (c'est-à-dire (Pol-Chrom) + (Pol)) par rapport à la distribution des masses molaires.

Ce marquage UV a été appliqué au catalyseur *rac*-{Me<sub>2</sub>Si(SBI)}ZrCl<sub>2</sub> et retourne des valeurs de catalyseur participant entre 12 et 25% de la concentration initiale. Néanmoins, comme supposé par les auteurs à l'époque, le chromophore implanté sur le catalyseur s'est révélé réactif vis-à-vis du centre catalytique, influant négativement l'étape d'initiation (première insertion) et donc la vitesse à laquelle le catalyseur peut entrer pour la première fois dans un cycle catalytique.<sup>207</sup>

L'avantage de l'analyse UV réside néanmoins dans sa sensibilité. Par exemple, pour un échantillon de polymère préparé à une concentration de 1 mg. mL<sup>-1</sup>, la méthode s'est avérée efficace pour détecter jusqu'à 0,1 nM de l'espèce Chrom-cat, ce qui correspond à des rapports site actif/ monomère jusqu'à 1: 10 000.<sup>206</sup> La sensibilité peut être encore améliorée en ajustant la nature du chromophore. En comparaison, l'étude de marquage au deutérium <sup>2</sup>H menée par les mêmes auteurs a été estimée être, au mieux, uniquement sensible aux échantillons contenant plus d'un site actif pour 3 000 unités monomères insérées.<sup>201,205</sup> Les deux approches nécessitent donc obligatoirement d'avoir une version deutérée du catalyseur d'intérêt (**Figure 1.10**) ou l'implémentation d'un chromophore UV en lieu et place de l'un des groupements initiateurs (méthyles) (Cat-Chrom **Schéma 1.12**). Les synthèses de ces deux types de structures sont potentiellement non triviales et constituent un désavantage pour ces méthodes.

## 4.4 Marquage des espèces métal-polymères

Ces techniques se basent toutes sur le même principe : l'introduction d'un agent de marquage permettant d'évaluer à un moment donné de la polymérisation, les concentrations en EMP. Cette technique s'apparente alors à la réalisation d'une prise de vue de la polymérisation à l'échelle moléculaire. En effectuant ces photographies à différents temps de réaction, il est possible de reconstituer le déroulement de cette dernière et l'évolution des espèces marquées dans le temps. Afin de stopper la polymérisation au moment voulu, les réactifs de marquage permettent généralement de neutraliser la polymérisation (quench) (d'où le nom original de la technique : « quench-labelling ». Plusieurs approches ont été rapportées dans la littérature

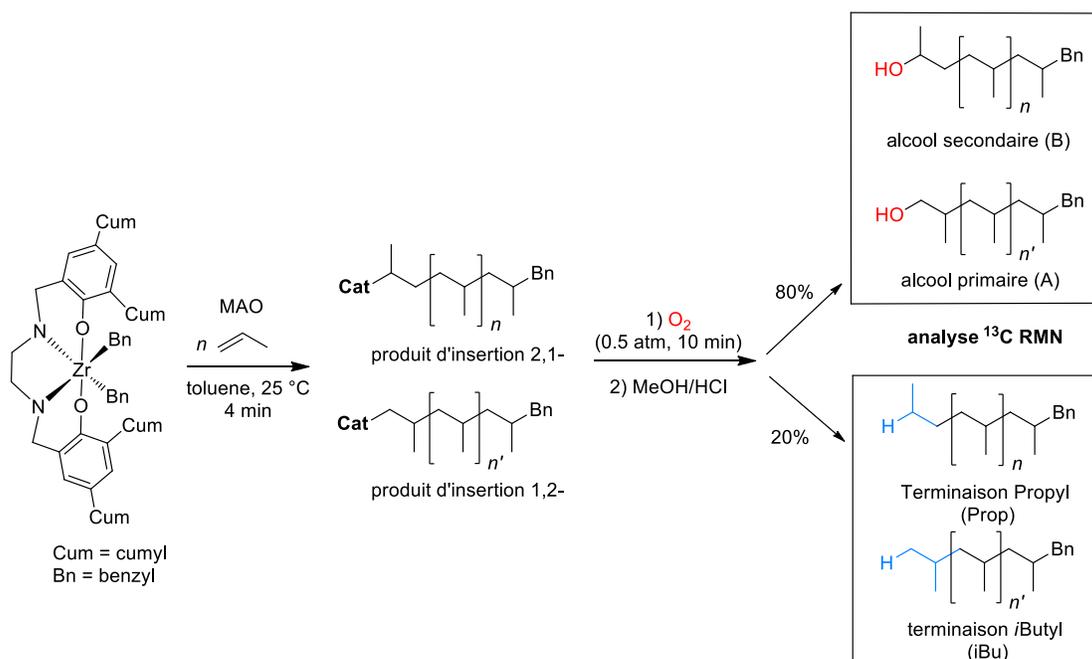
### 4.4.1 Marquage isotopique

Les premiers comptes de sites actifs sur des catalyseurs hétérogènes de Ziegler Natta ont été effectués en utilisant des molécules portant des radio-isotopes notamment le méthanol tritié ( $\text{MeO}^3\text{H}$  ou  $\text{MeOT}$ )<sup>208-210</sup> ou le monoxyde de carbone  $^{14}\text{CO}$ .<sup>97-199,180,200,201</sup> Leur utilisation a ensuite été transférée aux systèmes homogènes (métallocènes à site unique). Les valeurs rapportées avec  $\text{MeOT}$  pour ces systèmes<sup>194,211-213</sup> sont de  $\chi^* = 21 - 95\%$ . Cependant, les inconvénients associés à l'utilisation de substances radioactives (calcul de l'effet isotopique cinétique ou activité spécifique de  $\text{MeO}^3\text{H}$  et risques pour la santé) ainsi que les réactions secondaires (multi-insertions dans les espèces en propagation<sup>211-213</sup>, insertions de CO réversibles<sup>214,215</sup>, etc.) identifiées lors de l'utilisation de  $^{14}\text{CO}$ , ont grandement limité l'utilisation de ces deux réactifs. De plus ces méthodes ne sont pas sélectives des espèces actives et en présence de MAO, elles entraînent une surestimation du nombre de sites actifs.

Dans les études récentes, le marqueur le plus utilisé reste le deutérium introduit sur les chaînes par la neutralisation de la polymérisation par MeOD<sup>187,187,191,201,205,216–219</sup>. La teneur en deutérium dans les polymères résultants peut alors être déterminée par RMN  $^2\text{H}$  (grâce à un étalon interne), bien que le processus d'acquisition et de traitement de spectres peut ici être vu comme un désavantage. La technique permet néanmoins de différencier les sites primaires (insertion 1,2— et secondaires (insertion 2,1—).

#### 4.4.2 Marquage O<sub>2</sub>

Busico et Cipullo rapportent également l'utilisation du dioxygène (O<sub>2</sub>) comme agent de marquage (**Schéma 1.13**).<sup>220</sup>. À l'opposé de MeOD cependant, le dioxygène ne suffit pas à stopper la polymérisation et nécessite une étape d'hydrolyse classique supplémentaire. Cette dernière permet d'obtenir pour les chaînes en croissance au moment de l'introduction de dioxygène, des terminaisons de chaîne sous la forme de groupements hydroxyles.

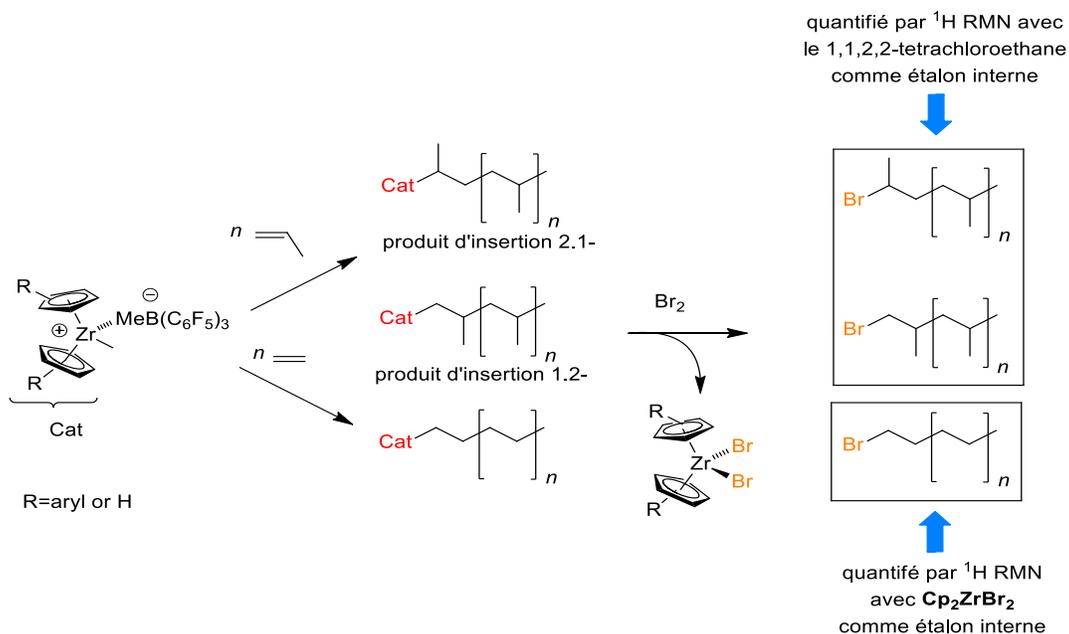


**Schéma 1.13.** Principe de la technique de neutralisation-marquage avec le dioxygène<sup>220</sup>

L'efficacité de cette transformation est de 80%. Le reste des sites actifs ayant échappé au marquage produisent de façon classique des terminaisons saturées par suite de l'hydrolyse (**Schéma 1.13**). L'analyse  $^1\text{H}$  des polymères récoltés par suite de ce traitement, permet de différencier les groupements hydroxyles primaires des groupements hydroxyles secondaires qui représentent un site où la dernière insertion avant l'arrêt de la polymérisation est respectivement une insertion primaire et une insertion secondaire. Cette approche a permis d'évaluer le nombre de sites actifs du système  $\text{Zr}\{\text{ONNO-Cum,Cum}\}\text{Bn}_2/\text{MAO}/\text{BHT}$  en polymérisation du propylène à  $\chi^* = 40\%$  de la concentration initiale du précatalyseur introduite. Le nombre de chaînes polymères où la dernière unité de propylène a été insérée de façon 2,1- représente 8% du nombre total de sites actifs. Ces valeurs sont d'ailleurs en accord avec celles déterminées à l'aide de la technique « flux-neutralisé » pour un précatalyseur similaire.<sup>132</sup>

#### 4.4.3 Marquage aux halogènes

La littérature fait état d'une étude conduite par *Chien et Al* faisant usage de diiode  $^{131}\text{I}_2$  pour la quantification des sites actifs.<sup>221</sup> Plus que le marqueur halogène en lui-même, c'est sa radioactivité qui permet de quantifier les sites actifs. À l'instar du diiode, *Brait et al* ont publié une étude<sup>222</sup> faisant usage du dibrome ( $\text{Br}_2$ ), non radioactif cette fois, pour la quantification du nombre de sites actifs notamment sur les systèmes  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en polymérisation de l'éthylène et du propylène et avec  $(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2 / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en polymérisation du propylène (**Schéma 1.14**).

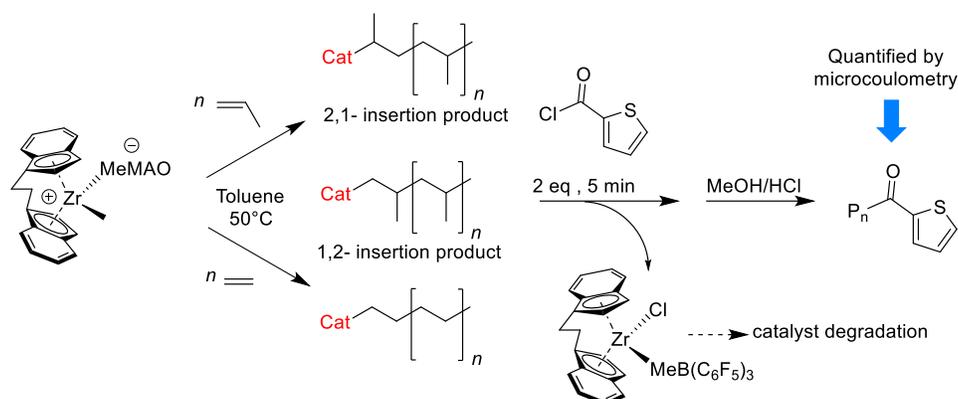


**Schéma 1.14.** Illustration du processus de « neutralisation-marquage » au dibrome mis en place par Baird *et al* <sup>222</sup>

L'utilisation de  $\text{Br}_2$  a également produit simultanément les catalyseurs dibromés, qui sont ensuite piégés dans la masse de polymère brut. Leurs résonances RMN  $^1\text{H}$  sont alors utilisées comme standard interne dans l'analyse spectroscopique ( $^1\text{H}$  RMN également) des polymères pour estimer la quantité d'espèces en propagation au moment de l'introduction de  $\text{Br}_2$ . Cette technique permet dans le cas du propylène la différenciation entre les sites primaires et secondaires (voir 2.7.2). Cependant l'utilisation de  $\text{Br}_2$  pose des problèmes évidents de sécurité et de toxicité qui sont des limitations (importantes) de la méthode. La bromation quantitative des espèces Zr-polymères est nécessaire puisque dans le cas contraire cela peut conduire à une estimation erronée du nombre de sites actifs. L'hypothèse d'une sous-estimation (tous les sites ne réagissent pas avec le dibrome), bien que peu probable vu la réactivité élevée du  $\text{Br}_2$ , n'a cependant pas été examinée de manière indépendante par les auteurs. De même pour l'hypothèse d'une surestimation des sites actifs.

#### 4.4.4 Utilisation du chlorure de thiophénylcarbonyle (TCC) et autres réactifs souffrés

L'incorporation dans les EMP de  $\text{CS}_2$ <sup>223</sup> ou  $\text{SO}_2$ <sup>224</sup> comme réactif de marquage n'a rencontré qu'un succès limité. Plus récemment, *Fan et al* ont développé une méthodologie de marquage sur des catalyseurs hétérogènes Ziegler-Natta<sup>225,226</sup> impliquant le chlorure de thiophénylcarbonyle (TCC). Ainsi, des fragments souffrés ont été introduits à l'extrémité croissante des chaînes polymères et ont ensuite été quantifiés par micro-coulométrie (**Schéma 1.15**). Cette méthode a fourni un certain nombre de données informatives sur le nombre de sites actifs et les constantes de vitesse de propagation. Les mêmes auteurs ont adapté leur méthodologie à des catalyseurs homogènes à site unique avec le *rac*-{EBI}ZrCl<sub>2</sub> (**Schéma 1.14**)<sup>116,227</sup> pour observer l'influence de différents paramètres de réaction sur la proportion de sites actifs tels que le type d'aluminoxane coactivateur (MAO incorporant différentes quantités d'AlMe<sub>3</sub>, MAO « séché » (dMAO), MAO modifié contenant Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>3</sub> au lieu d'AlMe<sub>3</sub> (MMAO)) ou la nature du monomère. Selon le type de MAO, les résultats font état d'une quantité de sites actifs entre 25 et 36% pour l'éthylène et de 8% pour le propylène. Néanmoins, les données publiées par ces mêmes auteurs semblent indiquer que le TCC ne réagit pas sélectivement avec les espèces catalyseur-polymère, mais également avec toutes les autres espèces métal-polymère (Aluminium-polymère par exemple) présentes dans le milieu.



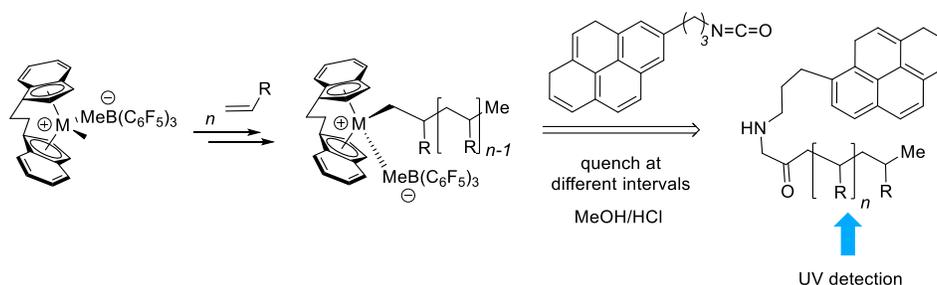
**Schéma 1.15.** Étiquetage par le TCC des espèces actives développé par Fan et *al* pour la polymérisation de l'éthylène<sup>116,227</sup> et du propylène<sup>227</sup> avec *rac*-{EBI}ZrCl<sub>2</sub>.

De façon plus générale, c'est le défaut principal de toutes les méthodes – de marquage des espèces en propagation – présentées jusqu'à maintenant. Les réactifs utilisés n'étant pas sélectifs envers les centres catalytiques portant une chaîne polymère, ils peuvent réagir avec d'autres espèces (par exemple Al-Polymères) et amener à des surestimations de la quantité de sites actifs. Pour éviter ce phénomène, la plupart des études conduites usant de ces techniques n'utilisent pas de pièges moléculaires (MAO, TIBAL, ...) et font principalement usage des systèmes métallocènes diméthylés/ activateurs moléculaires (BF<sub>15</sub>, etc.)

#### 4.4.5 Marquage avec des chromophores UV

Le groupe de Landis, au cours des années qui ont suivi leur étude initiale sur le marquage direct du catalyseur par un chromophore UV (partie 4.3.2), a développé de nouveaux chromophores UV dérivés du pyrène pouvant être utilisés, de façon analogue à MeOD, comme réactifs de neutralisation-marquage (quench-labelling) (**Schéma 1.16**).<sup>228</sup> Le nombre de sites actifs est récupéré grâce à l'intégration de la distribution des masses molaires obtenue par détection UV vs l'intégration de la distribution des masses molaires totale (chaînes marquées et non-marquées) obtenues par détection RI (indice de réfraction) à différents temps d'arrêt de la polymérisation.

Cette technique nécessite donc la synthèse des marqueurs chromophores en prévision de l'étude. En contrepartie seule une courte série de points de données (minimum de six expériences) est nécessaire pour évaluer les paramètres cinétiques les plus importants : nombre de sites actifs, constantes de vitesse principales (initiation, propagation, terminaison, etc.) et distribution du poids moléculaire (MWD).



**Schéma 1.16.** Principe du marquage des chaînes polymères en croissance par un chromophore UV utilisé par Landis *et al*<sup>228</sup>

Cette méthode fournit également l'évolution « en direct » de la distribution des masses molaires au cours du temps. Lorsque cette technique est appliquée à la polymérisation de l'hexène par le système *rac*-{EBI}ZrMe<sub>2</sub> / B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> les auteurs rapportent que 60 à 90% du précatalyseur zirconocène initialement introduit est actif, selon les conditions utilisées (concentrations de monomère et de catalyseur).<sup>228</sup> Plus important encore, la méthode s'est avérée sélective vis-à-vis des espèces de Hf – polyméryl (précatalyseur de hafnium de pyridine-amine de Dow; partie 1.3.3) pour la polymérisation du 1-octène en présence de ZnMe<sub>2</sub> et ZnEt<sub>2</sub><sup>229,230</sup> (agents de transferts de chaînes) lorsque l'un des chromophores pyrène (l'isocyanato-pyrène) est utilisé comme agent de marquage. De manière similaire, un dénombrement sélectif des espèces de Hf – polyméryles en présence de composés de tris-alkylaluminium a été obtenu avec le nitrile-pyrène.<sup>231</sup>

Les résultats de ces études dévoilent des fractions assez variables de sites actifs dans la plage de 3 à 70%, selon les conditions, en particulier la nature de l'activateur.<sup>229</sup> À ce jour, la méthode reste non testée dans le cas du MAO comme co-activateur.

## 5 Conclusion

La recherche dans le domaine de la polymérisation des  $\alpha$ -oléfines a produit pléthore de systèmes catalytiques, des traditionnels catalyseurs hétérogènes de Ziegler-Natta jusqu'au système post-métallocène en passant par les métallocènes et *ansa*-métallocènes. Une quantité importante d'informations et de connaissances sur ces systèmes (nature de l'espèce active, relations structure/réactivité, etc.) ont été accumulées au cours des dernières décennies aussi bien de façon expérimentale que de façon théorique. Bien que la chimie des métallocènes soit explorée depuis plus de 30 ans, il existe encore des comportements/phénomènes particuliers qui n'ont pas encore été rationalisés et qui suscitent toujours de l'intérêt pour plusieurs groupes de recherche. En outre, le recours de plus en plus fréquent (car de plus en plus facile d'accès) aux calculs théoriques et à la modélisation permet d'envisager de nouveaux progrès dans notre compréhension de ces phénomènes. À ce sujet, un article récent expose les effets positifs d'une coopération entre la chimie et l'intelligence artificielle avec l'introduction de l'apprentissage automatique (« machine learning ») pour prévoir le comportement de n'importe quel système.<sup>232</sup>

L'établissement d'un modèle universel de polymérisation constitue, en effet, un idéal poursuivi avec ardeur par certains groupes dans le domaine. L'établissement de ces modèles passe par des études cinétiques fastidieuses, mais essentielles pour comprendre toutes les subtilités d'un système catalytique.

Grâce à ces études, il a été établi que pour la plupart des systèmes métallocènes seule une portion modeste de catalyseur ( $\chi^*$ ) permet une croissance effective des chaînes.<sup>204</sup>

Malgré le nombre important de systèmes évalués, il existe encore aujourd'hui des zones d'ombres notamment sur le comportement des systèmes {SBI} et des systèmes {Cp/Flu}. En effet, ces derniers possèdent une activité bien inférieure aux {SBI} et à ce jour aucune explication claire et définitive n'a pu être établie. Les différents chapitres de ce manuscrit sont destinés à apporter des éléments de réponse sur le sujet.

## Références

- (1) Ziegler-Natta Catalysts. In *Introduction to Industrial Polypropylene*; John Wiley & Sons, Ltd, **2012**; pp 59–74.
- (2) Introduction to Polymers of Ethylene. In *Introduction to Industrial Polyethylene*; John Wiley & Sons, Ltd, **2010**; pp 1–22.
- (3) Introduction to Polymers of Propylene. In *Introduction to Industrial Polypropylene*; John Wiley & Sons, Ltd, **2012**; pp 1–18.
- (4) Seymour, R. B.; Cheng, T. C. *Advances in Polyolefins: The World's Most Widely Used Polymers*; Springer Science & Business Media, **2013**.
- (5) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H.. *Angew. Chem.* **1955**, 67 (16), 426–426.
- (6) Breil, H. D.; Holzkamp, E. D.; Martin, H. D.; Ziegler, K. D. D. E. H. DE973626B, 1953.
- (7) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G.. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (6), 1708–1710.
- (8) Breslow, D. S.; Newburg, N. R.. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79 (18), 5072–5073.
- (9) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79 (11), 2975–2976.
- (10) Reichert K. H.; Meyer K. R. *Makromol. Chem.* **1973**, 169 (1), 163–176.
- (11) Andresen, A.; Cordes, H.-G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15 (10), 630–632.
- (12) Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (21), 6355–6364.
- (13) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81 (1), 81–86.
- (14) Long, W. P.; Breslow, D. S.. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82 (8), 1953–1957.
- (15) Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Willett, Roger.; Scott, Brian. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (23), 7410–7411.
- (16) Zijlstra H. S.; Harder S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2015 (1), 19–43.
- (17) Pédeutour J.-N.; Radhakrishnan Karunakaran; Cramail H; Deffieux A. *Polym. Int.* **2002**, 51 (10), 973–977.
- (18) Pédeutour, J.-N.; Radhakrishnan, K.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22 (14), 1095–1123.
- (19) Bochmann, M. *Organometallics* **2010**, 29 (21), 4711–4740.

- (20) Ghiotto, F.; Pateraki, C.; Tanskanen, J.; Severn, J. R.; Luehmann, N.; Kusmin, A.; Stellbrink, J.; Linnolahti, M.; Bochmann, M. Probing the Structure of Methylalumoxane (MAO) by a Combined Chemical, Spectroscopic, Neutron Scattering, and Computational Approach. *Organometallics* **2013**, *32* (11), 3354–3362.
- (21) Babushkin, D. E.; Brintzinger, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (43), 12869–12873.
- (22) Imhoff, D. W.; Simeral, L. S.; Sangokoya, S. A.; Peel, J. H. *Organometallics* **1998**, *17* (10), 1941–1945.
- (23) Ystenes, M.; Eilertsen, J. L.; Liu J; Ott M; Rytter E.; Støvneng J. A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38* (17), 3106–3127.
- (24) Babushkin, D. E.; Semikolenova, N. V.; Panchenko, V. N.; Sobolev, A. P.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198* (12), 3845–3854.
- (25) Zakharov, V. A.; Zakharov, I. I.; Panchenko, V. N. Structures of MAO: Experimental Data and Molecular Models According to DFT Quantum Chemical Simulations. In *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; Springer, Berlin, Heidelberg, 2001; pp 63–71.
- (26) Linnolahti M; Collins S. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (23), 3369–3374.
- (27) Zurek, E.; Ziegler, T. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29* (2), 107–148.
- (28) Linnolahti, M.; Laine, A.; Pakkanen, T. A. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19* (22), 7133–7142.
- (29) Kuklin, M. S.; Hirvi, J. T.; Bochmann, M.; Linnolahti, M. *Organometallics* **2015**, *34* (14), 3586–3597.
- (30) Hirvi, J.T.; Bochmann M.; Severn J. R.; Linnolahti M. *ChemPhysChem* **2014**, *15* (13), 2732–2742.
- (31) Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1391–1434.
- (32) Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2* (3), 245–250.
- (33) Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5* (3), 218–225.
- (34) Chien, J. C. W.; Tsai, W. M.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (22), 8570–8571.
- (35) Macchioni, A. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (6), 2039–2074.
- (36) Song, F.; Lancaster, S. J.; Cannon, R. D.; Schormann, M.; Humphrey, S. M.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Bochmann, M. *Organometallics* **2005**, *24* (6), 1315–1328.
- (37) Sian, L.; Macchioni, A.; Zuccaccia, C. *ACS Catal.* **2019**, 1591–1606.

- (38) Stapleton, R. A.; Al-Humydi, A.; Chai, J.; Galan, B. R.; Collins, S. *Organometallics* **2006**, 25 (21), 5083–5092.
- (39) Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3 (1), 80–88.
- (40) Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3 (1), 99–104.
- (41) Clawson, L.; Soto, J.; Buchwald, S. L.; Steigerwald, M. L.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (11), 3377–3378.
- (42) Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250 (1), 395–408.
- (43) Laverty, D. T.; Rooney, J. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, 79 (4), 869–878.
- (44) Dawoodi, Z.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, No. 24, 1410–1411.
- (45) Ammendola, P.; Tancredi, T.; Zambelli, A. *Macromolecules* **1986**, 19 (2), 307–310.
- (46) Zambelli, A.; Locatelli, P.; Sacchi, M. C.; Tritto, I. *Macromolecules* **1982**, 15 (3), 831–834.
- (47) Castro, L.; Kirillov, E.; Miserque, O.; Welle, A.; Haspeslagh, L.; Carpentier, J.-F.; Maron, L. *ACS Catal.* **2015**, 5 (1), 416–425.
- (48) Castro, L.; Therukauff, G.; Vantomme, A.; Welle, A.; Haspeslagh, L.; Brusson, J.-M.; Maron, L.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. *Chem. – Eur. J.* **2018**, 24 (42), 10784–10792.
- (49) Pellecchia, C.; Grassi, A. Syndiotactic-Specific Polymerization of Styrene: Catalyst Structure and Polymerization Mechanism. *Top. Catal.* **1999**, 7 (1), 125–132.
- (50) Rieger, B.; Mu, X.; Mallin, D. T.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Macromolecules* **1990**, 23 (15), 3559–3568.
- (51) Prosenc, M.-H.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **1997**, 16 (18), 3889–3894.
- (52) Grassi, A.; Zambelli, A.; Resconi, L.; Albizzati, E.; Mazzocchi, R. *Macromolecules* **1988**, 21 (3), 617–622.
- (53) Resconi, L.; Camurati, I.; Sudmeijer, O. *Top. Catal.* **1999**, 7 (1–4), 145–163.
- (54) Spaleck, W.; Antberg, M.; Rohrmann, J.; Winter, A.; Bachmann, B.; Kiprof, P.; Behm, J.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31 (10), 1347–1350.
- (55) Guo, Z.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1994**, 13 (4), 1424–1432.
- (56) Hajela, S.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1994**, 13 (4), 1147–1154.
- (57) Resconi, L.; Piemontesi, F.; Franciscano, G.; Abis, L.; Fiorani, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (3), 1025–1032.
- (58) Wondimagegn, T.; Wang, D.; Razavi, A.; Ziegler, T. *Organometallics* **2009**, 28

- (59) Razavi, A.; Bellia, V.; Baekelmans, D.; Slawinsky, M.; Sirol, S.; Peters, L.; Thewalt, U.. *Kinet. Catal.* **2006**, *47* (2), 257–267.
- (60) Tomasi, S.; Razavi, A.; Ziegler, T. *Organometallics* **2009**, *28* (8), 2609–2618.
- (61) Valente, A.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Zinck, P. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (5), 3836–3857.
- (62) Zambelli, A.; Locatelli, P.; Bajo, G.; Bovey, F. *Macromolecules* **1975**, *8* (5), 687–689.
- (63) Farina, M. The Stereochemistry of Linear Macromolecules. In *Topics in Stereochemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 1987; pp 1–111.
- (64) Ewen, J. A. **1998**, *128* (1–3), 103–109.
- (65) Razavi, A.; Thewalt, U. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (1), 155–169.
- (66) Miller, S. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2006**, *25* (15), 3576–3592.
- (67) Yoshida, T.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1996**, *15* (2), 766–777.
- (68) Ewen, J. A.; Elder, M. J.; Jones, R. L.; Haspelslagh, L.; Atwood, J. L.; Bott, S. G.; Robinson, K. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *48–49* (1), 253–295.
- (69) Razavi, A.; Atwood, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497* (1), 105–111.
- (70) Ewen, J. A.; Elder, M. J. Process and Catalyst for Producing Isotactic Polyolefins. EP0537130A1, April 14, 1993.
- (71) Van der Leek, Y.; Angermund, K.; Reffke, M.; Kleinschmidt, R.; Goretzki, R.; Fink, G. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3* (4), 585–591.
- (72) Corradini, P.; Cavallo, L.; Guerra, G. *Metallocene Catalysts*; Kaminsky, W., Scheirs, J., Eds.; Wiley: New York, 1999; Vol. 2.
- (73) Di Silvestro, G.; Sozzani, P.; Savare, B.; Farina, M. *Macromolecules* **1985**, *18* (5), 928–932.
- (74) Zhou, Z.; Stevens, J. C.; Klosin, J.; Kümmerle, R.; Qiu, X.; Redwine, D.; Cong, R.; Taha, A.; Mason, J.; Winniford, B.; et al.. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 2291–2294.
- (75) Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Vacatello, M.; Segre, A. L. *Macromolecules* **1997**, *30* (20), 6251–6263.
- (76) Asakura, T.; Demura, M.; Nishiyama, Y. *Macromolecules* **1991**, *24* (9), 2334–2340.
- (77) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F.. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1253–1346.
- (78) Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33* (15–16), 1634–1637.

- (79) Tritto, I.; Donetti, R.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; Zannoni, G. Dimethylzirconocene–Methylaluminoxane Catalyst for Olefin Polymerization: *Macromolecules* **1997**, *30* (5), 1247–1252.
- (80) Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200* (5), 1208–1214.
- (81) Babushkin, D. E.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201* (5), 558–567.
- (82) Bryliakov, K. P.; Semikolenova, N. V.; Yudaev, D. V.; Zakharov, V. A.; Brintzinger, H. H.; Ystenes, M.; Rytter, E.; Talsi, E. P. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683* (1), 92–102.
- (83) Bryliakov, K. P.; Semikolenova, N. V.; Yudaev, D. V.; Ystenes, M.; Rytter, E.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204* (8), 1110–1117.
- (84) Talsi, E. P.; Eilertsen, J. L.; Ystenes, M.; Rytter, E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *677* (1), 10–14.
- (85) Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P.; Bochmann, M. *Organometallics* **2004**, *23* (1), 149–152.
- (86) Babushkin, D. E.; Naundorf, C.; Brintzinger, H. H. Distinct Methylalumoxane(MAO)-Derived Me–MAO– Anions in Contact with a Zirconocenium Cation—a <sup>13</sup>C-NMR Study. *Dalton Trans.* **2006**, No. 38, 4539–4544.
- (87) Babushkin, D. E.; Brintzinger, H. H. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (18), 5294–5299.
- (88) Lyakin, O. Y.; Bryliakov, K. P.; Semikolenova, N. V.; Lebedev, A. Y.; Voskoboynikov, A. Z.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Organometallics* **2007**, *26* (6), 1536–1540.
- (89) Talsi, E. P.; Bryliakov, K. P.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Bochmann, M. *Kinet. Catal.* **2007**, *48* (4), 490–504.
- (90) Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P.; Voskoboynikov, A. Z.; Lancaster, S. J.; Bochmann, M. *Organometallics* **2008**, *27* (23), 6333–6342..
- (91) Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (7), 1451–1457.
- (92) Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (7), 1459–1464.
- (93) Schröder, L.; Brintzinger, H.-H.; Babushkin, D. E.; Fischer, D.; Mülhaupt, R. *Organometallics* **2005**, *24* (5), 867–871.
- (94) Wieser U.; Schaper, F.; Brintzinger, H.-H. *Macromol. Symp.* **2006**, *236* (1), 63–68.
- (95) Theurkauff, G.; Bader, M.; Marquet, N.; Bondon, A.; Roisnel, T.; Guegan, J.-P.; Amar, A.; Boucekkine, A.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. *Organometallics* **2016**, *35* (2), 258–276.

- (96) Price, C. J.; Chen, H.-Y.; Launer, L. M.; Miller, S. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (5), 956–959.
- (97) Song, F.; Cannon, R. D.; Bochmann, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (25), 7641–7653.
- (98) Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. Cation-like Homogeneous Olefin Polymerization Catalysts Based upon Zirconocene Alkyls and Tris(Pentafluorophenyl)Borane. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (9), 3623–3625.
- (99) Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (22), 10015–10031.
- (100) Jia, L.; Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, *16* (5), 842–857.
- (101) Stahl, N. G.; Salata, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (31), 10898–10909.
- (102) Beck, S.; Prosenc, M.-H.; Brintzinger, H.-H. *J. Mol. Catal. Chem.* **1998**, *128* (1), 41–52.
- (103) Beck, S.; Lieber, S.; Schaper, F.; Geyer, A.; Brintzinger, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (7), 1483–1489.
- (104) Zhou, J.; Lancaster, S. J.; Walker, D. A.; Beck, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (2), 223–237.
- (105) Alonso-Moreno, C.; Lancaster, S. J.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Bochmann, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (30), 9282–9283.
- (106) Theurkauff, G.; Bondon, A.; Dorcet, V.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. *Angew. Chem.* **2015**, *127* (21), 6441–6444.
- (107) Al-Humydi, A.; Garrison, J. C.; Mohammed, M.; Youngs, W. J.; Collins, S. *Polyhedron* **2005**, *24* (11), 1234–1249.
- (108) Mohammed, M.; Nele, M.; Al-Humydi, A.; Xin, S.; Stapleton, R. A.; Collins, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (26), 7930–7941.
- (109) Nele, M.; Mohammed, M.; Xin, S.; Collins, S.; Dias, M. L.; Pinto, J. C. *Macromolecules* **2001**, *34* (12), 3830–3841.
- (110) Busico, V.; Cipullo, R.; Pellicchia, R.; Talarico, G.; Razavi, A. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 1789–1791.
- (111) Ghiotto, F.; Pateraki, C.; Severn, J. R.; Friederichs, N.; Bochmann, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (25), 9040–9048.
- (112) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Friederichs, Nic.; Ronca, S.; Wang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12402–12403.
- (113) Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497* (1), 55–59.

- (114) Mitani, M.; Furuyama, R.; Mohri, J.; Saito, J.; Ishii, S.; Terao, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T.. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (27), 7888–7889.
- (115) Hasan, T.; Ioku, A.; Nishii, K.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromolecules* **2001**, *34* (10), 3142–3145.
- (116) Guo, Y.; He, F.; Zhang, Z.; Khan, A.; Fu, Z.; Xu, J.; Fan, Z. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *808*, 109–116.
- (117) Shreve, A. P.; Mulhaupt, Rolf.; Fultz, William.; Calabrese, Joseph.; Robbins, Wayne.; Ittel, S. D. *Organometallics* **1988**, *7* (2), 409–416.
- (118) Babushkin, D. E.; Brintzinger, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (2), 452–453.
- (119) Sun, L.; Soga, K. *Makromol. Chem.* **1989**, *190* (12), 3137–3142.
- (120) Spitz, R.; Bobichon, C.; Guyot, A. *Makromol. Chem.* **1989**, *190* (4), 707–716.
- (121) Spitz, R.; Masson, P.; Bobichon, C.; Guyot, A. *Makromol. Chem.* **1989**, *190* (4), 717–723.
- (122) Chien, J. C. W. ; Kuo, C.-I. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1986**, *24* (11), 2707–2727.
- (123) Guastalla, G.; Giannini, U. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4* (8), 519–527.
- (124) Okura, I.; Soga, K.; Kojima, A.; Keii, T.. *J. Polym. Sci. [A1]* **1970**, *8* (9), 2717–2719.
- (125) Tsutsui, T.; Kashiwa, N.; Mizuno, A. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11* (11), 565–570..
- (126) Busico, V.; Cipullo, R.; Chadwick, J. C.; Modder, J. F.; Sudmeijer, O. *Macromolecules* **1994**, *27* (26), 7538–7543.
- (127) Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Caporaso, L. *Macromolecules* **1998**, *31* (7), 2387–
- (128) Busico, V.; Cipullo, R.; Ronca, S. *Macromolecules* **2002**, *35* (5), 1537–1542.
- (129) Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Segre, A. L.; Caporaso, L. *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 8720–8724.
- (130) Busico, V.; Cipullo, R.; Polzone, C.; Talarico, G.; Chadwick, J. C. *Macromolecules* **2003**, *36* (8), 2616–2622.
- (131) Busico, V.; Chadwick, J. C.; Cipullo, R.; Ronca, S.; Talarico, G. *Macromolecules* **2004**, *37* (20), 7437–7443.
- (132) Busico, V.; Cipullo, R.; Romanelli, V.; Ronca, S.; Togrou, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (6), 1608–1609.
- (133) Yu, Y.; Busico, V.; Budzelaar, P. H. M.; Vittoria, A.; Cipullo, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (30), 8590–8594.

- (134) Desert, X.; Proutiere, F.; Welle, A.; Den Dauw, K.; Vantomme, A.; Miserque, O.; Brusson, J.-M.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. *Organometallics* **2019**, *38* (13), 2664–2673.
- (135) Landis, C. R.; Sillars, D. R.; Batterton, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (29), 8890–8891.
- (136) Flisak, Z.; Ziegler, T. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (42), 15338–15342.
- (137) Richardson, D. E.; Alameddin, N. G.; Ryan, M. F.; Hayes, T.; Eyler, J. R.; Siedle, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11244–11253.
- (138) Christ, C. S.; Eyler, J. R.; Richardson, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (2), 596–607.
- (139) Resconi, L. *J. Mol. Catal. Chem.* **1999**, *146* (1), 167–178.
- (140) Lieber, S.; Prosenc, M.-H.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics* **2000**, *19* (4), 377–387.
- (141) Margl, P. M.; Woo, T. K.; Ziegler, T. Potential Catalyst Deactivation Reaction in Homogeneous Ziegler–Natta Polymerization of Olefins: Formation of an Allyl Intermediate. *Organometallics* **1998**, *17* (23), 4997–5002.
- (142) Margl, P. M.; Woo, T. K.; Blöchl, P. E.; Ziegler, T. Evidence for a Stable Ti(IV) Metallocene Dihydrogen Complex from Ab Initio Molecular Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (9), 2174–2175.
- (143) Zhu, C.; Ziegler, T. *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *345*, 1–7.
- (144) Moscardi, G.; Resconi, L.; Cavallo, L. *Organometallics* **2001**, *20* (10), 1918–1931.
- (145) Vatamanu, M.; Stojcevic, G.; Baird, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (2), 454–456.
- (146) Vatamanu, M. *Organometallics* **2014**, *33* (14), 3683–3694.
- (147) Vatamanu, M. *J. Catal.* **2015**, *323*, 112–120.
- (148) Landis, C. R.; Christianson, M. D. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (42), 15349–15354.
- (149) Babushkin, D. E.; Panchenko, V. N.; Brintzinger, H.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (36), 9645–9649.
- (150) Panchenko, V. N.; Babushkin, D. E.; Brintzinger, H. H. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (2), 249–253.
- (151) Malpass, D. Elliot, F. An Overview of Industrial Polypropylene Processes. In *Introduction to Industrial Polypropylene*; John Wiley & Sons, Ltd, 2012; pp 183–200.
- (152) Malpass, D. Elliot, F. Aluminum Alkyls in Ziegler-Natta Catalysts. In *Introduction to Industrial Polypropylene*; John Wiley & Sons, Ltd, 2012; pp 111–132.
- (153) Wild, F. R. W. P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232* (1), 233–247.

- (154) Kaminsky, W.; Sinn, H. Ziegler-Natta Catalysis. *Adv. Organometallic Chem.* **1980**, *18*, 99–149.
- (155) Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24* (6), 507–508.
- (156) Alt, H. G.; Köppl, A. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1205–1222.
- (157) Spaleck, W.; Aulbach, M.; Bachmann, B.; Küber, F.; Winter, A. Stereospecific Metallocene Catalysts: Scope and Limits of Rational Catalyst Design. *Macromol. Symp.* **1995**, *89* (1), 237–247.
- (158) Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Bagrov, V. V.; Churakov, A. V.; Mercandelli, P. *Organometallics* **2012**, *31* (14), 4962–4970.
- (159) Ehm, C.; Vittoria, A.; Goryunov, G. P.; Kulyabin, P. S.; Budzelaar, P. H. M.; Voskoboynikov, A. Z.; Busico, V.; Uborsky, D. V.; Cipullo, R. *Macromolecules* **2018**, *51* (20), 8073–8083.
- (160) Buck, R. M.; Vinayavekhin, N.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (12), 3468–3469.
- (161) Dunn, A. R.; Sweet, L. E.; Wisner, D. C.; LoCoco, M. D.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2004**, *23* (24), 5671–5680.
- (162) LoCoco, M. D.; Jordan, R. F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (43), 13918–13919.
- (163) LoCoco, M. D.; Zhang, X.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (46), 15231–15244.
- (164) Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (18), 6255–6256.
- (165) Wang, B. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (1), 242–258.
- (166) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9* (3), 867–869.
- (167) Okuda, J. *Chem. Ber.* **1990**, *123* (8), 1649–1651.
- (168) Carpenetti, D. W.; Kloppenburg, L.; Kupec, J. T.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1996**, *15* (6), 1572–1581.
- (169) Jutzi, P.; Siemeling, U. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500* (1), 175–185.
- (170) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (7), 2587–2598.
- (171) Razavi, A.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621* (1), 267–276.

- (172) Grandini, C.; Camurati, I.; Guidotti, S.; Mascellani, N.; Resconi, L.; Nifant'ev, I. E.; Kashulin, I. A.; Ivchenko, P. V.; Mercandelli, P.; Sironi, A. *Organometallics* **2004**, *23* (3), 344–360.
- (173) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (4), 428–447.
- (174) Scollard, J. D.; McConville, D. H.; Vittal, J. J. *Organometallics* **1995**, *14* (12), 5478–5480.
- (175) Scollard, J. D.; McConville, D. H. *Living J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (41), 10008–10009.
- (176) Scollard, J. D.; McConville, D. H.; Payne, N. C.; Vittal, J. J. *Macromolecules* **1996**, *29* (15), 5241–5243.
- (177) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1169–1204.
- (178) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Catalysis. Chem. Rev.* **2003**, *103* (1), 283–316.
- (179) Boussie, T. R.; Diamond, G. M.; Goh, C.; Hall, K. A.; LaPointe, A. M.; Leclerc, M. K.; Murphy, V.; Shoemaker, J. A. W.; Turner, H.; Rosen, R. K.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (20), 3278–3283.
- (180) Boussie, T.; Diamond, G.; Goh, C.; LaPointe, A.; Leclerc, M.; Lund, C. Titanium Substituted Pyridyl Amine Complexes, Catalysts and Processes for Polymerizing Ethylene and Styrene. US20030153697A1, August 14, 2003.
- (181) Matsugi, T.; Fujita, T. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (6), 1264–1277.
- (182) Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Takagi, Y.; Tsuru, K.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (28), 6847–6856.
- (183) Mitani, M.; Saito, J.; Ishii, S.; Nakayama, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Matsui, S.; Mohri, J.; Furuyama, R.; Terao, H.; et al. *Chem. Rec.* **2004**, *4* (3), 137–158.
- (184) Tshuva, E. Y.; Groysman, S.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. *Organometallics* **2002**, *21* (4), 662–670.
- (185) Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. *Organometallics* **2001**, *20* (14), 3017–3028.
- (186) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32* (5), 751–767.
- (187) Pletcher, P. D.; Switzer, J. M.; Steelman, D. K.; Medvedev, G. A.; Delgass, W. N.; Caruthers, J. M.; Abu-Omar, M. M. *ACS Catal.* **2016**, *6* (8), 5138–5145.
- (188) Mehdiabadi, S.; Soares, J. B. P.; Brinen, J. *Macromol. React. Eng.* **2017**, *11* (1), n/a-n/a.
- (189) Chen, C.-H.; Shih, W.-C.; Hilty, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (21), 6965–6971.

- (190) Estrada, J. M. V.; Hamielec, A. E. *Polymer* **1994**, 35 (4), 808–818.
- (191) Novstrup, K. A.; Travia, N. E.; Medvedev, G. A.; Stanciu, C.; Switzer, J. M.; Thomson, K. T.; Delgass, W. N.; Abu-Omar, M. M.; Caruthers, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (2), 558–566.
- (192) Natta, G.; Pasquon, I. The Kinetics of the Stereospecific Polymerization of  $\alpha$ -Olefins. In *Advances in Catalysis*; D.D. Eley, P. W. S. and P. B. W., Ed.; Academic Press, 1959; Vol. 11, pp 1–66.
- (193) Busico, V.; Cipullo, R.; Esposito, V. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20 (3), 116–121.
- (194) Shiono, T.; Ohgizawa, M.; Soga, K. *Polymer* **1994**, 35 (1), 187–192.
- (195) Schnell, V. D.; Fink, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1974**, 39 (1), 131–147.
- (196) Keii, T.; Terano, M.; Kimura, K.; Ishii, K. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, 8 (11), 583–587.
- (197) White, C. B.; Rosaaen, K. A.; Landis, C. R. *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, 73 (2), 411–415.
- (198) Cipullo, R.; Melone, P.; Yu, Y.; Iannone, D.; Busico, V. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (27), 12304–12311.
- (199) Song, F.; Cannon, R. D.; Lancaster, S. J.; Bochmann, M. *J. Mol. Catal. Chem.* **2004**, 218 (1), 21–28.
- (200) Bochmann, M.; Lancaster, S. J.; Hannant, M. D.; Rodriguez, A.; Schormann, M.; Walker, D. A.; Woodman, T. J. *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75 (9), 1183–1195.
- (201) Liu, Z.; Somsook, E.; White, C. B.; Rosaaen, K. A.; Landis, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (45), 11193–11207.
- (202) Ranieri, M. M.; Broyer, J.-P.; Cutillo, F.; McKenna, T. F. L.; Boisson, C. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (25), 9049–9057.
- (203) Yu, Y. ; Cipullo, R. ; Boisson, C. *ACS Catal.* **2019**.
- (204) Desert, X.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. Quantification of Active Sites in Single-Site Group 4 Metal Olefin Polymerization Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 386, 50–68.
- (205) Liu, Z.; Somsook, E.; Landis, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (12), 2915–2916.
- (206) Moscato, B. M.; Zhu, B.; Landis, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (41), 14352–14354.
- (207) Moscato, B. M.; Zhu, B.; Landis, C. R. *Organometallics* **2012**, 31 (5), 2097–2107.
- (208) Chien, J. C. W.; Wang, B.-P. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1987**, 26 (11), 3089–3102.
- (209) Chien, J. C. W.; Razavi, A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1988**, 26 (9), 2369–2380.

- (210) Chien, J. C. W.; Sugimoto, R. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1991**, 29 (4), 459–470.
- (211) Chien, J. C. W.; Wang, B.-P. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1989**, 27 (5), 1539–1557.
- (212) Han, T. K.; Ko, Y. S.; Park, J. W.; Woo, S. I. *Macromolecules* **1996**, 29 (23), 7305–7309.
- (213) Busico, V.; Guardasole, M.; Margonelli, A.; Segre, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (21), 5226–5227.
- (214) Tait, P. J. T.; Booth, B. L.; Jejelowo, M. O. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, 9 (6), 393–398.
- (215) Tait, P. J. T.; Booth, B. L.; Jejelowo, M. O. Rate of Ethylene Polymerization with the Catalyst System  $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ —Methylaluminoxane. In *Catalysis in Polymer Synthesis*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1992; Vol. 496, pp 78–87.
- (216) Steelman, D. K.; Pletcher, P. D.; Switzer, J. M.; Xiong, S.; Medvedev, G. A.; Delgass, W. N.; Caruthers, J. M.; Abu-Omar, M. M. *Organometallics* **2013**, 32 (17), 4862–4867.
- (217) Switzer, J. M.; Travia, N. E.; Steelman, D. K.; Medvedev, G. A.; Thomson, K. T.; Delgass, W. N.; Abu-Omar, M. M.; Caruthers, J. M. *Macromolecules* **2012**, 45 (12), 4978–4988.
- (218) Steelman, D. K.; Xiong, S.; Medvedev, G. A.; Delgass, W. N.; Caruthers, J. M.; Abu-Omar, M. M. Effects of Electronic Perturbations on 1-Hexene Polymerization Catalyzed by Zirconium Amine Bisphenolate Complexes. *ACS Catal.* **2014**, 4 (7), 2186–2190.
- (219) Switzer, J. M.; Pletcher, P. D.; Steelman, D. K.; Kim, J.; Medvedev, G. A.; Abu-Omar, M. M.; Caruthers, J. M.; Delgass, W. N. *ACS Catal.* **2018**, 8 (11), 10407–10418.
- (220) Cipullo Roberta; Mellino Simona; Busico Vincenzo. Identification and Count of the Active Sites in Olefin Polymerization Catalysis by Oxygen Quench. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215 (18), 1728–1734.
- (221) Chien, J. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81 (1), 86–92.
- (222) Vatamanu, M.; Boden, B. N.; Baird, M. C. *Macromolecules* **2005**, 38 (24), 9944–9949.
- (223) Marques, M. M.; Tait, P. J. T.; Mejzlík, J.; Dias, A. R. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1998**, 36 (4), 573–585.
- (224) Mejzlík, J.; Lesná, M.; Majer, J. *Makromol. Chem.* **1983**, 184 (10), 1975–1985.
- (225) Hu, J.; Han, B.; Shen, X.; Fu, Z.; Fan, Z. *Chin. J. Polym. Sci.* **2013**, 31 (4), 583–590.
- (226) Shen, X.; Hu, J.; Fu, Z.; Lou, J.; Fan, Z. *Catal. Commun.* **2013**, 30, 66–69.
- (227) Guo, Y.; Zhang, Z.; Guo, W.; Khan, A.; Fu, Z.; Xu, J.; Fan, Z. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2017**, 55 (5), 867–875.

- (228) Nelsen, D. L.; Anding, B. J.; Sawicki, J. L.; Christianson, M. D.; Arriola, D. J.; Landis, C. R. *ACS Catal.* **2016**, *6* (11), 7398–7408.
- (229) Cueny, E. S.; Johnson, H. C.; Anding, B. J.; Landis, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (34), 11903–11912.
- (230) Johnson, H. C.; Cueny, E. S.; Landis, C. R. *ACS Catal.* **2018**, 4178–4188.
- (231) Cueny, E. S.; Johnson, H. C.; Landis, C. R. *ACS Catal.* **2018**, 11605–11614.
- (232) Rizkin, B. A.; Hartman, R. L. *Chem. Eng. Sci.* **2019**, *210*, 115224.



---

## Chapitre 2 :

---

Etudes cinétiques de métallocènes isosélectifs pour  
la polymérisation du propylène

## Chapitre 2. Etudes cinétiques de métallocènes isosélectifs pour la polymérisation du propylène

### 1 Introduction

#### 1.1 Contexte

Habituellement, l'efficacité de nouveaux précatalyseurs isosélectifs pour la polymérisation du propylène est évaluée par la productivité (quantité de polymère produit par rapport à la quantité de catalyseur engagé), les propriétés thermiques et les masses molaires des polymères produits. Ces évaluations systématiques lorsqu'elles sont destinées à évaluer le catalyseur pour des applications industrielles, sont généralement conduites en présence de MAO, et ont permis au cours du temps de mettre à jour une différence de productivité entre les deux familles historiques d'*ansa*-métallocènes utilisées que sont les {SBI} et les {Cp/Flu}. Cependant, cette méthodologie donne une vision partielle du comportement du catalyseur. À titre d'exemple, pour deux catalyseurs partageant des productivités équivalentes avec des polymères de microstructures et de poids moléculaires égaux, ces tests de productivité ne donnent aucune réponse sur le comportement de ces catalyseurs lors de la polymérisation. Les deux catalyseurs fournissent-ils la même quantité d'espèces actives ? Y a-t-il une accélération de la vitesse de propagation ou au contraire une désactivation du catalyseur lors de la polymérisation ?

Curieusement, les études cinétiques conduites ces dernières années se concentrent presque toutes sur les mécanismes particuliers au sein des {SBI} et ne s'intéressent pas aux différences de productivité entre ces derniers et les {Cp/Flu} isosélectifs, quand bien même elles sont l'outil le plus approprié pour apporter des réponses à ces questionnements.

Dans ce contexte, une étude permettant d'explorer, au niveau cinétique, l'écart entre les systèmes de type {SBI} et {Cp/Flu} revêt alors un intérêt potentiel conséquent.

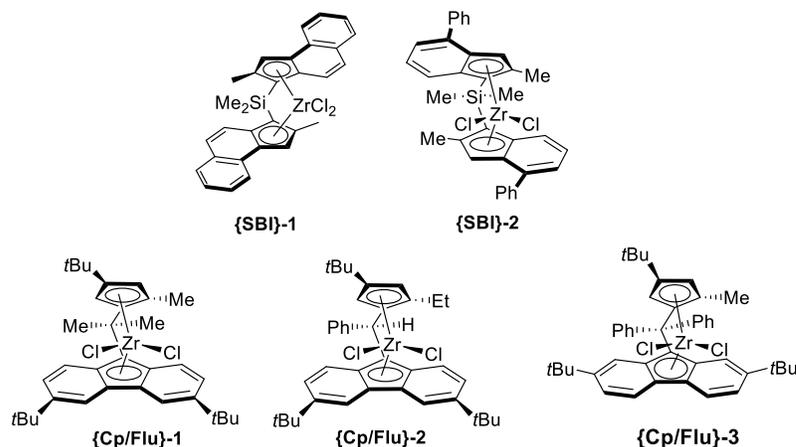
## 1.2 Limitations et adaptations

Plusieurs méthodes sont aujourd'hui disponibles pour l'étude cinétique de précatalyseurs pour la polymérisation des  $\alpha$ -oléfines, {SBI} ou {Cp/Flu} inclus (voir Chapitre 1). Elles permettent, selon les événements catalytiques pris en compte dans le modèle (types de terminaisons, transferts de chaîne, réactivations...), l'obtention de différentes constantes cinétiques d'intérêt avec au minimum accès à  $k_p$ ,  $k_t$ , le  $k_i$  qui sont respectivement la constante de propagation, de terminaison et d'initiation, et de la proportion d'espèces actives ( $\chi^*$ ). Pour ce faire, elles utilisent notamment des techniques de marquage des chaînes polymères afin de modéliser et quantifier la polymérisation et ainsi d'accéder aux constantes cinétiques d'intérêt. En ce sens, très peu de ces méthodes ont été appliquées à des systèmes utilisant le MAO comme activateur puisque ce dernier, en plus de générer une variété d'espèces après l'activation,<sup>1-3</sup> peut potentiellement réagir avec les agents de marquage<sup>4</sup> et amener à des surestimations des valeurs de  $\chi^*$ . De surcroit, l'étude de ces catalyseurs en polymérisation du propylène pose également d'autres problèmes techniques. Premièrement, car ce dernier est un monomère gazeux dans les conditions standard de température et pression, ce qui complique sa manipulation. D'autre part, parce que les phénomènes catalytiques intervenant lors de la polymérisation avec ce monomère sont extrêmement rapides et deviennent virtuellement « imperceptibles » par des techniques d'analyses classiques. Une solution a tout de même été apportée par la technique dite de « quench-flow » dont Fink<sup>5-7</sup> est l'un des utilisateurs pionniers.

Cette technique décrite au Chapitre 1 permet, via un suivi sur des temps de l'ordre de la seconde, de la masse de polymère produite d'une part et de l'évolution de la masse molaire en nombre ( $\bar{M}_n$ ) d'autre part, d'estimer les principaux paramètres cinétiques ( $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_i$ , taux de sites actifs) du système catalytique étudié. Ces temps de suivi très courts sont nécessaires pour rester dans le régime cinétique d'intérêt correspondant au temps de croissance moyen d'une chaîne polymère (de l'ordre de quelques secondes au maximum pour le propylène). L'utilisation d'un tel appareillage reste néanmoins une contrainte non négligeable puisque sa conception,<sup>8-10</sup> sa mise en œuvre et son optimisation nécessitent un temps important qui peut freiner la plupart des projets d'étude.

Au contraire, l'utilisation d'équipements (ligne vide/argon, verrerie type Schlenk) et de techniques spectroscopiques classiques (RMN,<sup>11-15</sup> IR,<sup>11</sup> ...) permet de s'affranchir des contraintes précédentes, mais elle nécessite l'utilisation d'une  $\alpha$ -oléfine plus encombrée, telle que le 1-hexène, pour obtenir des temps de suivi permettant des mesures à l'échelle de la minute ou de l'heure. De plus, et cela constitue un avantage considérable, l'analyse des polymères est grandement facilitée puisque ces derniers sont solubles à température ambiante dans les solvants organiques tels que le THF. Dans la suite de ce développement, les résultats obtenus avec le 1-hexène en tant que monomère modèle sont supposés transposables au propylène, sachant bien entendu que les constantes de vitesses seront-elles évidemment différentes. Cette adaptation, décrite dans la littérature par Bochmann et *al*, a permis avec succès l'évaluation rapide de l'influence de différents grades de MAO sur les paramètres cinétiques d'un catalyseur de type bis-indényle : *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-Benz[e]Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.<sup>12</sup>

En considérant les nombreux points d'intérêt de cette méthodologie basée sur le 1-hexène (utilisation possible du MAO, rapidité et facilité de mise en place et d'exécution, utilisation d'un monomère liquide, obtention de polymères solubles à température ambiante) ainsi que les informations auxquelles elle permet d'avoir accès, elle s'est imposée à nous pour une première investigation cinétique sur les différences entre systèmes {SBI} et {Cp/Flu}.



**Figure 2.1.** Structures des *ansa*-métallocènes utilisés dans cette partie

Ce chapitre s'intéressera donc à l'étude de différents systèmes {SBI} : *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-Benz[e]Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub><sup>16</sup> et *rac*-{Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-Indenyl)<sub>2</sub>}ZrCl<sub>2</sub>,<sup>16</sup> dénommés respectivement {SBI}-1 et {SBI}-2 (Figure 2.1) par la suite, et {Cp/Flu} isosélectifs : {Me<sub>2</sub>C(5-Me-3-*t*Bu)Cp)(3,6-(*t*Bu)<sub>2</sub>-Flu)}ZrCl<sub>2</sub>, {PhHC(5-Et-3-*t*Bu)Cp)(3,6-(*t*Bu)<sub>2</sub>-Flu)}ZrCl<sub>2</sub> et {Ph<sub>2</sub>C(5-Me-3-*t*Bu)Cp)(2,7-(*t*Bu)<sub>2</sub>-Flu)}ZrCl<sub>2</sub>, dénommés respectivement {Cp/Flu}-1, {Cp/Flu}-2 et {Cp/Flu}-3 (Figure 2.1), dans différentes conditions grâce à la méthodologie développée par Bochmann. Une telle étude a pour objectif de nous permettre d'obtenir les paramètres cinétiques principaux (*k<sub>p</sub>*, *k<sub>t</sub>* et taux de sites actifs  $\chi^*$ ), et d'identifier des tendances parmi ces paramètres, afin de découvrir quelles différences fondamentales animent les comportements différents pour ces deux familles. L'hypothèse de travail adoptée dans cette étude attribue la différence de productivité à un nombre de sites actifs plus important pour les {SBI} que pour les {Cp/Flu} isosélectifs.

## 2 Commentaire général

### 2.1 Rappel sur la méthode

La méthode de Bochmann se base sur l'obtention de deux constantes,  $k_p^0$  et  $k_p$ , respectivement la constante « apparente » de propagation et la constante « réelle » de propagation pour obtenir une estimation du taux de catalyseur actif,  $\chi^*$ .

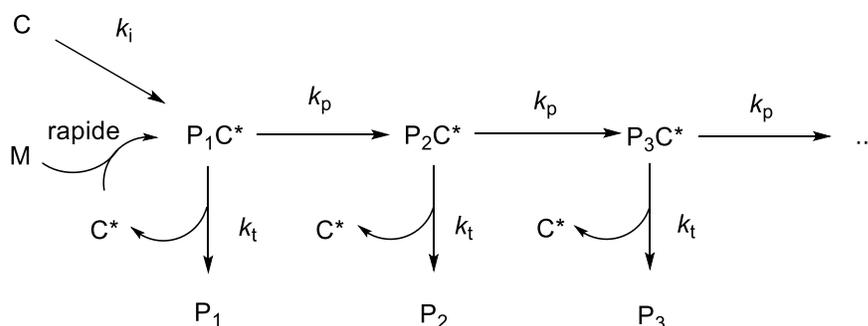
#### 2.1.1 Obtention de la constante $k_p$ (Protocole A)

Les données de masses molaires ( $\bar{M}_n$ ), acquises avant que celles-ci n'atteignent une valeur maximum (plateau),<sup>8</sup> permettent d'obtenir une estimation de  $k_p$ . En effet, ces dernières sont reliées à la constante de propagation, indépendamment de la quantité initiale de catalyseur via une équation mise en place par Bochmann, elle-même adaptée de la version proposée par Natta,<sup>17</sup> et dont on rappelle ici la formule :

$$\overline{DP}_n = \frac{\left(\frac{k_t + k_p[M]_0}{k_t}\right)t + \frac{k_p[M]_0 + k_t - k_i[M]_0}{k_i[M]_0(k_t - k_i[M]_0)}(\exp^{-k_i[M]_0 t} - 1) - \frac{k_i[M]_0 + k_p[M]_0}{k_t^{2(k_t - k_i[M]_0)}}(\exp^{-k_t t} - 1)}{t + \frac{1}{k_i[M]_0}(\exp^{-k_i[M]_0 t} - 1)} \quad (1)$$

Les valeurs de  $\bar{M}_n$  mentionnées plus haut sont obtenues grâce à l'analyse CPG d'échantillons de la polymérisation, prélevés à intervalles réguliers (Protocole A). Ces dernières valeurs sont alors traduites en degré de polymérisation,  $\overline{DP}_n$  ( $\overline{DP}_n = \bar{M}_n/M_M$  avec  $M_M$  la masse molaire du monomère en g. mol<sup>-1</sup>), puis incorporées dans un programme informatique d'ajustement de courbe utilisant un algorithme de type Levenberg–Marquardt<sup>18,19</sup> permettant de trouver une solution à l'équation (1). Cette dernière se présente alors sous la forme d'un couple de valeurs  $k_p$  et  $k_t$ , respectivement la constante de propagation et la constante de terminaison.

La constante de propagation,  $k_p$ , est dans ce cas une moyenne des constantes associées à tous les modes de propagation possibles durant la polymérisation (**Figure 2.2**) :



$C^*$  = Centre catalytique actif sans chaîne polymère  $P_nC^*$  = espèce actives  
 $M$  = monomère  $P_n$  = chaîne polymère

**Figure 2.2.** Interprétation mécanistique de l'équation (1)

L'équation (1) développée par Bochmann requiert néanmoins plusieurs conditions pour rester valide. Ainsi, la formation de l'espèce active  $P_1C^*$  (initiation) est supposée rapide par rapport à la propagation ( $k_i \gg k_p$ ). Dans les faits, Bochmann et son équipe ont montré qu'une variation de plusieurs ordres de grandeurs de  $k_i$  ne modifiait au maximum que de 10%,<sup>8</sup> la valeur de  $k_p$ . Deuxième condition, toutes les insertions subséquentes de monomère sont supposées se faire à la même vitesse, ce qui implique notamment que la concentration en monomère reste quasi-constante durant la polymérisation. Pour respecter une telle condition dans des conditions « batch », la conversion en monomère doit rester inférieure à 20%. Troisièmement, les réactions de terminaisons sont supposées irréversibles (ce qui est intrinsèque pour une terminaison) ; toutefois, la nature de ces terminaisons n'est pas spécifiée par le modèle. Enfin, quatrièmement, tous les centres actifs relargués après certaines de ces terminaisons sont réengagés, immédiatement et sans perte, dans la croissance d'une nouvelle chaîne (approximation des états quasi stationnaires) (**Figure 2.2**).

### 2.1.2 Obtention de $k_p^0$ et $k_p^0_{\text{corr}}$ (Protocoles B et C)

En parallèle, les conditions et hypothèses formulées au paragraphe précédent (initiation rapide devant la propagation, ou du même ordre de grandeur, et conversion inférieure à 20 %) permettent d'exprimer la loi cinétique qui relie la formation de polymère au cours du temps sous la forme de l'équation (2) (approximation des vitesses initiales) :

$$Y = k_p^0 \times n^0 \times [M] \times M_M \times t \quad (2)$$

avec Y la masse de polymère produite,  $k_p^0$  la constante apparente de propagation en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $n^0$  la quantité de catalyseur introduite en mol,  $M_M$  la masse molaire du monomère (ici pour le 1-hexène  $M_H = 84.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), et  $[M]$  la concentration en monomère en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (ici assimilée à la concentration initiale notée  $[M]_0$ ). La constante de propagation,  $k_p^0$ , est qualifiée d'apparente, car elle estime l'activité du catalyseur en prenant en compte la quantité totale de ce dernier (, qu'il soit actif ou non. Le cas idéal pour lequel 100% du catalyseur introduit est actif est rarement, voire jamais, atteint ;<sup>4</sup>  $k_p^0$  est donc une fraction de l'activité réelle du catalyseur représentée elle par  $k_p$ . De façon alternative, l'équation (2) peut également s'exprimer sous la forme :

$$Y = k_p \times n^* \times [M] \times M_{HM} \times t \quad (3)$$

avec  $n^*$  la quantité de catalyseur active en mol.

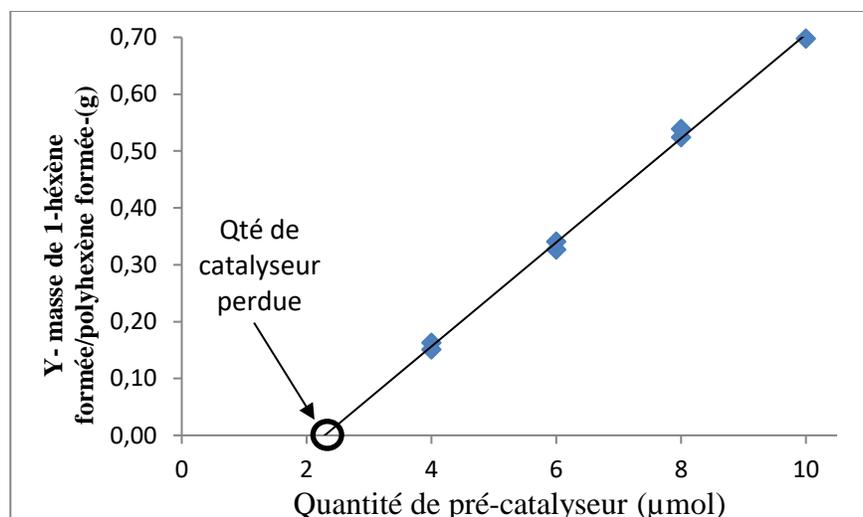
La valeur de Y peut être estimée expérimentalement via un suivi de la disparition du 1-hexène dans le milieu. Pour ce faire, des échantillons du milieu réactionnel de polymérisation sont prélevés à intervalles réguliers et mélangés à une solution contenant une quantité connue de pentaméthylbenzène (utilisé comme composé étalon). Seule une petite quantité de cette solution est analysée en RMN  $^1\text{H}$ , permettant ainsi de réaliser la mesure de  $\bar{M}_n$  (protocole A) avec le reste de l'échantillon. En exprimant graphiquement l'équation (2), c.-à-d. en traçant la courbe  $Y = f(t)$ , on obtient une droite dont la pente vaut :

$$pente = k_p^0 \times n^0 \times [M] \times M_M \quad (4)$$

La constante  $k_p^0$  est alors extraite naturellement de l'équation (4). Un exemple de calcul est disponible au début de la partie Annexe-Chapitre 2. Une fois les constantes  $k_p^0$  et  $k_p$  obtenues, le ratio de ces deux valeurs permet d'obtenir une estimation du taux de catalyseur actif  $\chi^*$  ou de la quantité de catalyseur actif  $\chi^* \times n^0$  (voir équation (5)). La notion d'espèce active ou de catalyseur actif définit toutes les espèces issues du précatalyseur portant une chaîne polymère en croissance et donc supposées participer activement à la propagation (on ignore le cas des espèces dormantes porteuses d'une chaîne polymère). Elles sont à différencier des espèces générées après contact avec l'activateur (espèces cationiques), mais existant sous la forme de dimères ou d'adduit hétéro-bimétalliques ne participant pas directement à la croissance des chaînes.

$$\frac{k_p^0}{k_p} \propto \frac{n^*}{n^0} = \chi^* \quad (5)$$

De façon alternative, au regard de l'équation (3), on peut également accéder à  $k_p^0$  en suivant la consommation de 1-hexène par rapport à la quantité initiale de catalyseur introduite et sur un temps fixé (Protocole C). Idéalement, lorsque tout le catalyseur introduit a réagi avec l'activateur, le tracé de la courbe  $Y=f(n^0)$  doit passer par l'origine. Dans le cas contraire, lorsqu'une partie du catalyseur actif est détruite par des impuretés présentes dans le milieu réactionnel, la droite viendra couper l'axe des abscisses en une valeur de  $n$  équivalente à la quantité perdue d'espèces actives<sup>20</sup> (**Figure 2.3**).



**Figure 2.3.** Illustration graphique de l'équation (3) montrant la quantité perdue de catalyseur par suite de l'activation.

La connaissance de cette valeur permet donc de réévaluer  $k_p^0$ , non plus sur la quantité de catalyseur totale introduite, mais sur la quantité de catalyseur restant après l'introduction dans le milieu (c.-à-d., le catalyseur non détruit irréversiblement par des impuretés) donnant une nouvelle constante  $k_p^0_{\text{corr}}$ .

## 2.2 Cohérence et reproductibilité des mesures

Les premiers essais menés au laboratoire avant ces travaux par Fabien Proutière n'ont pas permis de répondre aux hypothèses de validité de la méthode. En effet, les temps de réaction étudiés se sont avérés trop longs pour conserver une conversion en monomère inférieure à 20%. Dans l'optique de corriger ces déviations du modèle, les conditions opératoires ont dû être modifiées dans la présente étude ; notamment, le temps de suivi des différents protocoles a dû être fortement réduit de quelques heures à quelques minutes. Les autres paramètres (température, préparation de la réaction, méthodes de prélèvements et d'analyses, nature des précatalyseurs) ont toutefois été conservés.

Cependant, lors de ce changement d'échelle de mesure, et malgré le soin particulier apporté à l'exécution du protocole expérimental (prélèvements et préparation des échantillons pour la RMN...), des problèmes de reproductibilité et/ou de cohérence des données ont été constatés dans certaines conditions et pour certains précatalyseurs. Certains résultats présentés par la suite sont donc à prendre avec précaution, car ils ont été obtenus, soit à partir d'une seule expérience, soit à partir de quelques points cohérents entre eux issus de plusieurs expériences avec des reproductibilités limitées. À ce propos, en tenant compte du temps d'optimisation de la durée de mesure (pour rester sous les 20% de conversion en monomère) et des contraintes matérielles (temps d'analyse disponible sur le spectromètre RMN, la CPG/CES, ...) et dans un cas idéal où les résultats sont reproductibles dès la seconde mesure, le temps nécessaire pour l'acquisition d'un jeu de donnée complet pour une seule condition (durée d'activation) et par catalyseur est d'au moins une semaine. Ce temps peut s'étendre à plusieurs semaines dans le cas de tests non reproductibles, puisque plusieurs tentatives sont alors nécessaires pour obtenir des données cohérentes. Dans tous les cas, il faut bien garder à l'esprit que cette méthode a pour but de donner des ordres de grandeur sur les constantes principales ( $k_p$ ,  $k_t$ , ...) et le taux d'espèces actives et non des valeurs absolues. Pour les quelques cas de faible reproductibilité évoqués au paragraphe précédent, les données obtenues ont également été comparées à celles des travaux préliminaires de Fabien Proutière, afin d'identifier des similitudes dans le comportement des catalyseurs et d'isoler les points cohérents et reproductibles entre les deux études. Il semble que ces difficultés soient concentrées sur certains précatalyseurs et en particulier certains {Cp/Flu}. De même, l'utilisation d'un faible temps d'activation (2 min) semble favoriser l'occurrence de ces difficultés de reproductibilité.

Bien que des incertitudes sur la méthode de prélèvement (quantité de solution effectivement prélevée/effectivement neutralisée, évaporation du monomère...) soient suspectées d'être à l'origine de ces défauts de cohérence, il n'a pas été possible durant ces travaux de déterminer clairement les facteurs pouvant être à l'origine de ces irrégularités.

### 3 Résultats et discussions

Tous les précatalyseurs ont été évalués dans le toluène à 30 °C avec un précontact/temps d'activation ( $t_{\text{activ}}$ ) précisé dans chacune des expériences. Les expériences conduites avec le protocole A utilisent une concentration en précatalyseur  $[\text{Zr}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$ , et  $[\text{M}] = 1.6 \text{ mol. L}^{-1}$  ( $[\text{hex-1-ène}]/[\text{Zr}] = 8060$ ) et ont été conduites sur des temps variables, dépendant de l'activité du précatalyseur, mais permettant de rester sous les 20% de conversion en monomère. Un exemple de calcul de  $k_p^0$  ainsi que tous les graphiques issus des ajustements de courbes permettant d'obtenir les constantes  $k_p$  sont disponibles en Annexe (Figure S1–S12).

#### 3.1 Reproduction des résultats avec {SBI}–1

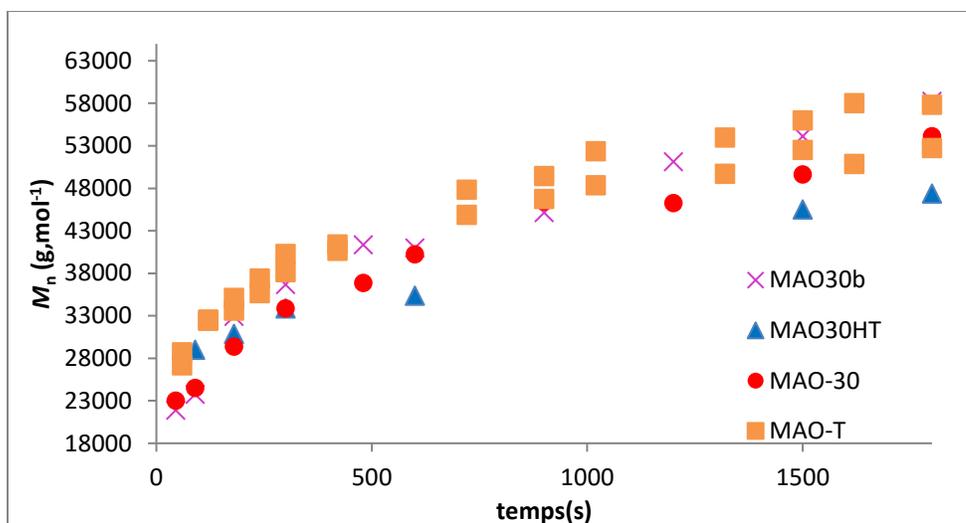
Le système {SBI}–1 a été évalué avec  $t_{\text{activ}} = 60 \text{ min}$  et un MAO (30% w.t) pour vérifier la robustesse des mesures effectuées par Bochmann *et al*<sup>12</sup>. Les données recueillies sont présentées dans le **Tableau 2.1**. Les grades MAO30, 30b et HT utilisés par Bochmann contiennent 30% en masse d'aluminium (30% w.t). MAO30 et MAO30b ont été fabriqués selon deux procédés différents tandis que MAO30HT est enrichi en triméthylaluminium (TMA), connu pour influencer négativement la polymérisation (agent de transfert, formation d'espèces hétérobimétalliques non actives...). Le grade de MAO utilisé dans notre étude est dénommé MAO-T (30% w.t)

**Tableau 2.1.** Résumé des données cinétiques de la bibliographie et des données expérimentales de notre étude sur {SBI}–1.

Entrée	Type de MAO	$k_p^0$ ( $k_p^0$ corr) (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_p$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_t$ (s <sup>-1</sup> ) (×10 <sup>-2</sup> )	$k_p^0 / k_p$ ( $k_p^0$ corr/ $k_p$ )	Origine des données
1	MAO30	0.34(2)	1.05(4)	1.91(1)	0.35	[12]
2			4.2	10	0.08	[12] (retraitées)
3	MAO30b	0.47(5)	1.02(2)	1.64(6)	0.46	[12]
4			5.5	14	0.09	[12] (retraitées)
5	MAOHT	0.23(1)	1.11(6)	2.61(4)	0.21	[12]
6			5.7	15	0.04	[12] (retraitées)
7	MAO–T	0.30(3) (0.39(4))	7(2)	20(1)	0.04(2) (0.06(2))	Cette étude

Les résultats de ces expériences montrent une bonne adéquation sur la valeur de  $k_p^0$  entre les résultats publiés par l'équipe de Bochmann (0.23(1) – 0.47(5) L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) (Tableau 1, entrées 1,3,5) et notre résultat expérimental 0.30(3) L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (**Tableau 2.1**, entrée 7).

Concernant l'évolution des masses molaires en nombre ( $\bar{M}_n$ ), on peut constater que les valeurs obtenues lors de ces travaux sont également du même ordre de grandeur que celles de Bochmann pour des MAO similaires (**Figure 2.4**). Il est intéressant de noter que la valeur de  $k_p^0$  trouvée lors de ces travaux est comparable avec celle obtenue avec MAO30 (**Tableau 2.1**, entrées 1 et 7) alors que les masses molaires sont quant à elles plus proches de celle obtenues avec MAO30b (**Figure 2.4**). Ces différences de comportement sont sans doute liées, d'une part, à l'environnement expérimental différent et, d'autre part, à l'origine du MAO utilisé, puisque malgré des proportions d'aluminium proches (30%-w.t), le processus de fabrication peut altérer subtilement la polymérisation.

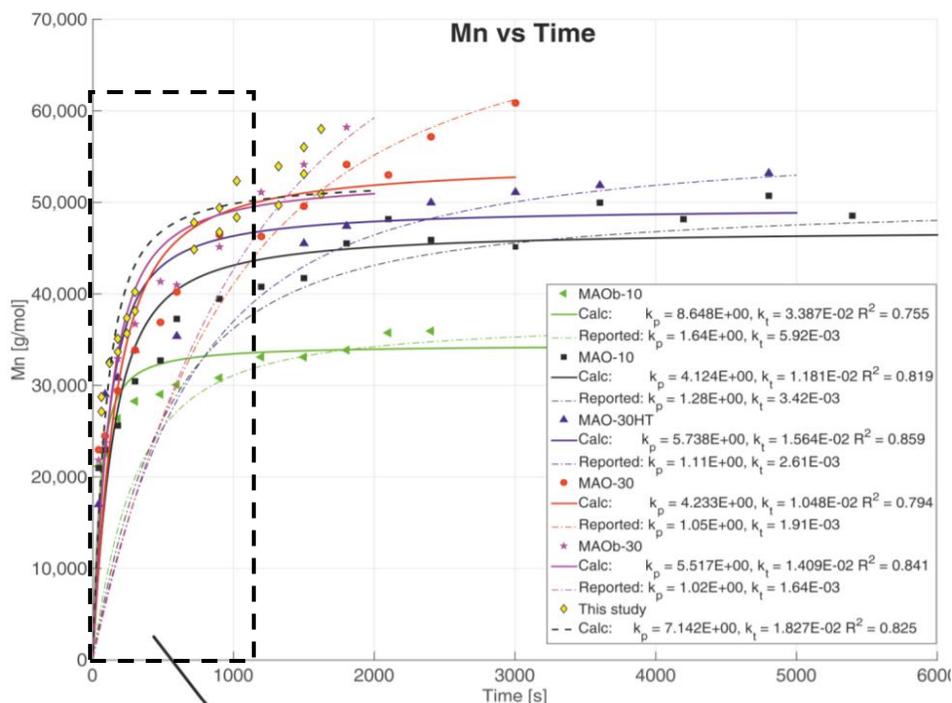


**Figure 2.4.** Évolution des masses molaires en fonction du temps pour {SBI}-1 et différents MAO entre 0 et 2000 secondes. Données issues de la bibliographie<sup>12</sup> et de cette étude.

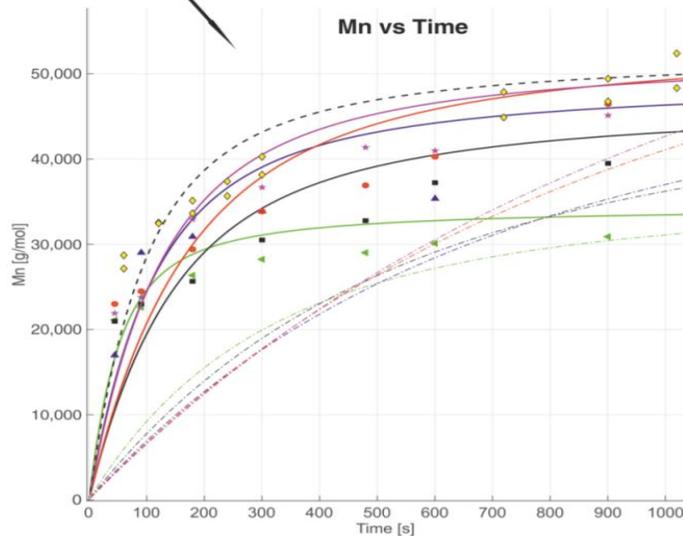
De façon contradictoire, bien que les valeurs de  $\bar{M}_n$  soient proches, force est de constater que la valeur de  $k_p$  obtenue lors de nos travaux, soit  $7(2) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (**Tableau 2.1**, entrée 7) est sensiblement plus élevée que celles rapportées qui varient entre entre  $1.02(2)$  et  $1.11(6) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (**Tableau 2.1**, entrées 1, 3 et 5). L'origine de cette différence n'ayant pas été clairement identifiée au premier abord, toutes les données de masses molaires rapportées<sup>12</sup> ont été extraites afin d'être retraitées. Ainsi, lorsque les valeurs de  $k_p$  rapportées<sup>12</sup> ont été utilisées pour tracer la courbe  $\overline{DP}_n = f(t)$  (Figure 2.5 a) et 5b), courbes en pointillés), on s'aperçoit que ces dernières s'éloignent sensiblement des valeurs expérimentales en début d'expérience pour finalement les suivre dans les temps tardifs de la polymérisation (c.-à-d., à des valeurs de conversion très supérieures à 20% soit après 2000 s pour MAO30 et MAO30b et après 4000 s pour MAOHT).

Toutefois, en ne prenant en compte maintenant que les valeurs en dessous de cette limite de conversion (<20%) et en réappliquant l'équation (1) on obtient de nouvelles valeurs de  $k_p$  comprises cette fois entre  $4.2$  et  $5.7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (**Tableau 2.1**, entrées 2, 4 et 6), et donc bien plus proches de la valeur trouvée durant notre étude,  $7(2) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Comme précédemment, les courbes calculées dans ce cas (**Figure 2.5 a**) et b), lignes pleines) ont tendance à suivre les valeurs expérimentales en début de polymérisation (**Figure 5 b**) pour s'en éloigner significativement après quelques minutes (**Figure 2.5 a**).



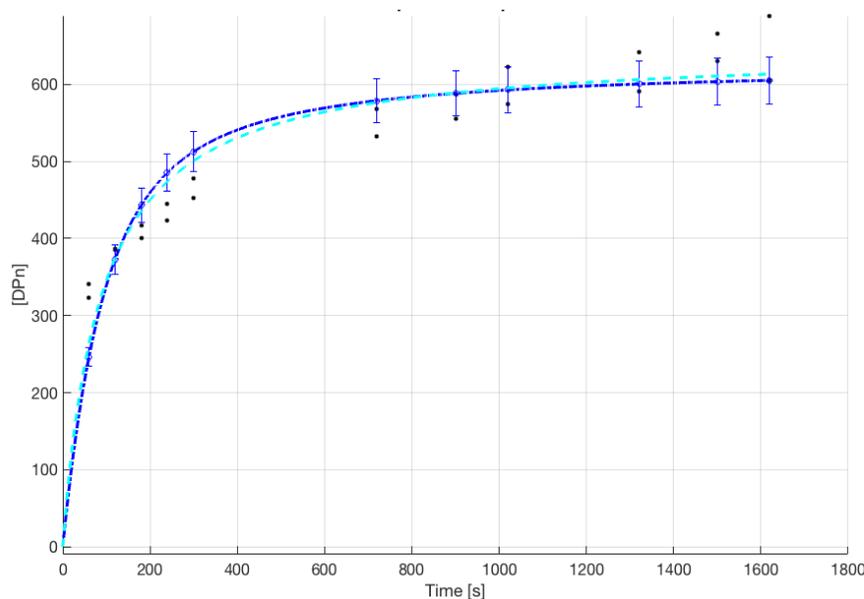
a)



b)

**Figure 2.5.** a) tracé des ajustements de courbe avec : les données de  $k_p$  et  $k_t$  rapportées dans la publication de Bochmann (pointillés) et les données de masse molaire réextraites dans cette étude en ne prenant en considération que les valeurs jusqu'à 20% de conversion (lignes pleines); b) agrandissement entre 0 et 1000 s.

Tous ces arguments démontrent qu'une grande partie des valeurs de  $\bar{M}_n$  utilisées par le groupe de Bochmann pour calculer les  $k_p$  se situent aux alentours de la valeur maximale (lorsque  $\bar{M}_n$  est stabilisé et que la conversion en monomère est supérieure à 20%), et en deçà des conditions de validité des hypothèses. Les constantes de propagation ont donc été sous-évaluées. Pour les comparaisons futures, il est alors plus juste de considérer les valeurs de  $k_p$  recalculées dans cette étude (**Tableau 2.1** entrées 2, 4 et 6). Autre fait notable, le graphique obtenu à la suite de l'ajustement de courbe indique, comme pour les **Figures 2.5 a)** et **b)**, un écart entre le modèle et les valeurs expérimentales puisqu'une grande partie de ces dernières se situent en dehors de l'intervalle de confiance de 95% (**Figure 2.6**).



**Figure 2.6.** Ajustement de courbe de {SBI}-1 : ● points expérimentaux, - · - ajustement calculé à l'équation (1) avec intervalles de confiance à 95%

Ces écarts étant reproductibles, malgré un changement d'environnement expérimental, ils sont plus vraisemblablement liés à une inadéquation plus profonde entre le modèle cinétique et le comportement de {SBI}-1 plutôt qu'à l'équipement utilisé.

Des mécanismes et réactions secondaires supplémentaires sont donc sans doute à prendre en compte pour reformuler une variante de l'équation (1) permettant de décrire la polymérisation avec {SBI}-1 de façon plus précise. Pour ces raisons, les investigations n'ont pas été menées plus en avant avec ce catalyseur. À la suite de l'obtention des valeurs recalculées de  $k_p$ , les taux rapportés<sup>12</sup> d'espèces actives compris entre 21 et 45% (**Tableau 2.1**, entrées 1, 3 et 5) pour des grades de MAO similaires se voient alors réduits entre 4 et 9 % (**Tableau 2.1**, entrées 2, 4 et 6). Dans le même temps, le ratio  $k_p^0/k_p$  obtenu avec les valeurs expérimentales de cette étude, renvoie un taux d'espèces actives  $\chi^*$  de 4(2)% (ou 6(2)% en considérant la quantité de catalyseur perdue). Ce dernier est alors parfaitement comparable à ceux obtenues grâce aux données de la bibliographie et indique également une bonne reproductibilité des taux d'activation.

Ces valeurs sont d'ailleurs comparables avec le taux de sites actifs,  $\chi^* = 8\%$ , obtenus par Bochmann avec le système  $\{rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Indenyl})_2\}\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  en polymérisation du propylène.<sup>8</sup> La reproductibilité de la méthode ayant été vérifiée et le savoir-faire associé à la prise des mesures acquis, il a alors été commode d'étendre cette méthodologie à un autre précatalyseur {SBI} pour évaluer d'éventuelles similitudes ou différences dans leurs comportements au niveau cinétique.

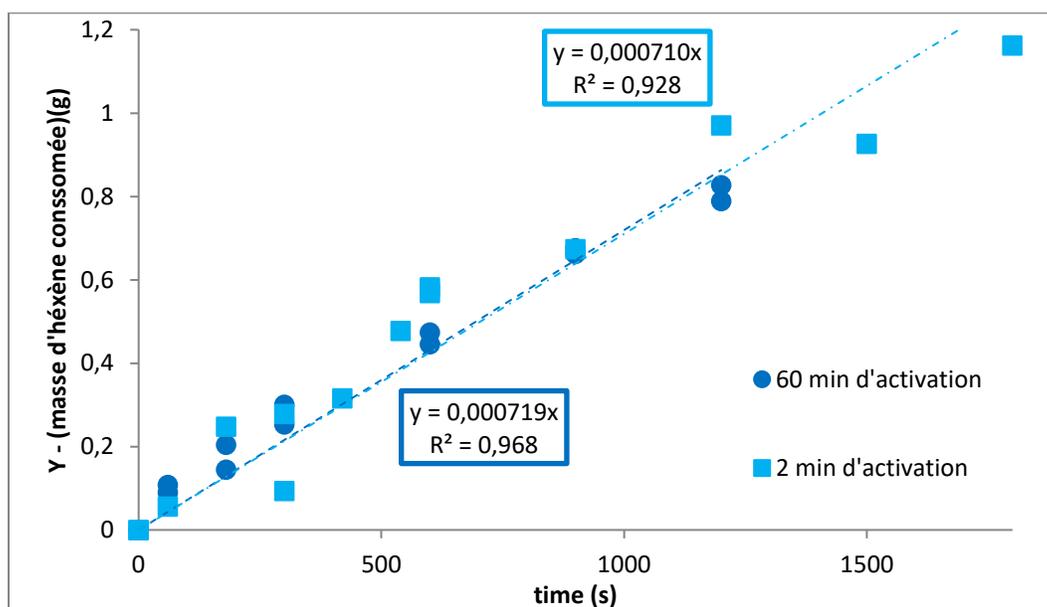
### 3.2 Résultats pour {SBI}-2

Le précatalyseur  $\{rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-phenyl-indenyl})\}\text{ZrCl}_2$  {SBI}-2 dans la suite de l'étude, est l'un des *ansa*-métallocènes bis(indényle)s récurrent dans les études cinétiques sur la polymérisation des  $\alpha$ -oléfinés réalisées ces dernières années. Il a été étudié en combinaison avec le MAO pour la polymérisation de l'éthylène<sup>9,21,22</sup> ou du propylène<sup>9</sup>, mais son comportement, et encore plus son étude cinétique détaillée, en polymérisation du 1-hexène reste inexploré à ce jour. Cette situation constitue donc une occasion idéale pour l'inclure dans l'étude présentée ici.

Le système **{SBI}-2/MAO** a d'abord été évalué avec  $t_{\text{activ}} = 60$  min puis avec  $t_{\text{activ}} = 2$  min pour étudier l'influence du temps d'activation sur l'activité.

### 3.2.1 Influence de la durée d'activation sur les constantes de propagation

Les données de la courbe  $Y = f(t)$  à 60 min d'activation (**Figure 2.7**) sont issues de deux expériences indépendantes et témoignent d'une très bonne reproductibilité dans ces conditions.



**Figure 2.7.** Suivi cinétique de la masse de polymère (g) en fonction du temps –  $Y = f(t)$  à 60 et 2 min d'activation pour le système catalytique **{SBI}-2/MAO**.

**Tableau 2. 2.** Résumé des données cinétiques pour le précatalyseur **{SBI}-2**

Entrée	$t_{\text{activ}}$ (min)	$k_p^0$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_p^0_{\text{corr}}$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_p$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_t$ (s <sup>-1</sup> ) ( $\times 10^{-3}$ )	$k_p^0/k_p$ ( $k_p^0_{\text{corr}}/k_p$ )
1	60	0.53(5)	0.7(1)	3(1)	9(3)	0.18(8) (0.2(1))
2	2	0.49(4)	–	4(2)	10(6)	0.12(7) (–)

Cependant, les données obtenues pour une durée d'activation plus courte (2 minutes) présentent une plus grande dispersité lors de la régression de la droite ( $R^2 = 0.93$ ) que celles obtenues à  $t = 60$  min ( $R^2 = 0.97$ ). Cette observation permet néanmoins d'extraire des valeurs satisfaisantes des  $k_p^0$  (**Tableau 2.2**). De fait, l'application d'une durée d'activation différente ne montre aucune influence significative sur les  $k_p^0$ .

La prise en compte de la quantité de catalyseur perdue (Annexe Figure S21–S25) (protocole C) permet de réévaluer à la hausse la valeur de la constante de propagation apparente et du taux d'espèces actives, mais, compte tenu des incertitudes, ces différences restent minimales. Concernant l'évolution de  $\bar{M}_n$  dans le temps, une augmentation légèrement plus rapide des valeurs est observée pour une activation de 2 min. Toutefois, l'ajustement de courbe (Protocole A) pour 2 ou 60 min d'activation renvoie une valeur comparable de  $k_p$  (**Tableau 2.2**, entrées 1 et 2) indiquant, ici également, l'influence limitée de la durée d'activation sur l'activité propre du catalyseur. A noter que l'on observe également pour ce catalyseur un écart au modèle théorique (Annexe Figure S2)

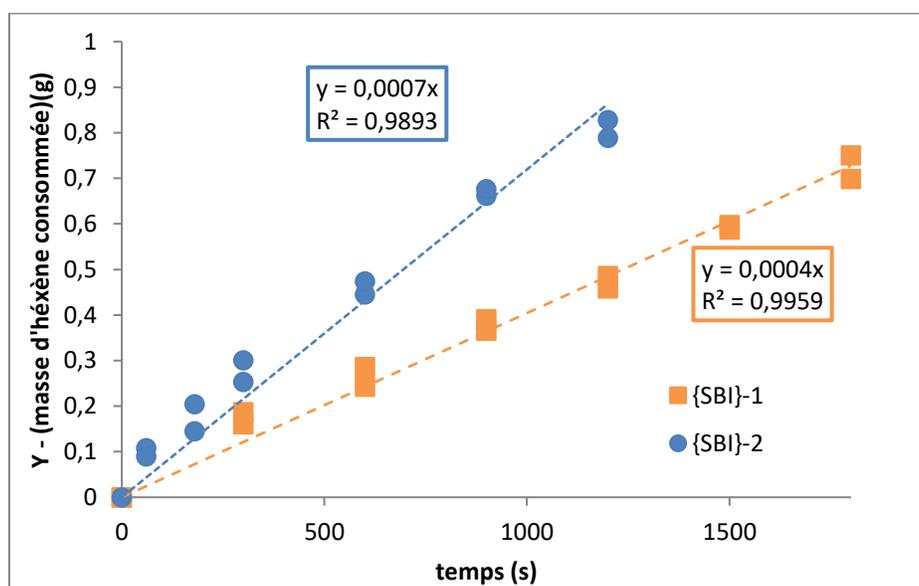
### 3.2.2 Influence de la durée d'activation sur la proportion de catalyseur actif

Du fait des faibles variations de  $k_p^0$  et de  $k_p$ , il est attendu que le rapport de ces deux valeurs n'évolue que peu entre les deux conditions testées. Ainsi, après calcul, on retrouve un taux d'espèce active de  $\chi^* = 18(8) \%$  ( $20(10) \%$  en utilisant  $k_p^0_{\text{corr}}$ ) après un précontact de 60 min et de  $12(7) \%$  après 2 min. Au vu de ces incertitudes, affectées à chacune des valeurs, elles peuvent être considérées comme sensiblement identiques. Une durée d'activation de 2 ou 60 min n'a donc pas d'influence majeure sur la proportion de **{SBI}–2** disponible pour la polymérisation dans les conditions étudiées. Pour ce catalyseur, les expériences de « quench-flow » menées par Ranieri et al<sup>23</sup> donnent une valeur  $\chi^* = 16\%$  en polymérisation de l'éthylène avec le MAO tandis que l'équipe de Busico<sup>22</sup> a rapporté une valeur  $\chi^* = 10(1) \%$ .

De même, en polymérisation du propylène avec le MAO, les mêmes auteurs<sup>22</sup> ont rapporté une valeur  $\chi^* = 26(2) \%$ . La nature de l' $\alpha$ -oléfine utilisée, entre propylène et 1-hexène, est donc apparemment de faible influence sur la proportion de sites actifs pour ce précatalyseur. En revanche, les constantes de propagation rapportées par Busico en polymérisation du propylène sont sensiblement plus élevées que celles obtenues avec le 1-hexène, à savoir  $k_p = 1.3 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  contre  $7(2) \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivement.<sup>22</sup>

### 3.3 Conclusions sur les systèmes {SBI}-1 et {SBI}-2

Le système {SBI}-1/MAO n'ayant pas été évalué à  $t_{\text{activ}} = 2 \text{ min}$ , seules les valeurs obtenues avec  $t_{\text{activ}} = 60 \text{ min}$  sont comparées ici.



**Figure 2.8.** Suivi cinétique de la masse de 1-hexène consommée en fonction du temps pour les systèmes {SBI}-1 et {SBI}-2/MAO.

Ainsi, le système {SBI}-2/MAO affiche de façon claire une productivité supérieure à son homologue à base de {SBI}-1 (Figure 2.8) dans les premières minutes de la polymérisation et les valeurs de  $k_p^0$  résultantes sont ainsi presque deux fois supérieures pour {SBI}-2.

Toutefois, les constantes de propagation  $k_p$  sont quasiment équivalentes pour les deux catalyseurs, suggérant que les spécificités structurales de ces derniers n'influent pas ou peu sur ce paramètre. Les résultats de ces deux systèmes **{SBI}** sont d'ailleurs comparables avec ceux rapportés pour la paire d'ions  $\{rac-(C_2H_4(1-indenyl)_2)ZrMe\}^+[MeB(C_6F_5)_3]^-$ ,<sup>11,24,25</sup> soit entre 1.7 et 17 L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, pour des températures comprises respectivement entre -10 et 50 °C. L'utilisation du tris(pentafluorophenylborane) (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) comme activateur peut porter à réflexion quant à la comparabilité des valeurs ; cependant, comme il a été observé dans une précédente étude, l'influence du contre-anion (et donc de l'activateur) est limité pour la polymérisation du 1-hexène<sup>20</sup>. En revanche, comme c'est le cas pour **{SBI}-2**, les valeurs de  $k_p$  déterminées en polymérisation du propylène<sup>20,22,23,26</sup> sont significativement plus élevées que pour le 1-hexène pour des catalyseurs similaires. Une tendance attribuée à l'encombrement stérique plus important du 1-hexène.

Concernant les proportions de sites actifs, les deux systèmes **{SBI}** étudiés affichent des comportements différents puisque **{SBI}-2** présente un taux d'espèces actives ( $\chi^* = 20(1)\%$ ) plus de trois fois supérieur à **{SBI}-1** ( $\chi^* = 6(2)\%$ ). Ces comportements se reflètent également dans la productivité en propylène puisque **{SBI}-2** est plus productif que **{SBI}-1** (Chapitre 3, partie 3.4)

### 3.4 Pré-catalyseurs {Cp/Flu}

Bien qu'ils occupent une place importante parmi les métallocènes utilisés en polymérisation des  $\alpha$ -oléfines, les structures de type {Cp/Flu} n'ont bénéficié que de peu d'attention dans les différentes études cinétiques conduites ces dernières années, par rapport à celles consacrées aux bis(indényle)s.

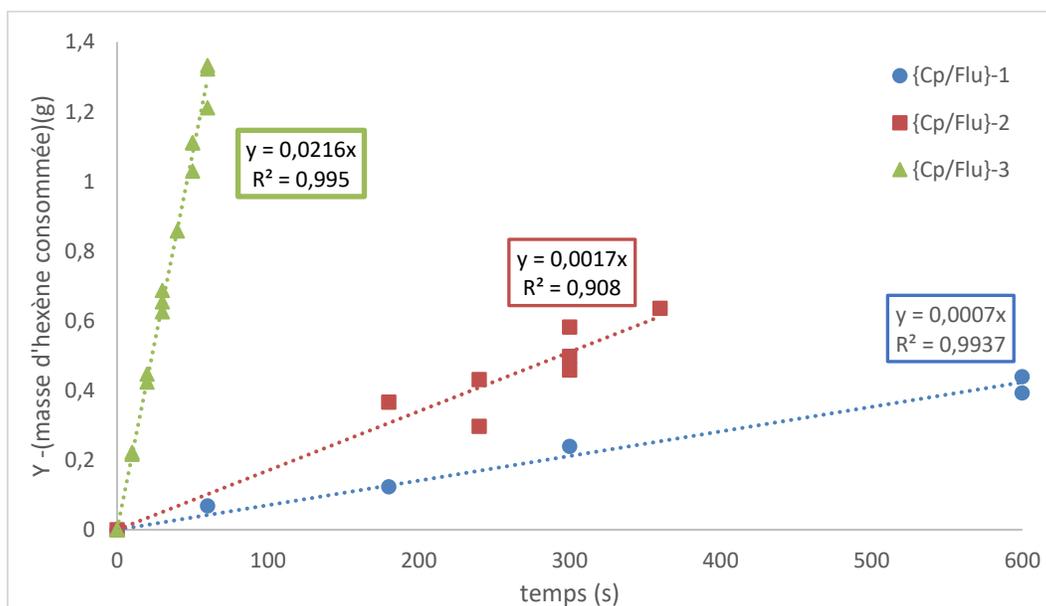
Parmi les rares références,<sup>23,27</sup>, mentionnant l'utilisation d'un complexe **{Cp/Flu}**, une seule étude a entrepris d'en évaluer le taux de sites actifs, obtenant une valeur aux alentours de 3% pour le précatalyseur  $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\}\text{ZrCl}_2$ .<sup>23</sup> Il s'agit cependant ici d'un précatalyseur **{Cp/Flu}** de symétrie  $C_s$  utilisé pour l'obtention de polypropylène syndiotactique dont le comportement n'est très probablement pas identique à ceux des structures isosélectives de symétrie  $C_1$ .

Ces dernières structures sont en revanche le point d'intérêt principal de cette étude puisqu'elles sont utilisées pour la production de polypropylène isotactique. Ainsi, plusieurs précatalyseurs **{Cp/Flu}-1**, **{Cp/Flu}-2** et **{Cp/Flu}-3** (**Figure 2.1**) possédant des caractéristiques structurales variées ont été choisis pour leurs performances et/ou leurs disponibilités, avec notre partenaire industriel ou dans le laboratoire. Les différentes modifications dans le squelette carboné de chacun de ces précatalyseurs doivent permettre d'évaluer, si elle existe, l'influence aussi bien négative que positive de chaque groupement, sur le taux d'espèces actives et les constantes de propagation.

#### 3.4.1 Évaluation standard

Comme précédemment avec **{SBI}-1** et **{SBI}-2**, les catalyseurs **{Cp/Flu}-1**, **{Cp/Flu}-2** et **{Cp/Flu}-3** ont d'abord été évalués dans les conditions standards de cette méthode, c'est-à-dire dans le toluène à 30 °C après une durée d'activation de 60 min. Les données du métallocène **{Cp/Flu}-3**, issues de trois expériences indépendantes (courbe verte, **Figure 2.9**), montrent une excellente reproductibilité ainsi qu'une excellente corrélation ( $R^2 = 0.99$ ), et ce malgré le temps de prélèvement très court qui sépare chaque prélèvement (10s). Il s'agit ainsi du **{Cp/Flu}** le plus productif des trois étudiés, une tendance qui reste d'ailleurs aussi valable en polymérisation du propylène (Chapitre 3).

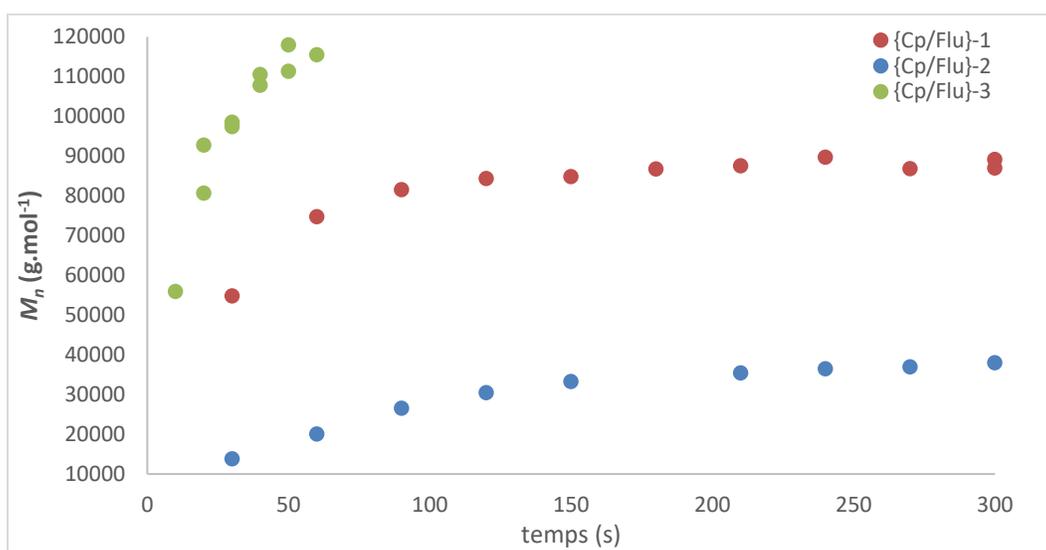
Toutefois, à l'opposé de son comportement avec le propylène et de façon surprenante, il est nettement plus productif, dans les conditions appliquées ici, que les deux systèmes {SBI} testés auparavant.



**Figure 2.9.** Évolution de la masse de polyhexène formé (Y) en fonction de la durée d'activation pour {Cp/Flu}-1, {Cp/Flu}-2 et {Cp/Flu}-3

Concernant les catalyseurs {Cp/Flu}-1 et 2, plusieurs manipulations ont été réalisées afin d'obtenir des points reproductibles. Toutefois, les valeurs recueillies montrent une dispersité importante, voire des courbes incohérentes avec de nombreux points aberrants (Annexe, Figures S13 et S18 respectivement). Afin d'obtenir des courbes exploitables de toutes ces expériences, certaines données ont dû être écartées pour mettre à jour une tendance pour chacun de ces complexes et les points retenus sont exposés sur la **Figure 2.9**. Ainsi pour les deux précatalyseurs, la quantité de 1-hexène consommée, plus importante pour {Cp/Flu}-2, se stabilise après 600 s de réaction, indiquant une désactivation potentielle des espèces actives. Lors des résultats préliminaires, évoqués en partie 2.2, une telle désactivation avait déjà été mise en exergue, pour {Cp/Flu}-1 et 2 également, mais intervenant beaucoup plus tardivement, entre 30 et 50% de

conversion en monomère. Il est possible que des prélèvements répétés dans les premiers temps de la polymérisation aient pu altérer la stabilité des espèces actives et soient potentiellement à l'origine de ces désactivations prématurées. En parallèle, un phénomène d'isomérisation du 1-hexène en 2-hexène a également été mis en évidence dans les travaux précédents de Fabien Proutière pour **{Cp/Flu}-1**. Cependant, dans les conditions opératoires mises en place ici pour **{Cp/Flu}-2**, ce processus n'a pas été observé dans les spectres RMN  $^1\text{H}$ . En conséquence de toutes ces observations, seuls les points jusqu'à 600 s (avant la désactivation apparente) ont été utilisés dans le calcul du  $k_p^0$  pour ces deux systèmes **{Cp/Flu}-1** et **{Cp/Flu}-2**.



**Figure 2.10.** Évolution des masses molaires après 60 min d'activation à 30 °C pour les systèmes **{Cp/Flu}/MAO** étudiés.

De façon générale, l'évolution des masses molaires pour les complexes **{Cp/Flu}** est beaucoup plus rapide par rapport à **{SBI}-1** et **{SBI}-2**. Les données présentées dans la **Figure 2.10** correspondent à des valeurs de conversion en monomère inférieures à 20%. L'évolution des masses molaires a également été mesurée à des durées de réaction plus élevées pour **{Cp/Flu}-1** et **2**.

Ainsi, bien que l'apparence des courbes présentées en **Figure 2.10** semble indiquer que les valeurs ont atteint le plateau de  $\bar{M}_n$  à partir de 100–150 s, ces dernières sont en fait bien inférieures à la valeur maximale trouvée à plus haute conversion. Le catalyseur **{Cp/Flu}–3** offre lui les valeurs de  $\bar{M}_n$  les plus élevées ( $110\text{-}120 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et la croissance de chaîne la plus rapide, présageant une vitesse de propagation élevée. Les mesures de  $\bar{M}_n$  pour le catalyseur **{Cp/Flu}–2** indiquent des masses molaires plus faibles de l'ordre de  $90 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ . De façon analogue à l'évolution de la masse en fonction du temps, **{Cp/Flu}–1** reste derrière ses homologues et offre les valeurs de  $\bar{M}_n$  les moins élevées ( $110\text{-}120 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ ) avec la croissance la plus lente. Les graphiques obtenus après l'ajustement de courbes montrent une excellente adéquation des valeurs expérimentales au modèle cinétique pour chacun des systèmes {Cp/Flu} (Annexe Figure S4-S12). Toutes les données cinétiques obtenues sont rassemblées dans le **Tableau 2.3** et confirment les observations graphiques faites précédemment.

**Tableau 2.3.** Résumé des données cinétiques pour les précatalyseurs de type {Cp/Flu} après 60 min d'activation par le MAO.

Entrée	Cat	$k_p^0$		$k_p$	$k_t$	$k_p^0 / k_p$	$k_p^0 \text{ corr} / k_p$
		( $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) ( $k_p^0 \text{ corr}$ )	( $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )				
<b>1</b>	{Cp/Flu}–1	0.52(9)	0.8(3)	8.2(7)	0.025(3)	0.06(2)	0.10(2)
<b>2</b>	{Cp/Flu}–2	1.3(2)	–	52(8)	0.07(1)	0.024(8)	–
<b>3</b>	{Cp/Flu}–3	16(1)	19(2)	130(42)	0.13(5)	0.12(5)	0.14(6)

Ainsi, alors que **{Cp/Flu}–1** possède une constante  $k_p^0$  du même ordre de grandeur que celle des deux complexes **{SBI}**, celles de **{Cp/Flu}–2** et **3** sont plus élevées, donnant par ordre de d'activité apparente décroissante **{Cp/Flu}– 3 >> 2 > 1**.

La prise en compte des quantités de catalyseur perdues (Annexe Figure S23-S25) n'affecte pas cet ordre et permet de réévaluer à la hausse les valeurs des constantes de propagation apparente. Le gain est plus marqué pour **{Cp/Flu}-1**, car c'est pour ce catalyseur que la quantité de catalyseur perdue est la plus grande (Annexes **Figure S23**). En revanche et de façon beaucoup plus inattendue, tous les catalyseurs **{Cp/Flu}** possèdent des constantes de propagation réelles ( $k_p$ ) supérieures à celles de **{SBI}-1** et **2**, respectivement 7(2) et 4(1) L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, indiquant de ce fait une activité intrinsèque supérieure. La méthode ne permet cependant pas de révéler les causes de cette activité supérieure.

### 3.4.2 Proportions de sites actifs

D'après les différentes valeurs de  $k_p$  et  $k_p^0$  (ou  $k_p^0_{\text{corr}}$ ) retournées par les mesures et à l'instar de **{SBI}-1** et **2**, le comportement des systèmes **{Cp/Flu}** quant à la proportion d'espèces actives, n'est pas uniforme. Ainsi **{Cp/Flu}-2** possède le taux le plus bas avec  $\chi^* = 2.4(8) \%$ , tandis **{Cp/Flu}-1** comporte donne 6(2) % d'espèces actives ce qui le place au même niveau que **{SBI}-1**. Les remplacements du méthyle en position 2 du cyclopentadiène par un groupement éthyle d'une part et du pont diméthyle par un pont hybride Ph/H d'autre part, entre **{Cp/Flu}-1** et **2** respectivement, semble influencer négativement sur la formation d'espèces actives. **{Cp/Flu}-3** en revanche confirme son statut particulier avec un taux d'espèce active à 12%, ou bien 14% en tenant compte de la correction de  $k_p^0$ , de la quantité totale de catalyseur. Un gain qui se manifeste avec le changement des substituants *tert*-butyle pour les positions 2,7 de la moitié fluorényle et l'adjonction d'un pont diphényle. Ainsi, contrairement à la productivité, un classement selon  $\chi^*$  décroissant donne **{Cp/Flu}-3** >> **{Cp/Flu}-1** > **{Cp/Flu}-2**. Toutes les valeurs de  $\chi^*$  trouvées pour les systèmes **{Cp}/Flu**/MAO restent inférieure à 12 %.

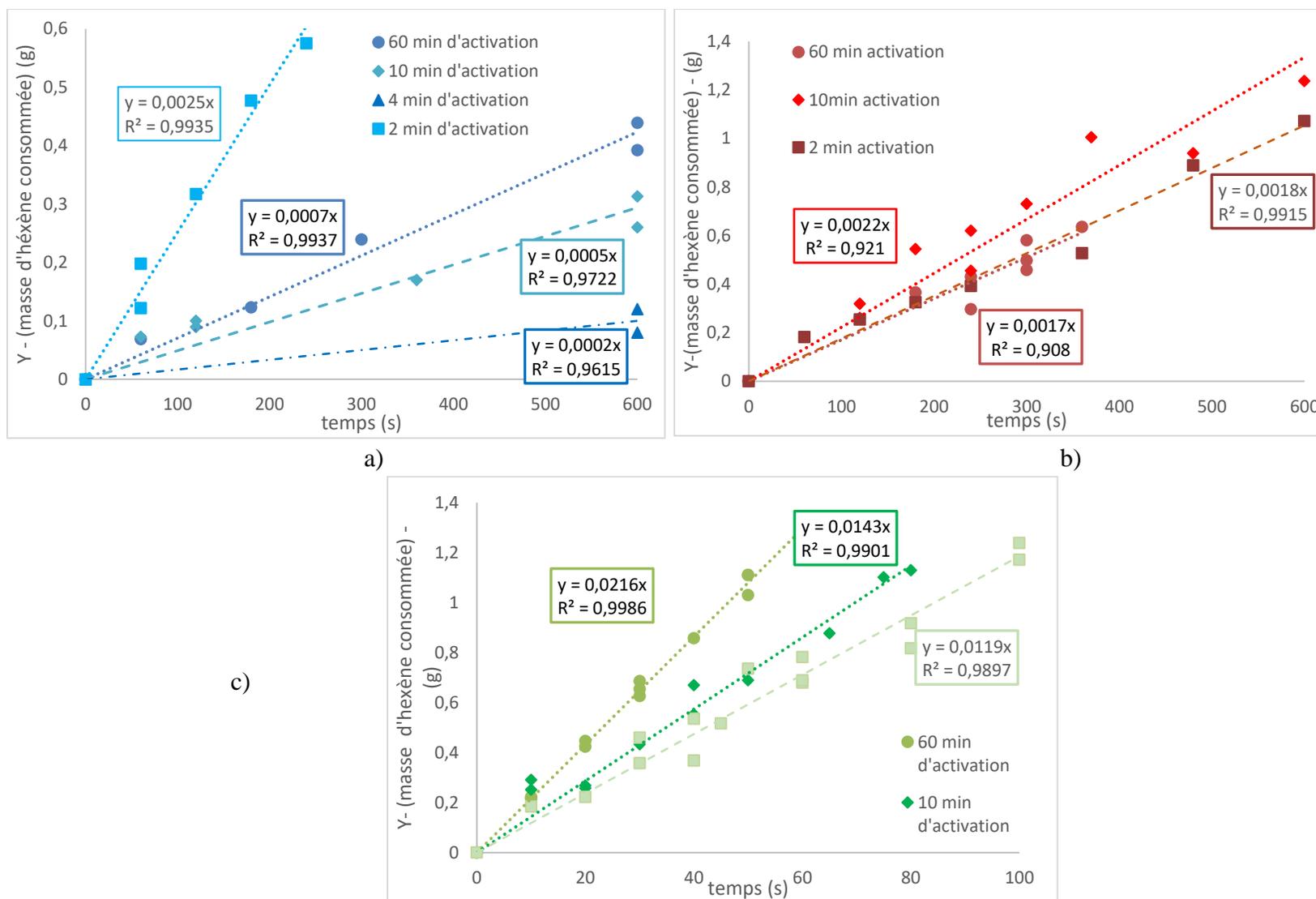
En ce sens, elles sont compatibles avec le taux entre 1 et 5% de catalyseur actif rapporté pour  $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\}\text{ZrCl}_2^{23}$  néanmoins en polymérisation de l'éthylène.

### 3.4.3 Influence de la durée de préactivation sur les constantes de propagation

De façon analogue à **{SBI}–2**, différentes durées d'activation ont été testées sur ces précatalyseurs pour observer l'influence de ce paramètre sur la productivité. D'abord sur 2 min puis sur une durée de 10 min. **{Cp/Flu}–1** a également été étudié sur une durée intermédiaire de 4 minutes. Les valeurs obtenues à 2 et 10 min n'ont pas permis de donner une conclusion cohérente sur son comportement (Annexe **Figure S14-S17**). L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude ont été rassemblés dans le **Tableau 2.4** et sur les **Figures 2.11 a) b) et c)**

**Tableau 2.4.** Données cinétiques pour différentes durées d'activation

Entrée	Cat	$t_{\text{activ}}$ (min)	$k_p^0$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$k_p$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$k_p^0 / k_p$ ( $\chi^*$ )
<b>1</b>	<b>{Cp/Flu}–1</b>	60	0.52(9)	8.2(7)	0.06(2)
<b>2</b>	"	10	0.4(1)	8(1)	0.05(2)
<b>3</b>	"	4	0.12(5)	2.8(6)	0.04(3)
<b>4</b>	"	2	1.9(4)	2.4(4)	0.8(3)
<b>5</b>	<b>{Cp/Flu}–2</b>	60	0.47(4)	52(8)	0.024(8)
<b>6</b>	"	10	1.6(2)	27(4)	0.06(2)
<b>7</b>	"	2	1.3(3)	12(2)	0.11(4)
<b>8</b>	<b>{Cp/Flu}–3</b>	60	16(1)	130(42)	0.12(5)
<b>9</b>	"	10	11(1)	216(74)	0.05(2)
<b>10</b>	"	2	8.8(8)	61(8)	0.14(3)



**Figure 2.11.** Suivi cinétique de la masse de 1-hexène consommée en fonction du temps pour différentes durée d'activation pour {Cp/Flu}-1 (a), {Cp/Flu}-2 (b) et {Cp/Flu}-3 (c).

Au regard des données du **Tableau 2.4**, il apparaît qu'indépendamment de la durée d'activation **{Cp/Flu}–3** reste le métallocène le plus productif avec une constante apparente et une constante de propagation propre toujours supérieure d'un ordre de grandeur par rapport à ses homologues. De plus, l'activité apparente augmente avec la durée d'activation. Concernant **{Cp/Flu}–2**, ce sont les conclusions inverses qui s'appliquent avec une chute progressive de l'activité apparente de 1.6(2) L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> après 10 min d'activation jusqu'à 0.47(4) L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> après 60 min d'activation (**Tableau 2.4**, entrées 7, 6 et 5).

La situation autour de **{Cp/Flu}– 1** est plus difficile à rationaliser puisque qu'il y a une reprise progressive de l'activité apparente après une chute drastique entre 2 et 4 min d'activation (**Tableau 2.4**, entrées 9 et 10). Ces résultats sont certainement la conséquence de la difficulté de suivi de ce catalyseur, spécifiquement à 4 min où seules les données des masses isolées ont été utilisées pour calculer le  $k_p^0$  (et tracer la courbe). En effet, la masse de polymère a pu être sous-estimée à cause de pertes ou d'oligomères non précipités, entraînant une valeur de  $k_p^0$  plus faible qu'elle ne l'est en réalité.

De façon générale, pour n'importe laquelle des conditions d'activation testées ici, les systèmes **{Cp/Flu}** connaissent une augmentation de leur activité propre ( $k_p$ ) avec l'augmentation de la durée d'activation. Contrairement aux valeurs à 2 et 10 min, la différence de valeur de  $k_p$  entre 10 et 60 min n'est pas significative une fois l'incertitude prise en compte.<sup>d</sup> De ce fait, l'activité maximale pour **{Cp/Flu}–3** est atteinte après 10 min d'activation tout comme pour **{Cp/Flu}–1**. La valeur élevée de  $k_p$  à 10 min (**Tableau 2.4**, entrée 9) peut provenir d'une légère variation dans les mesures de  $\bar{M}_n$ .

---

<sup>d</sup> Lors d'une discussion avec Manfred Bochmann, ce dernier nous a indiqué qu'une variation de  $\pm 2-3 k_p$  n'était en fait pas significative

Enfin, contrairement à ses homologues, **{Cp/Flu}–2** nécessite un temps d'activation plus long pour atteindre une meilleure activité puisque  $k_p$  augmente encore après  $t_{\text{activ}} = 10$  min. Cependant, aucune mesure avec un  $t_{\text{activ}}$  supérieur à 60 min n'ayant été effectuée, il n'est pas possible d'affirmer que la valeur de  $k_p = 52(8)$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> après 60 min est effectivement la valeur maximale pouvant être atteinte dans ces conditions par ce précatalyseur.

#### 3.4.4 Influence de la durée d'activation sur $\chi^*$

En parallèle de toutes ces constatations, une décroissance (dégradation) du nombre de sites actifs avec une augmentation de la durée d'activation est observée pour quasiment tous les **{Cp/Flu}**. Cette décroissance est progressive dans le cas de **{Cp/Flu}–2**, passant de 11(4)% de catalyseur actif à  $t_{\text{activ}} = 2$  min à 2.8(6)% après 60 min « d'activation ».

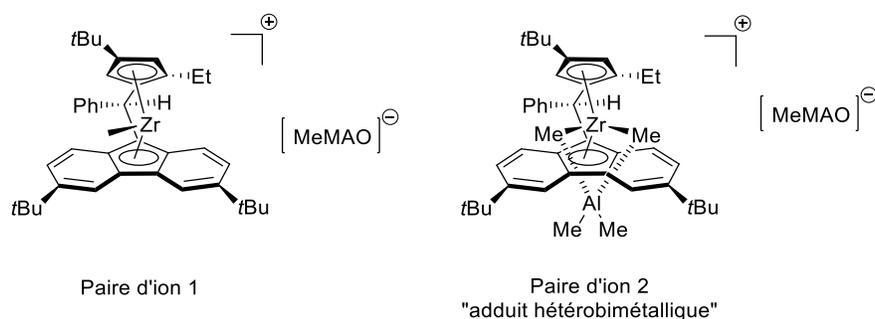
La chute progressive du nombre de site actifs pour ce catalyseur entre les différentes durées d'activation permet de rationaliser la perte d'activité apparente observée (**Tableau 2.4**, entrées 6 et 5). Cette décroissance est en revanche plus brutale dans le cas de **{Cp/Flu}–1** puisque en augmentant la durée d'activation, la quantité importante de sites actifs générée à  $t_{\text{activ}} = 2$  min chute à  $\chi^* = 4$  % pour  $t_{\text{activ}} = 4$  min (**Tableau 2.4**, entrées 3 et 4) montrant une désactivation (très) rapide des sites actifs. Il n'est cependant pas exclu qu'à  $t_{\text{activ}} = 4$  min, du fait de la valeur incertaine de  $k_p^0$  discutée plus haut, le taux  $\chi^*$ , soit en fait intermédiaire entre les taux à 2 et 10 min, respectivement 80(30) et 6(5)% (**Tableau 2.4**, entrées 4 et 2), donnant ainsi une décroissance moins brutale que celle observée. En tenant compte de ces observations, et ce tout catalyseurs confondus, on remarque la proportion importante de catalyseur engagé, actif, dans la polymérisation après 2 min d'activation (80(30)%, **Tableau 2.4**, entrée 4) pour **{Cp/Flu}–1**, sans comparaison avec les autres entrées.

La facilité de formation des sites actifs de ce catalyseur après 2 min d'activation semble donc également synonyme d'une grande sensibilité de ces derniers provoquant leur rapide dégradation ou leur altération en une espèce moins réactive. À l'inverse, l'utilisation du complexe **{Cp/Flu}-3** montre pour les différentes durées d'activation, un taux d'espèces actives quasi constant entre 12 et 14% (**Tableau 2.4**, entrées 8 et 10), indiquant une certaine robustesse des sites actifs jusqu'à inédite pour un précatalyseur {Cp/Flu}. Le taux à 10 min qui apparaît comme beaucoup plus faible en conséquence du  $k_p$  plus élevé (**Tableau 2.4**, entrée 9) fait figure de valeur singulière. Or, comme il a été discuté auparavant, en tenant compte des incertitudes, la différence sur les valeurs de  $k_p$  à 10 min et à 60 min n'est pas significative. Les constantes de propagation apparentes étant proches, la différence sur le ratio  $k_p^0/k_p$  apparaît ici comme virtuelle et purement mathématique et il semble plus logique que le taux d'espèces actives « réel » soit plus proche des 10% et donc comparable aux valeurs à 10 et 60 min.

Si les résultats obtenus ici sont bien transposables au propylène, la productivité inférieure de **{Cp/Flu}-3** par rapport à **{SBI}-1** et **-2** dans ce cas ne peut raisonnablement pas s'expliquer sur la base des paramètres cinétiques puisque avec un taux de sites actifs proche, l'activité intrinsèque de **{Cp/Flu}-3** est supérieure d'un ordre de grandeur, quel que soit  $t_{\text{activ}}$ , à **{SBI}-1** et **2**.

#### 3.4.5 Influence des adduits hétérobimétalliques sur $\chi^*$

Une étude conduite dans notre laboratoire sur l'activation des systèmes {Cp/Flu}/MAO et {SBI}/MAO a pu identifier, par spectrométrie UV/Vis, la formation de différentes espèces au cours du temps d'activation<sup>28</sup>. Ces nouvelles espèces peuvent résulter : i) d'un changement de la nature du contre-ion ou ii) de son mode de coordination au centre métallique (ISIP ou OSIP), ou bien puisque l'étude est conduite en présence de MAO, iii) de la formation d'adduits hétérobimétallique avec le TMA .



**Figure 2.12.** Représentation des différentes paires d'ions formées par durant l'activation de  $\{\text{Cp/Flu}\}-2$  par le MAO comme elles ont été suggérées par *Theurkauff et al.*<sup>28</sup>

Parmi les précatalyseurs étudiés, figure le complexe  $\{\text{Cp/Flu}\}-2$ . Quelques secondes après l'addition de MAO, on observe alors la formation de la paire d'ions 1 (OSIP) (**Figure 2.12**) de couleur verte ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 668 \text{ nm}$ ) qui évolue progressivement vers l'adduit hétérobimétallique de  $\{\text{Cp/Flu}\}-2$  (OSIP) (Pair d'ion 2, **Figure 2.12**) de couleur bleue ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 520 \text{ nm}$ ) lorsque le temps d'activation appliqué est plus important.

La formation majoritaire de la paire d'ions 1 est atteinte après de  $t_{\text{activ}} = 47 \text{ min}$  et cette dernière est alors stable pour plusieurs heures. La même étude a également montré que cet adduit, préalablement généré *ex-situ* du réacteur, n'est pas actif en polymérisation du propylène. Le temps d'activation utilisé dans l'étude de *Theurkauff et al* ( $t_{\text{activ}} = 47 \text{ min}$ ) est proche du temps d'activation utilisé ici lorsque le nombre de sites actifs est faible pour  $\{\text{Cp/Flu}\}-2$  ( $t_{\text{activ}} = 60 \text{ min}$ ). De ce fait, pour ce catalyseur, il semble que la décroissance progressive du nombre de sites actifs ainsi que de la productivité, soit due à la formation progressive de l'adduit hétérobimétallique avec l'augmentation du temps d'activation. On peut alors également supposer que ce phénomène intervient aussi pour  $\{\text{Cp/Flu}\}-1$ . À l'opposé pour  $\{\text{Cp/Flu}\}-3$ , soit la structure de ce dernier défavorise la formation des adduits hétérobimétalliques ; soit si ces adduits se forment, ils semblent ne pas affecter la proportion de sites actifs.

Comparativement pour **{SBI}-2**, cette étude a montré la formation, en moins d'une minute par suite de l'activation avec le MAO, d'une seule espèce stable pour plusieurs heures (également l'adduit hétérobimétallique avec le TMA). Ainsi le comportement cinétique similaire du catalyseur après un temps d'activation de 2 min ou 60 min est cohérent avec ce résultat.

#### 3.4.6 Influence des paramètres structuraux sur $\chi^*$

En rapprochant toutes les observations faites pour les systèmes **{Cp/Flu}**, on s'aperçoit de certaines spécificités liées la structure de ces *ansa*-métallocènes. Ainsi, la meilleure combinaison pour un bon compromis entre stabilité et quantité de sites actifs est obtenue pour **{Cp/Flu}-3** (pont diphényléméthylène et substituants en positions 2- et 7- du fragment fluorényle).

À l'inverse, la configuration de **{Cp/Flu}-1** avec un pont isopropylidène et des substituants du fluorène en positions 3- et 6-, bien qu'elle favorise fortement la formation de sites actifs dans les premières minutes de l'activation, ne permet pas de leur assurer une bonne stabilité ou favorise la formation d'adduits hétérobimétalliques avec le TMA. Le cas de **{Cp/Flu}-2** possédant une partie des caractéristiques de chacun de ses homologues (substituants en 3,6- du fluorène de **{Cp/Flu}-1** et pont diphényléméthylène de **{Cp/Flu}-3**) se place ici en cas intermédiaire avec la génération d'une quantité appréciable de sites actifs (11%) après 2 min d'activation comparable à **{Cp/Flu}-3** (14%) puis la désactivation progressive de ces derniers jusqu'à  $\chi^* = 2.4(8)\%$  après 60 min d'activation.

## 4 Conclusions

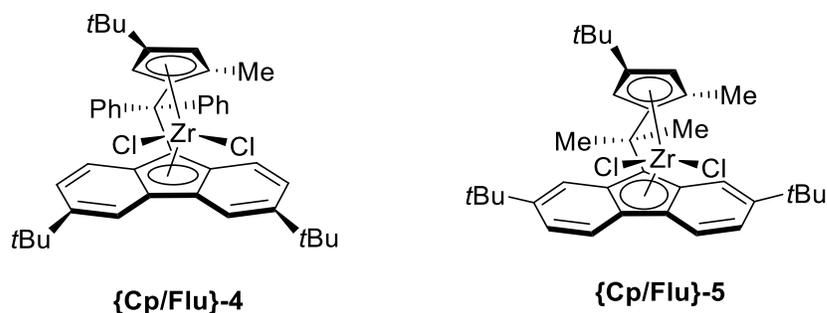
Les travaux décrits dans cette partie avaient pour objectifs d'identifier les différences pouvant expliquer la moindre productivité des systèmes **{Cp/Flu}** par rapport aux systèmes **{SBI}** grâce à des études cinétiques. Ces études ont été réalisées en utilisant le 1-hexène comme monomère modèle dont l'utilisation est simplifiée par rapport au propylène. À l'aide de techniques et d'appareillages classiques tels que la RMN  $^1\text{H}$  et la chromatographie d'exclusion stérique à température ambiante, il a été possible d'établir les principales constantes cinétiques de ces systèmes ainsi que leurs taux de sites actifs. La méthodologie bien que simple de prise en main et rapide par rapport à d'autres techniques cinétiques, a été affectée par des problèmes de reproductibilité et/ou de cohérence sur certains catalyseurs, possiblement liés à la prise d'échantillons et la perturbation concomitante du milieu.

Cependant, les mesures effectuées indiquent que malgré des valeurs de  $\chi^*$  légèrement plus faibles pour les **{Cp/Flu}** (3 à 14 %) on ne trouve pas, dans les conditions appliquées ici, de taux exceptionnellement plus élevés pour les **{SBI}** (4 à 18 %) pouvant expliquer leurs productivités supérieures en polymérisation du propylène. À noter que cette étude montre encore que seule une faible partie du catalyseur, ici rarement plus de 20%, est effectivement engagée dans le processus catalytique à chaque instant. La variation de la durée d'activation entre 2 et 60 min a permis d'identifier une désactivation progressive des sites actifs pour **{Cp/Flu}-2** tandis qu'elle est plus brutale pour **{Cp/Flu}-1**, rationalisant leurs productivités moindres en polymérisation. En rapprochant ces résultats de l'étude précédente menée par notre laboratoire, il semble que la formation d'adduits hétérobimétalliques avec le TMA soit en cause dans cette diminution du nombre de sites actifs, du moins pour **{Cp/Flu}-2**.

Au contraire, les sites actifs de **{SBI}-2** et **{Cp/Flu}-3** bénéficient d'une meilleure stabilité et se maintiennent bien au cours du temps. En outre, et de façon inattendue, les complexes **{Cp/Flu}** offrent des constantes de propagation sensiblement plus élevées que les **{SBI}** et cela, quelle que soit la durée d'activation choisie.

Finalement, si la méthode utilisée permet d'observer des comportements particuliers, tels que les désactivations prématurées de **{Cp/Flu}-1** et **{Cp/Flu}-2** et de rationaliser l'influence de certains motifs structuraux au sein d'une même famille, elle ne permet pas d'expliquer complètement les différences de productivités observées en polymérisation du propylène, notamment entre **{Cp/Flu}-3** et **{SBI}-2**. D'un autre côté, il convient de rappeler que quand bien même ces résultats sont supposés transposables au propylène, l'encombrement plus faible de ce dernier par rapport au 1-hexène peut conduire à une accélération plus importante de la propagation pour les systèmes **{SBI}** que pour les **{Cp/Flu}** leur permettant d'atteindre les productivités rapportées dans la bibliographie. De plus, les investigations cinétiques ont été conduites à 30 °C, une température inférieure à celle utilisée pour la polymérisation dans notre laboratoire ( $T_{\text{polym}} = 60$  °C). Il s'agit là d'un facteur possiblement déterminant dans l'activité et/ou la désactivation des systèmes **{Cp/Flu}** en polymérisation du propylène.

Il est possible pour de futures investigations de mettre en place des protocoles améliorés et d'étendre la gamme des catalyseurs étudiés pour affiner les observations faites ici quant à l'influence de certains motifs structuraux sur les paramètres cinétiques.



**Figure 2.13.** Structures des possibles métallocènes à observer

Par exemple, il serait intéressant de confirmer l'effet bénéfique du pont diphényléméthylène sur la stabilité des sites actifs en étudiant l'analogue avec pont diphenyle de **{Cp/Flu}-1** (voir **{Cp/Flu}-4** dans **Figure 2.13**) ou l'analogue avec pont diméthyle de **{Cp/Flu}-3** (voir **{Cp/Flu}-5** dans **Figure 2.13**), ou bien l'effet de groupements autres que *tertio*-butyles dans l'architecture des **{Cp/Flu}**. C'était d'ailleurs l'objectif initial des travaux de cette thèse ; cependant, le temps passé à tenter de reproduire certains résultats et la réfutation de notre hypothèse de départ après quelques catalyseurs testés a reporté ces recherches pour de futurs projets. Récemment, une nouvelle méthode développée par Yu *et al.*, tolérant le MAO, a été mise au point et utilise un alkenyl éther comme agent de marquage des sites actifs.<sup>29</sup> Ainsi, il serait également intéressant d'étudier les catalyseurs testés dans cette thèse, avec cette technique et comparer le taux de sites actifs obtenus.

## Références

- (1) Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1391–1434.
- (2) Bochmann, M. *Organometallics* **2010**, *29* (21), 4711–4740.
- (3) Pédeutour J.-Nl; Radhakrishnan K; Cramail, H; Deffieux A. *Polym. Int.* **2002**, *51* (10), 973–977.
- (4) Desert, X.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 50–68.
- (5) Fink, G.; Zoller, W.. *Makromol. Chem.* **1981**, *182* (11), 3265–3278.
- (6) Fink, G.; Schnell, D. *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *105* (1), 31–38.
- (7) Fink, G.; Schnell, D. *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *105* (1), 39–48.
- (8) Song, F.; Cannon, R. D.; Bochmann, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (25), 7641–7653.
- (9) Busico, V.; Cipullo, R.; Esposito, V. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20* (3), 116–121.
- (10) White, C. B.; Rosaaen, K. A.; Landis, C. R.. *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73* (2), 411–415.
- (11) Liu, Z.; Somsook, E.; White, C. B.; Rosaaen, K. A.; Landis, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (45), 11193–11207.
- (12) Ghiotto, F.; Pateraki, C.; Severn, J. R.; Friederichs, N.; Bochmann, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (25), 9040–9048.
- (13) Nelsen, D. L.; Anding, B. J.; Sawicki, J. L.; Christianson, M. D.; Arriola, D. J.; Landis, C. R. *ACS Catal.* **2016**, *6* (11), 7398–7408.
- (14) Switzer, J. M.; Travia, N. E.; Steelman, D. K.; Medvedev, G. A.; Thomson, K. T.; Delgass, W. N.; Abu-Omar, M. M.; Caruthers, J. M. *Macromolecules* **2012**, *45* (12), 4978–4988.
- (15) Switzer, J. M.; Pletcher, P. D.; Steelman, D. K.; Kim, J.; Medvedev, G. A.; Abu-Omar, M. M.; Caruthers, J. M.; Delgass, W. N. *ACS Catal.* **2018**, *8* (11), 10407–10418.
- (16) Spaleck, W.; Kueber, F.; Winter, A.; Rohrmann, J.; Bachmann, B.; Antberg, M.; Dolle, V.; Paulus, E. F. The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts. *Organometallics* **1994**, *13* (3), 954–963.
- (17) Natta, G.; Pasquon, I. The Kinetics of the Stereospecific Polymerization of  $\alpha$ -Olefins. In *Advances in Catalysis*; D.D. Eley, P. W. S. and P. B. W., Ed.; Academic Press, 1959; Vol. 11, pp 1–66.
- (18) Levenberg, K. A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares. *Q. Appl. Math.* **1944**, *2* (2), 164–168.
- (19) Marquardt, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, *11* (2), 431–441.
- (20) Song, F.; Cannon, R. D.; Bochmann, M. *Chem Commun* **2004**, No. 5, 542–543.
- (21) Guo, Y.; Zhang, Z.; Guo, W.; Khan, A.; Fu, Z.; Xu, J.; Fan, Z. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2017**, *55* (5), 867–875.

- (22) Cipullo, R.; Melone, P.; Yu, Y.; Iannone, D.; Busico, V. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (27), 12304–12311.
- (23) Ranieri, M. M.; Broyer, J.-P.; Cutillo, F.; McKenna, T. F. L.; Boisson, C. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (25), 9049–9057.
- (24) Novstrup, K. A.; Travia, N. E.; Medvedev, G. A.; Stanciu, C.; Switzer, J. M.; Thomson, K. T.; Delgass, W. N.; Abu-Omar, M. M.; Caruthers, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (2), 558–566.
- (25) Christianson, M. D.; Tan, E. H. P.; Landis, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (33), 11461–11463.
- (26) Song F; Hannant M D.; Cannon Roderick D.; Bochmann M. *Macromol. Symp.* **2004**, 213 (1), 173-186.
- (27) Song, F.; Cannon, R. D.; Lancaster, S. J.; Bochmann, M. *J. Mol. Catal. Chem.* **2004**, 218 (1), 21–28.
- (28) Theurkauff, G.; Bader, M.; Marquet, N.; Bondon, A.; Roisnel, T.; Guegan, J.-P.; Amar, A.; Boucekkine, A.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E.. *Organometallics* **2016**, 35 (2), 258–276.
- (29) Yu, Y.; Cipullo, R.; Boisson, C.. *ACS Catal.* **2019**.

---

## Chapitre 3

---

Synthèses et études de nouveaux précatalyseurs {Cp/Flu} :

Études sur les facteurs influençant le régiocontrôle en  
polymérisation isosélective du propylène

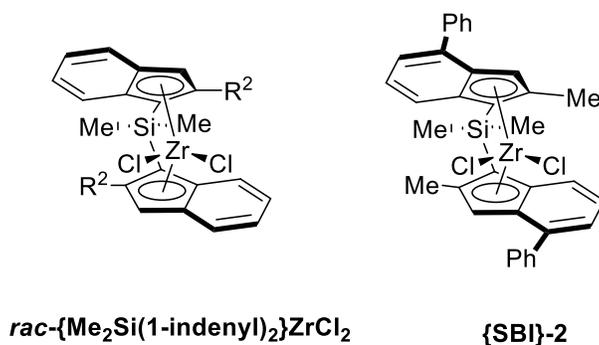
## Chapitre 3. Synthèse et études de nouveaux métallocènes {Cp/Flu}

### Études sur les facteurs influençant le régiocontrôle en polymérisation isosélective du propylène

#### 1 Introduction

##### 1.1 Contexte

Depuis l'obtention de polypropylène isotactique avec des structures {Cp/Flu} de symétrie  $C_1$ ,<sup>1,2</sup> de nombreux groupes académiques se sont attelés à la recherche de « la » structure idéale qui produirait le polypropylène avec le plus haut degré d'isotacticité et de hautes masses molaires, modulables. Cette course aux performances, a entraîné la synthèse d'une multitude de structures aux motifs variés<sup>3-7</sup> afin d'étudier l'influence de l'architecture des ligands sur le stéréocontrôle et de comprendre les mécanismes qui le gouverne. D'un autre côté, on recense peu d'études s'intéressant soit à l'impact des différents substituants d'un complexe {Cp/Flu} isosélectif sur la régiorégularité des polymères,<sup>8-11</sup> soit à l'effet que peuvent avoir les régiodéfauts sur la productivité catalytique. Le fait que les complexes {Cp/Flu} de symétrie  $C_1$  soient réputés plus régiosélectifs que les complexes {SBI} et que la proportion des régioerreurs dans les polymères est peu ou pas mesurable est certainement à l'origine de ce manque d'informations. Pourtant, les recherches menées sur des précatalyseurs {SBI} ont bien montré les effets néfastes des insertions 2,1- sur la polymérisation<sup>12-14</sup> puisque jusqu'à 90% de précatalyseur peut être piégé dans une forme dormante par suite d'une telle insertion secondaire.<sup>15-19</sup>



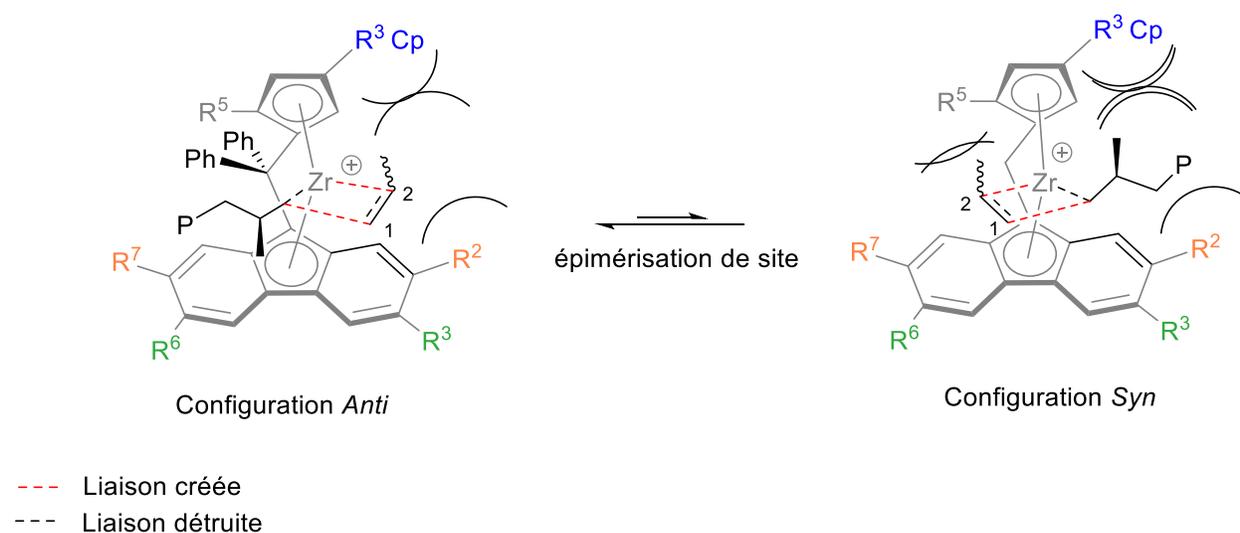
**Figure 3.1.** Structures des complexes {SBI} étudiés par Busico.<sup>18</sup>

En se basant sur ces résultats, Busico et son équipe ont d'ailleurs émis l'hypothèse que la productivité moindre de  $rac\text{-Me}_2\text{Si(1-indenyl)}_2\text{ZrCl}_2$  avec  $R^2 = \text{H}$  (**Figure 3.1**) par rapport à  $rac\text{-Me}_2\text{Si(2-Me-4-phenyl-1-indenyl)}_2\text{ZrCl}_2$  (**{SBI}-2**) avec  $R^2 = \text{Me}$  puisse être liée à la proportion de régioerreurs inférieures pour ce dernier.<sup>18</sup> En outre, une étude conduite récemment au sein de notre laboratoire a montré la réactivation substantielle de **{Cp/Flu}-1** en polymérisation homogène du propylène, à la suite de l'adjonction d'éthylène dans le milieu.<sup>20</sup> En effet, dans les polymérisations éthylène/ $\alpha$ -oléfines, ce petit monomère est connu<sup>21-23</sup> pour pouvoir s'insérer plus facilement et rapidement que l' $\alpha$ -oléfine à la suite d'une insertion secondaire de cette dernière. Ce fragment éthylénique permet d'éloigner la gêne stérique du centre métallique et ainsi de réactiver la polymérisation. L'analyse spectroscopique par RMN <sup>13</sup>C de la microstructure des copolymères issus de ces expériences de réactivation a d'ailleurs montré l'enchaînement systématique d'une unité éthylénique après une régioerreur 2,1.<sup>20</sup> Ces résultats incriminent donc tout particulièrement les insertions 2,1- dans la désactivation de ce complexe en particulier et possiblement de façon générale pour tous les {Cp/Flu} de symétrie  $C_1$ .

Ce sont ces résultats qui ont motivé les travaux décrits dans cette partie, à savoir, la compréhension des paramètres structuraux et/ou électroniques qui contrôlent ou influent la régiosélectivité au sein des complexes {Cp/Flu} isosélectifs et l'étude de l'impact de ces régiodéfauts sur la polymérisation et notamment sur la productivité catalytique.

## 1.2 Approches possibles pour limiter les régioerreurs

Les facteurs qui contrôlent la régiosélectivité en polymérisation du propylène sont essentiellement stériques pour un précatalyseur de type {Cp/Flu}.



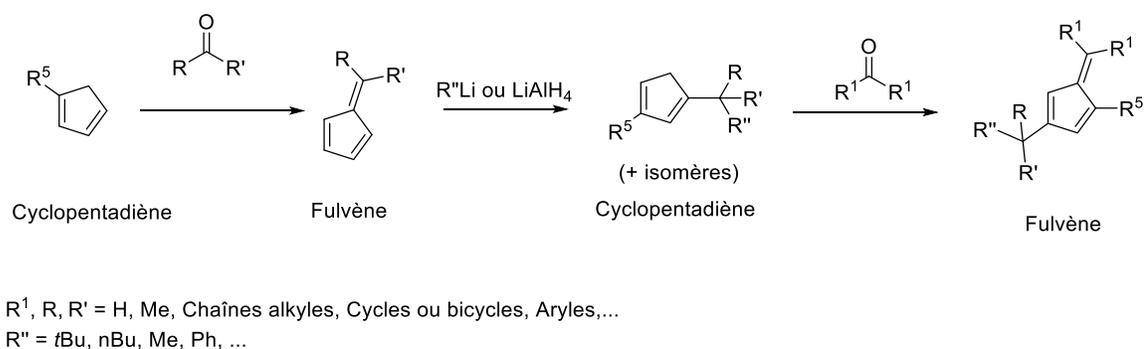
**Schéma 3.1.** Schéma simplifié de la coordination du monomère pour une insertion 2,1- (les groupements phényles de la configuration *Syn* ainsi que le contre-ion ont été omis pour plus de clarté).

Sans tenir compte de la stéréochimie, et de façon analogue aux insertions primaires (insertions 1,2-), on peut distinguer deux cas principaux pour l'insertion du monomère de façon 2,1- pour des complexes isosélectifs de symétrie  $C_1$  : (i) une insertion du côté le plus encombré où la chaîne est du côté opposé (le moins encombré) en *anti* du groupement  $R^3_{Cp}$  ou bien (ii) une insertion du côté le moins encombré avec la chaîne en position *syn* par rapport à  $R^3_{Cp}$  (**Schéma 3.1**).

Des calculs théoriques ont montré que dans le cas d'une insertion de monomère sur le côté encombré, conformation *anti* (**Schéma 3.1**), les insertions 2,1- sont fortement défavorisées par rapport aux insertions 1,2- par la répulsion stérique qui existe entre le ligand et le méthyle du monomère. En outre, ces mêmes calculs ont montré que les insertions 2,1- sont plus à même de se produire sur la face la moins encombrée du métallocène,<sup>24</sup> c'est-à-dire lorsque la chaîne est en conformation *syn* par rapport au groupement  $R^3_{Cp}$  (Schéma 1). La régioerreur peut également être accompagnée d'une stéréoerreur selon la face présentée par le monomère (méthyle orienté vers le Cp ou vers la moitié Flu).<sup>8,9</sup>

Plusieurs possibilités sont alors envisageables dans la conception structurale du catalyseur de type {Cp/Flu} pour défavoriser ces approches du monomère. Tous les nouveaux métallocènes envisagés ci-après ont été construits tels des analogues de **{Cp/Flu}-3**, identifié comme l'un des complexes {Cp/Flu} isosélectifs, les plus productifs et générant le plus de sites actifs (voir Chapitre 2) en notre possession. Chaque nouvelle structure synthétisée ne possède qu'une seule modification par rapport à ce précatalyseur de référence, ou à une structure existante ressemblante, afin de rationaliser au cas par cas, les effets induits par les modifications structurelles.

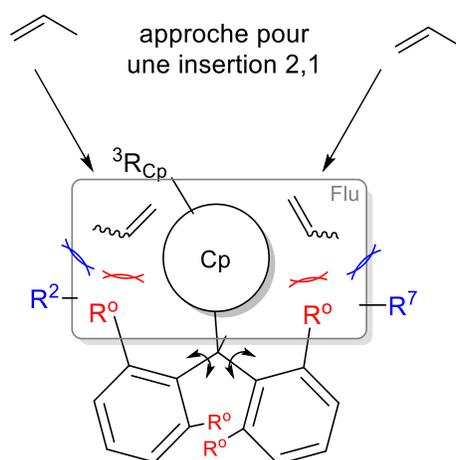
Ainsi, il est possible de réduire l'occurrence des régioerreurs en prodiguant de l'encombrement au groupement  $R^3_{Cp}$  du cyclopentadiényle (**Schéma 3.1**). Cette substitution permet, d'une part, d'accentuer le retour de la chaîne du côté le moins encombré et favoriser l'insertion du monomère en configuration *anti*, défavorisant les régioerreurs 2,1- et, d'autre part, de réduire encore la possibilité d'accès à la cavité catalytique au monomère dans cette même conformation (Schéma 1). Ce groupement étant également responsable du stéréocontrôle, il est attendu aussi des gains d'isotacticité.



**Schéma 3.2.** Méthodologie itérative pour obtenir les cyclopentadiènes substitués et leurs dérivés.

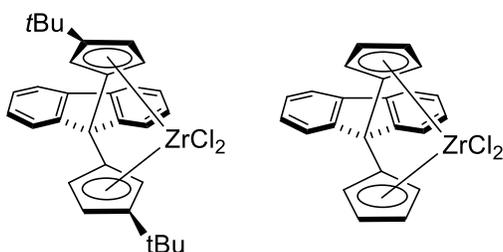
L'introduction de groupement encombré sur le cyclopentadiényle peut alors se faire par une méthodologie itérative cyclopentadiène/fulvène (**Schéma 3.2**) largement décrite dans la bibliographie.<sup>4-6,25,26</sup> A partir des composés carbonylés et des réactifs lithiés appropriés, nous avons préparés les dérivés fulvènes<sup>27,28</sup> et cyclopentadiènes correspondants (**Schéma 3.2**) permettant d'étendre le groupement  $R^3_{Cp} = \textit{tert}$ -butyle de {Cp/Flu}-**3** par une extension « branchée », en répétant une ou plusieurs fois le motif *tert*-butyle sur lui-même, une extension linéaire en remplaçant les méthyles par des chaînes butyles et une extension cyclique. Les groupements  $R^1$  sur le **Schéma 3.2** définissent la nature des substituants du pont dans le prolégand et le métallocène correspondant. Les structures envisagées dans cette partie étant des variations de {Cp/Flu}-**3**, seuls des fulvènes avec  $R^1 = \text{Ph}$  (pont diphényléméthylène) ont été synthétisés.

A ce sujet, seuls les substituants sur les positions *ortho* (les plus proches du centre métallique) de ces groupements phényles (groupement  $R^1$ , **Schéma 3.2**), semblent viables pour prodiguer une influence sur le régiocône (Figure 3.2).



**Figure 3.2.** Vue schématique du dessus d'un métallocène avec pont diphényléméthylène montrant la gêne stérique provoquée par les groupements en *ortho* des phényles du pont et celle provoquée par les groupements sur les positions 2- et 7- du fluorényle sur un monomère approchant pour une insertion 2,1- (chaîne polymère omise pour plus de clarté)

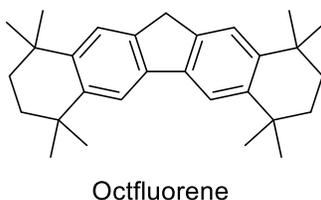
Du fait de la libre rotation des phényles, les deux positions *ortho* (**Figure 3.2**) doivent être substituées. Or l'accès à des dérivés *ortho*-disubstitués de la benzophénone, permettant de synthétiser les {Cp/Flu} avec les ponts diphényles *ortho*-disubstitués correspondants, est relativement compliqué.<sup>29</sup> Sous une autre approche, Ivchenko *et al.*<sup>30</sup> ont réussi à isoler des complexes bis-cyclopentadiényles pontés par un fragment 9,9'-fluorène (**Figure 3.4**) et dont les hydrogènes sur les positions 1'- et 8'- se sont révélés assez proches du centre métallique ( $\approx 4\text{\AA}$ ) pour potentiellement apporter une influence indirecte pendant la polymérisation.



**Figure 3.3.** Structures des complexes rapportés par Ivchenko *et al.*<sup>30</sup>

Malencontreusement, il s'agit de la seule mention faite de telles structures et aucun résultat de polymérisation n'est disponible.

De façon similaire, la synthèse d'analogues de {Cp/Flu}-3 possédant un pont 9,9'-fluorényle a été considérée. L'introduction de groupement volumineux, à l'arrière du métallocène, c'est-à-dire sur les positions 2- et 7- du fragment fluorényle ( $R^2$  et  $R^7$ ; **Schéma 3.1**) ainsi que sur le pont, est également susceptible de faire baisser l'occurrence des régioerreurs en interagissant avec le méthyle d'un monomère se présentant favorablement pour une insertion secondaire (**Figure 3.2**). Concernant l'introduction de la gêne stérique en positions 2- et 7- sur le fluorényle, la mise en place de groupements volumineux tels que les 2,4,6-(triméthyl)phényl- (mésityle) ou (diméthyl-phényl)méthyle- (cumyle) a été envisagé. Ces derniers substituants cumyles ont d'ailleurs précédemment montré un effet bénéfique sur la productivité dans le cas de structures syndioselectives.<sup>31,32</sup> De même, l'utilisation de la plateforme octaméthyl-octahydrodibenzofluorène<sup>4-6,33</sup> (**Figure 3.4**) (désignée Oct par la suite) également assez encombrée a également été considérée ici.



**Figure 3.4.** Structure de la plateforme « Oct »

Enfin, il a également été envisagé la synthèse d'un complexe {Cp/Flu} avec un pont silylé. Un angle de morsure ( $Cp_{cent}-Zr-Flu_{cent}$ ) plus grand est alors attendu qui permettrait à l'inverse de réduire le gêne stérique autour du centre métallique en cas d'insertion 2,1-. À ce propos, plusieurs groupes ont rapporté l'introduction d'un pont silylène entre les fragments cyclopentadiényle et fluorényle, avec des effets variables sur la polymérisation. Ainsi, autant pour les structures iso- et syndio-sélectives une augmentation de la productivité est généralement observée au détriment de la stéréospécificité.<sup>34-41</sup>

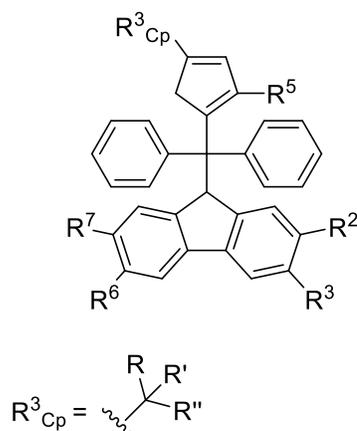
Néanmoins, les structures C<sub>1</sub> renseignées sont pour la plupart des complexes de type Indényle/Fluorène ({Ind/Flu}), dont certaines structures incorporent une moitié fluorène partiellement hydrogénée, avec un comportement potentiellement différent des complexes {Cp/Flu}. Dans un premier temps, seule la synthèse de l'analogue direct de {Cp/Flu}-3 avec un pont silylène a été envisagée.

Cette partie traite donc de la synthèse de ces nouvelles structures de métallocènes {Cp/Flu} ainsi que des résultats obtenus en polymérisation homogène du propylène. Une attention particulière a été apportée à l'étude de l'influence des nouveaux motifs de substitution sur le régiocontrôle, et les résultats sont comparés avec ceux de métallocènes précédemment synthétisés. Un des buts de cette étude est de vérifier s'il existe un lien entre la proportion de régioerreurs identifiées dans la microstructure des polymères et la productivité catalytique des complexes {Cp/Flu} associés. Si un tel lien est établi, les résultats obtenus pourraient permettre, d'une part, de rationaliser les productivités inférieures de ces précatalyseurs relativement à celle des complexes {SBI} et, d'autre part, de comprendre les paramètres structuraux et/ou électroniques qui influent sur le régiocontrôle pour permettre, à l'avenir, la synthèse de nouvelles structures {Cp/Flu} isosélectives plus productives.

## 2 Résultats et Discussions

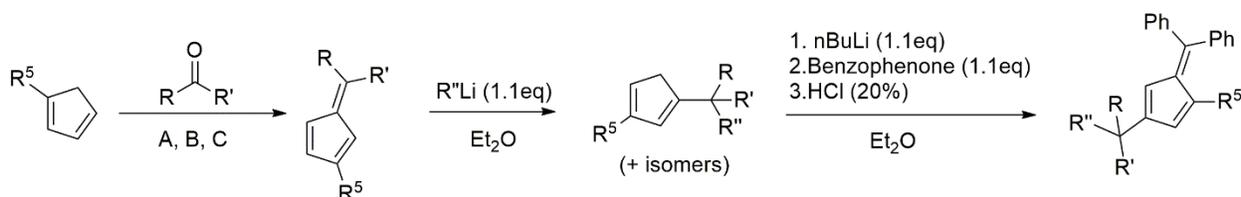
### 2.1 Synthèses des proligands

#### 2.1.1 Proligands avec pont diphenylméthylène



**Figure 3.5.** Nomenclature des groupements des proligands

La synthèse des proligands de type {Cp/Flu} relié par un pont diphenylméthylène fait intervenir le dérivé 6,6-diphénylfulvène du cyclopentadiène (Cp) d'intérêt et le fragment fluorène (Flu) approprié. Par facilité synthétique, la plupart des proligands, et donc des métallocènes, décrits dans cette partie présentent des cyclopentadiènes monosubstitués étant donné que la présence d'un groupement  $R^5$  (**Figure 3.5**) peut défavoriser fortement le couplage des parties Cp et Flu.<sup>25</sup>. Afin de conserver un lien de comparaison entre ces nouveaux complexes et **{Cp/Flu}-3**, nous avons synthétisé un métallocène analogue non méthylé (avec  $R^5 = H$ ) de ce dernier.



- Protocole A: 1) Cp (2.5 eq) / cétone (1eq) / Pyrolidine (2eq) MeOH,  $T_{amb}$ , 16h  
 Protocole B1: 1) Cp (1eq) / cétone (1eq) / nBuLi (1.1eq), THF OU Et<sub>2</sub>O,  $T_{amb}$  48h; 2) HCl 20%  
 Protocole B2: 1) Cp (1eq) / cétone (1eq) / nBuLi (1.1eq), THF OU Et<sub>2</sub>O,  $T_{amb}$  48h; 2) HCl 20%  
 Protocole C : 1) Cp (1eq) / cétone (1eq) / MeONa(3eq), sans solvant, 30°C, 3 jours

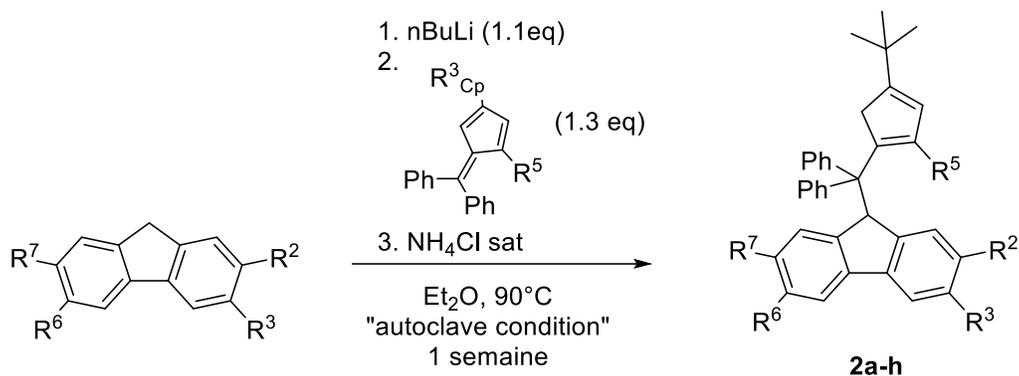
R <sup>5</sup>	R	R'	Procédure	Fulvène	R''	Cyclopentadiène	6,6'-diphenylfulvène
H	Me	Me	A	F1 (80%)	Me	Cp1 (79%)	1a (64%)
H	Me	<i>t</i> Bu	A, B1, B2,	F2 (35%)	tBu	-	-
			C		Me	Cp2 (39%)	1b (44%)
H	<i>n</i> Bu	<i>n</i> Bu	A	F3 (76%)	<i>n</i> Bu	Cp3 (34%)	1c (34%)
H	Cyclo	Cyclo	A	F4 (35%)	Me	Cp4 (35%)	1e (37%)
Me	Me	Me	A	F5 (77%)	Me	Cp5(43%)	1a-Me (43%)

**Schéma 3.3.** Voies de synthèses des fulvènes et cyclopentadiènes d'intérêt.

La méthodologie de synthèse itérative cyclopentadiène/fulvène évoquée en introduction a permis de synthétiser la plupart des cyclopentadiènes encombrés prévus (**Schéma 3.3**). Ainsi, les fulvènes **F1-F4** précédemment décrits dans la bibliographie<sup>27,42</sup> ont été obtenus avec succès en suivant le protocole A. Ce dernier s'est en revanche révélé inefficace pour la synthèse de **F2** pour laquelle seuls les réactifs de départ ont été récupérés. L'absence de réactivité de la 3,3-dimethylbutan-2-one, précurseur de **F2**, a été attribuée au fort encombrement du groupement R' = *tert*-butyle en  $\alpha$  de la liaison C=O. Ce cas de figure a été précédemment observé avec la di-*tert*-butylcétone (2,2-4,4-tetramethyl-hexan-3-one, R = R' = *tert*-butyle) pour laquelle seules des traces du fulvène ont été identifiées dans le milieu réactionnel.<sup>27</sup>

En remplaçant formellement l'un des *tert*-butyles par un méthyle, une réactivité plus élevée était toutefois attendue. L'utilisation du protocole B1, semblable à celui utilisé pour la synthèse des diphenylfulvènes (**Schéma 3.3**), également encombrés, n'a pas fonctionné. Les variations de ce protocole (B2) n'ont également pas abouti malgré les conditions poussées (THF à reflux). Finalement, seule l'utilisation du méthanolate de sodium (**Schéma 3.3** ; protocole C), une base dure, dans des conditions sans solvant, a permis d'isoler **F2** avec un rendement comparable à ceux de la bibliographie avec ce protocole.<sup>5,6</sup> L'addition respective de MeLi sur **F1-2,4-5** et de *n*BuLi

sur **F3** a permis d'isoler les cyclopentadiènes **Cp1-2,4-5** et **Cp3** correspondants (**Schéma 3.3**). Les tentatives d'addition de *t*BuLi sur **F2**, pour obtenir le (méthyle-di-*tert*-butyle)-cyclopentadiène, plus encombré que **Cp2**, à froid ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) ou à température ambiante, se sont soldées par des échecs. Ces derniers ont été attribués à la gêne stérique importante qui résulterait de l'addition d'un deuxième groupement *tert*-butyle sur le carbone électrophile du fulvène. Finalement, tous les cyclopentadiènes obtenus ont été convertis en leurs dérivés 6,6-diphénylfulvènes, pour la plupart inédits, dans des rendements comparables à la bibliographie,<sup>25,33</sup> en utilisant la route synthétique classique (**Schéma 3.3**). Les prolégands ont ensuite été synthétisés à partir de ces 6,6-diphénylfulvènes via la méthode utilisée au laboratoire<sup>25,26,33</sup> permettant d'isoler les composés attendus avec de bons rendements (**Schéma 3.4**).



Entrée	6,6'-diphénylfulvène	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Prolégand	Rendement (%)
<b>1</b>	R <sup>3</sup> <sub>Cp</sub> = <i>t</i> Bu ; R <sup>5</sup> = H 1a	<i>t</i> Bu	H	H	<i>t</i> Bu	<b>2a</b>	74
<b>2</b>	R <sup>3</sup> <sub>Cp</sub> = (Me <sub>2</sub> <i>t</i> Bu)C ; R <sup>5</sup> = H 1b	<i>t</i> Bu	H	H	<i>t</i> Bu	<b>2b</b>	68
<b>3</b>	R <sup>3</sup> <sub>Cp</sub> = ( <i>n</i> Bu) <sub>3</sub> C ; R <sup>5</sup> = H	<i>t</i> Bu	H	H	<i>t</i> Bu	<b>2c</b>	72

<b>4</b>	1c	H	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	H	<b>2d</b>	66
<b>5</b>	R <sup>3</sup> <sub>Cp</sub> = (MeCyclo) ; R <sup>5</sup> = H 1e	<i>t</i> Bu	H	H	<i>t</i> Bu	<b>2e</b>	63
<b>6</b>	1a	Oct	Oct	Oct	Oct	<b>2f</b>	78
<b>7</b>		Cumyle	H	H	Cumyle	<b>2g</b>	41
<b>8</b>		Mésityle	H	H	Mésityle	-	-
<b>9</b>	R <sup>3</sup> <sub>Cp</sub> = <i>t</i> Bu ; R <sup>5</sup> = Me 1a-Me	Mésityle	H	H	Mésityle	<b>2h</b>	48

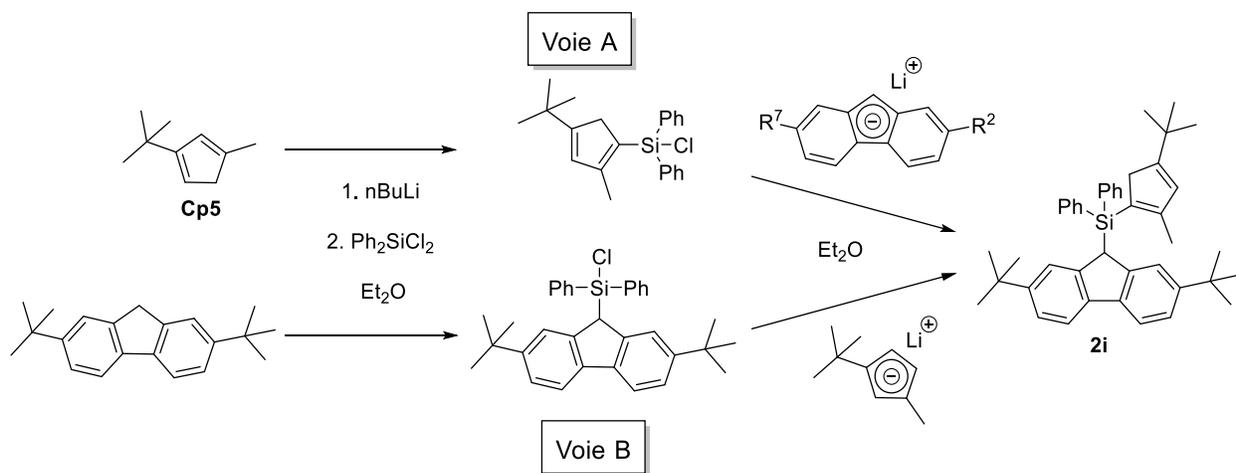
**Schéma 3.4.** Voie de synthèse des prolignands **2a-h** et rendements associés

De façon surprenante, la synthèse du prolignand analogue non méthylé de **2h** (avec R<sup>5</sup> = H) (Tableau du **Schéma 3.4**, entrée 8) a conduit à un mélange de produits dont la purification n'a pas permis d'isoler le prolignand désiré en quantité suffisante. L'optimisation de la synthèse de ce dernier n'a cependant pas été approfondie au regard des résultats de polymérisation du métallocène **3h** (issu de **2h**) (Chapitre 3, partie 3.2). Les structures de **2a-h** ont été confirmées par spectroscopie de masse et analyse élémentaire (Partie expérimentale) et des structures cristallines ont été obtenues pour les prolignands **2a-f** (Annexe **Figures S92-S96**) dont les caractéristiques sont discutées en partie 2.2. Les spectres RMN <sup>1</sup>H (Annexe **Figures S26 ,36, 45, 52, 61, 66, 70, 74**) obtenus à température ambiante (TA) révèlent des signaux très larges, traduisant d'une part les comportements fluxionnels habituels<sup>25</sup>, dus à la libre rotation des différentes parties autour du carbone quaternaire pontant, et d'autre part la présence de tautomères liés à la position des liaisons C=C dans les cyclopentadiènes. Ils sont en conséquence peu informatifs. Quant aux spectres RMN <sup>13</sup>C, les signaux diagnostiques des carbones pontant ont été observés entre 59.5 et 60.8 ppm (voir partie expérimentale), confirmant le rattachement des parties Cp et Flu. Le signal n'est pas observé dans le cas de **2h**, car probablement caché sous le signal du solvant.

Au sujet des analyses élémentaires, il est à mentionner que de légers écarts ( $> 0.4\%$ ) avec les valeurs théoriques ont été trouvés pour **2g** et cela malgré une purification par chromatographie sur colonne (un seul composé observé en CCM). La spectrométrie de masse confirme la présence majoritaire de **2g** dans le produit récupéré. Les ligands **2g** et **2h** ont dû être purifiés par chromatographie sur colonne plutôt que par précipitation/cristallisation dans le méthanol comme c'est le cas habituellement. En effet, ces deux prolégands sont, par rapport à leurs homologues, anormalement solubles dans tous les solvants organiques (alcools, acétone, alcanes, dichlorométhane, etc.). À cause de cette particularité, aucune structure cristalline n'a pu être déterminée malgré les différents solvants ou techniques (diffusion, évaporation, refroidissement ...) testés.

### 2.1.2 Prolégand avec pont diphenylsilylène

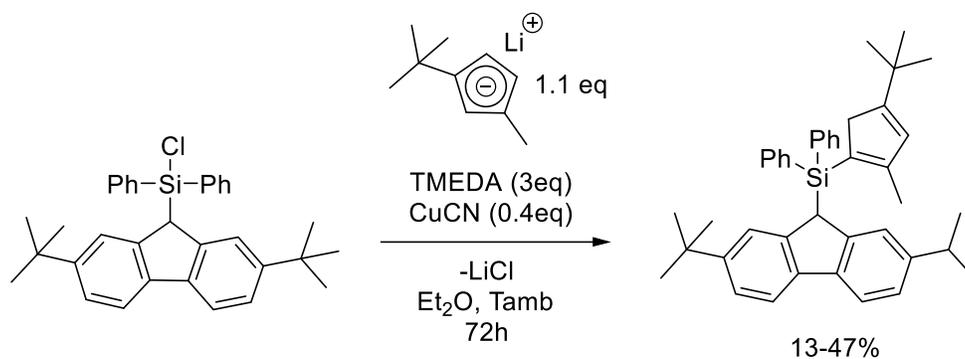
Le prolégand **2i** à pont diphenylsilylène est potentiellement accessible par deux voies de synthèse principales (**Schéma 3.5**) :



**Schéma 3.5.** Voies de synthèse possibles pour la synthèse du prolégand **2i**

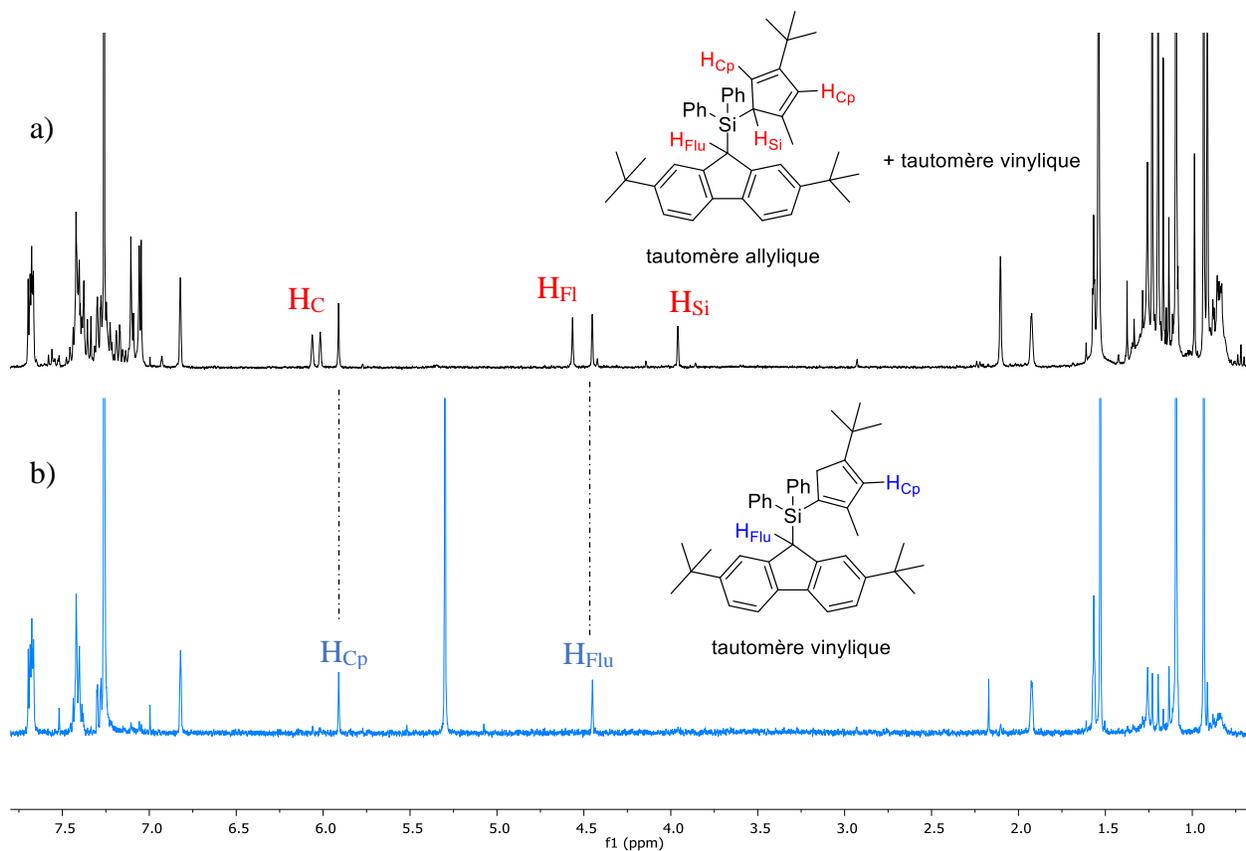
Une tentative d'obtention de **2i** par la voie A a permis d'isoler le dérivé chloro-cyclopentadiényle-silane avec un rendement modeste (35%) à partir de **Cp5** (**Schéma 3.5**) et d'un excès (5 équiv) de  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ . Cependant, les tentatives subséquentes de synthèse du proligand n'ont donné aucun résultat. D'après, Izmer *et al.*, ce fait est le résultat d'une réaction plus rapide de déprotonation du cyclopentadiénysilane par le fragment fluorényllithium,<sup>34,36</sup> dont le pKa est plus élevé (pKa = 15-18 contre 21-23 respectivement).<sup>43</sup> Afin de contourner cette réaction parasite, la voie B inversant la séquence a été privilégiée. Les seules conditions rapportées pour l'obtention de structures avec pont diphenylsilylène concernent des cyclopentadiènes non substitués. De ce fait, si le (2,7-di-*tert*-butyl)(fluorényl)chlorosilane (**Schéma 3.5**) s'obtient de façon quantitative à partir d'un équivalent de  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  et de  $\{2,7-(t\text{Bu})_2\text{Flu}\}^- \text{Li}^+$ , la synthèse du proligand **2i** comportant un cyclopentadiène disubstitué n'est au contraire pas triviale.

L'utilisation d'une quantité catalytique de CuCN, rapportée dans plusieurs protocoles de synthèse pour faciliter la formation des bisindényles,<sup>36,44-48</sup> n'a pas donné de résultats convaincants. En parallèle, l'ajout de *N,N'*-tetraméthylèndiamine (TMEDA) ou d'hexaméthylphosphotriamide (HMPA) pour augmenter la nucléophilie de l'anion n'a permis d'isoler que des quantités très faibles de **2i** (3% de rendement). Au terme d'un long processus d'optimisation, le proligand **2i** a finalement été isolé (**Schéma 3.6**) sur petite quantité (200 mg de produit départ) avec un rendement acceptable (47%) après une purification par chromatographie. Toutefois, le dimensionnement de cette synthèse à l'échelle du gramme donne des rendements sensiblement plus bas (13%), imposant la synthèse de plusieurs lots sur des quantités de substrat autour de 500 mg. Les rendements modestes sont probablement causés par l'encombrement du cyclopentadiène qui augmente son caractère basique au détriment de sa nucléophilie envers le chlorosilane.



**Schéma 3.6.** Protocole final de synthèse du proligand **2i**.

L'évaporation lente d'une solution d'éther de pétrole saturée en proligand **2i** a permis l'obtention de cristaux. Les caractéristiques structurales sont discutées en partie 2.2. L'analyse RMN des cristaux a révélé néanmoins un spectre beaucoup plus simple que le produit apparemment pur issu de la colonne, suggérant alors une possible décomposition liée à la silice (**Figure 3.6**).



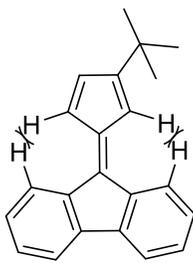
**Figure 3.6.** RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) de **2i** après purification par colonne (spectre a) en haut) et des cristaux de **2i** (spectre b), en bas)

Toutefois après 24h en solution, le spectre des cristaux est redevenu sensiblement identique à celui du produit issu de la colonne suggérant un autre phénomène que la décomposition. L'examen plus précis du spectre proton a ainsi permis d'identifier la présence de deux tautomères, liés à la position allylique ou vinylique de la double liaison du cyclopentadiène par rapport au silicium (**Figure 3.6**). Cette identification a notamment pu être établie grâce au signal fortement déblindé d'un proton aliphatique à 3.8 ppm (**Figure 3.6**, spectre a) avec couplage  $^2J_{\text{Si-H}} = 7$  Hz correspondant au proton en alpha du silicium, et corroborée par l'apparition de deux signaux entre 6.00 et 6.50 ppm pour les protons de la moitié cyclopentadiène correspondante.

Dans les conditions appliquées ici, seule la forme tautomère vinylique cristallise puis se redistribue entre les deux formes (50:50) une fois en solution. L'équilibre est alors déplacé, de façon contraire par rapport à ce qui est rapporté,<sup>36</sup> vers la formation de l'isomère allylique.

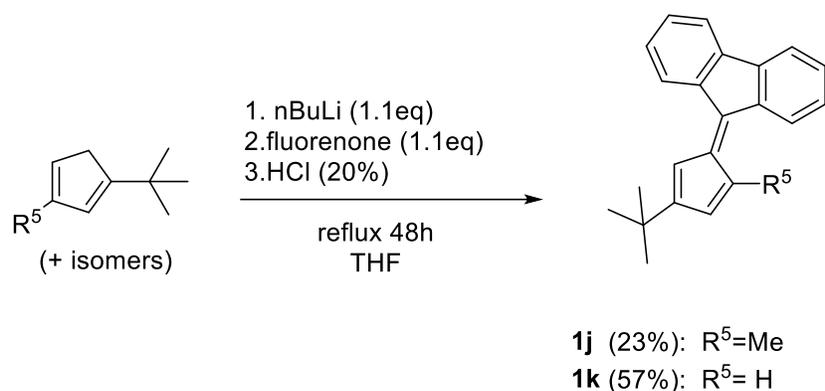
### 2.1.3 Proligands avec pont carboné 9,9'-fluorénylène

Les synthèses des proligands bis-cyclopentadiènes avec pont fluorène rapportées par Ivchenko<sup>30</sup> ne passent pas par la voie des fulvènes. Ce choix a été justifié par une potentielle gêne, entre les hydrogènes en positions 1- et 8- du fluorène et ceux du cyclopentadiène, pouvant empêcher la formation des 6,6-(9,9'-fluorényl)-fulvènes correspondants (**Figure 3.7**).

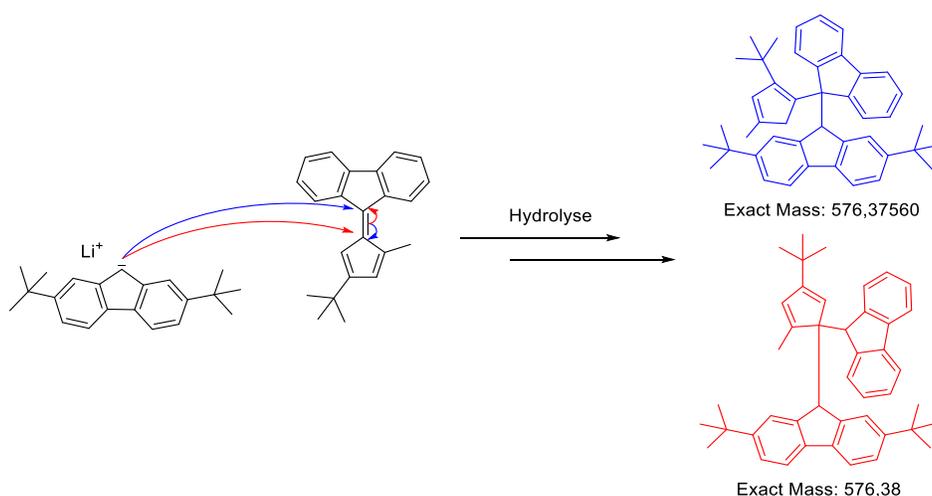


**Figure 3.7.** Illustration de la gêne stérique sur les 6,6-(9,9'-fluorényl)-fulvènes

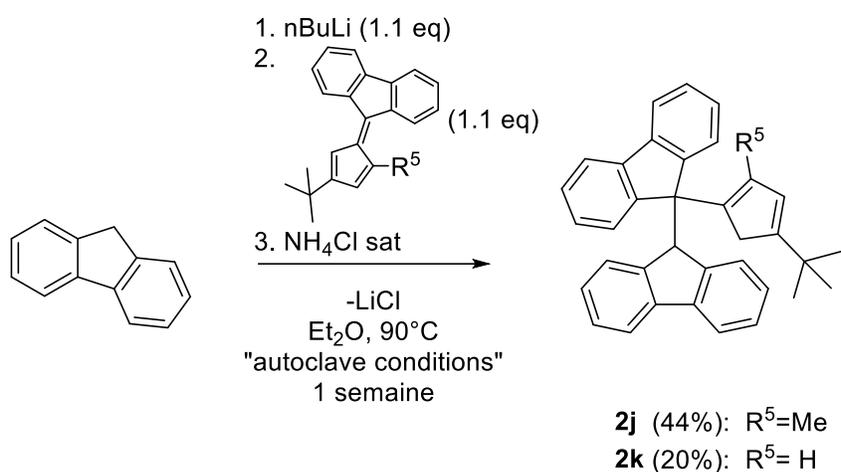
Des difficultés de synthèse étaient donc attendues ; ainsi, les tentatives d'obtention de ces fulvènes selon le protocole analogue à la formation des 6,6'-diphenylfulvènes, c'est-à-dire dans Et<sub>2</sub>O à température ambiante ou à reflux, n'ont pas fonctionné. En revanche, le remplacement du Et<sub>2</sub>O par le THF a permis d'isoler les fulvènes **1j** et **1k** désirés avec cependant des rendements modérés (**Schéma 3.7**). Une tentative d'amélioration du rendement avec l'ajout de 1,3-diméthylimidazolidin-2-one,<sup>49,50</sup> rapportée pour la synthèse de fulvènes encombrés, donne des rendements tout à fait similaires, et n'a donc pas été retenue par la suite. Du fait de la consistance de ces composés (solide très visqueux/ consistance goudronneuse), la distillation a été mise de côté au profit d'une purification par chromatographie sur silice.


**Schéma 3.7.** Synthèse des 6,6-fluorenylfulvènes

De façon très surprenante, la synthèse du composé **1k** avec R<sup>5</sup>= H est moins efficace que celle de **1j** avec R<sup>5</sup>= Me, un phénomène sans doute lié aux propriétés électroniques plus que stériques de ce composé. La tentative de synthèse du prolégand issu de **1k** et de la plateforme 2,7-di-(*tert*-butyl)-fluorène par la méthode usuelle a permis de récupérer un solide après purification par colonne (ici également la solubilité accrue du prolégand empêche une cristallisation). L'analyse par spectrométrie de masse confirme l'obtention majoritaire d'un composé de formule brute C<sub>44</sub>H<sub>48</sub> pouvant correspondre au prolégand attendu FluC(5-Me-3-*t*Bu)(2,7-(*t*Bu)<sub>2</sub>-Flu). À l'opposé de ce résultat, l'analyse élémentaire indique un écart significatif aux valeurs théoriques attendues indiquant soit une pureté faible soit que le composé attendu n'est pas majoritaire.


**Schéma 3.8.** Schéma simplifié des deux possibilités d'attaque de l'anion fluorényle sur le fulvène **1j**

Par la suite, les différents essais infructueux d'obtention du précatalyseur au zirconium issu de ce prolégand nous ont conduits à considérer que le composé isolé est possiblement un isomère lié à l'attaque de l'anion fluorényl sur **1j** (Schéma 3.8) produisant deux structures très différentes et de même masse exacte. Il est possible que la présence du pont fluorène combinée aux substituants volumineux du second fragment fluorène soit à l'origine de l'obtention de la structure rouge au détriment de la structure bleue (Schéma 3.8). En l'absence d'une structure cristalline pouvant confirmer définitivement l'obtention de l'une ou l'autre des deux structures, nous sommes partis du principe que le composé isolé n'était pas le prolégand FluC(5-Me-3-*t*Bu)(2,7-(*t*Bu)<sub>2</sub>-Flu) attendu.

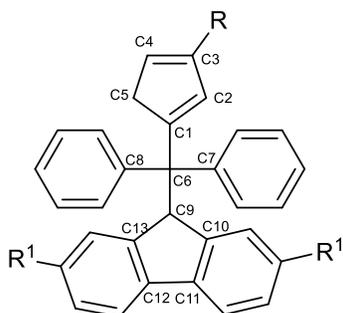


**Schéma 3.9.** Synthèses des prolégands avec pont fluorène.

De nouvelles tentatives de couplages entre **1j** ou **1k** avec le fluorène non substitué ont été conduites, à la suite desquelles les prolégands **2j** et **2k** ont été obtenus avec un rendement modéré (**2j**, 44%) voire faible (**2k** 20%). Les analyses de spectrométrie de masse et analyses élémentaires effectuées ainsi que les structures à l'état solide (partie expérimentale) ont permis de confirmer l'obtention des composés attendus. On notera que l'addition du fluorényle se fait ici sélectivement sur le carbone du fluorène dans les fulvènes **1j** et **1k**. Les caractéristiques structurales de **2j** et **2k** sont discutées en partie 2.1.4.

## 2.1.4 Caractéristiques structurales des proligands à l'état solide

Des cristaux ont été obtenus pour quasiment tous les proligands synthétisés, sauf cas particuliers déjà évoqués, permettant d'élucider leurs structures à l'état solide et de comparer certaines de leurs caractéristiques structurales (structures ORTEP disponibles en Annexe : Figures **S95-S99**). La nomenclature utilisée ici est indiquée sur la **Figure 3.8** et les angles importants sont répertoriés dans le **Tableau 3.1**.



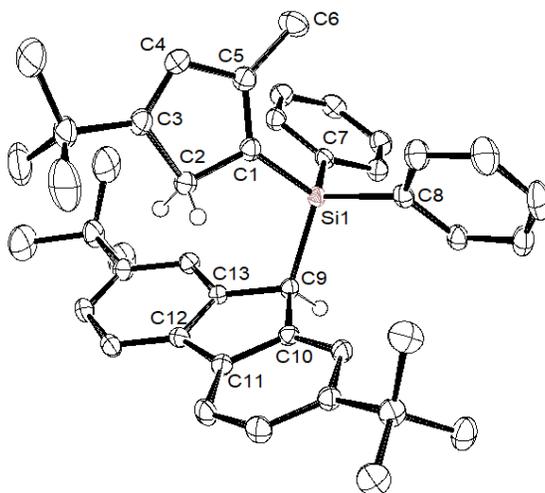
**Figure 3.8.** Nomenclature simplifiée des proligands utilisée pour la comparaison des caractéristiques structurales des proligands.

La plupart de ces structures sont préorganisées « en sandwich » de façons similaires à leurs conformations finales dans les métallocènes. Les angles de liaisons autour du carbone pontant sont pour la plupart plus faibles que pour un tétraèdre parfait, mais en accord avec ceux trouvés sur des structures similaires.<sup>25,26,33</sup> Ils résultent des fortes contraintes stériques qui s'exercent sur le carbone pontant.

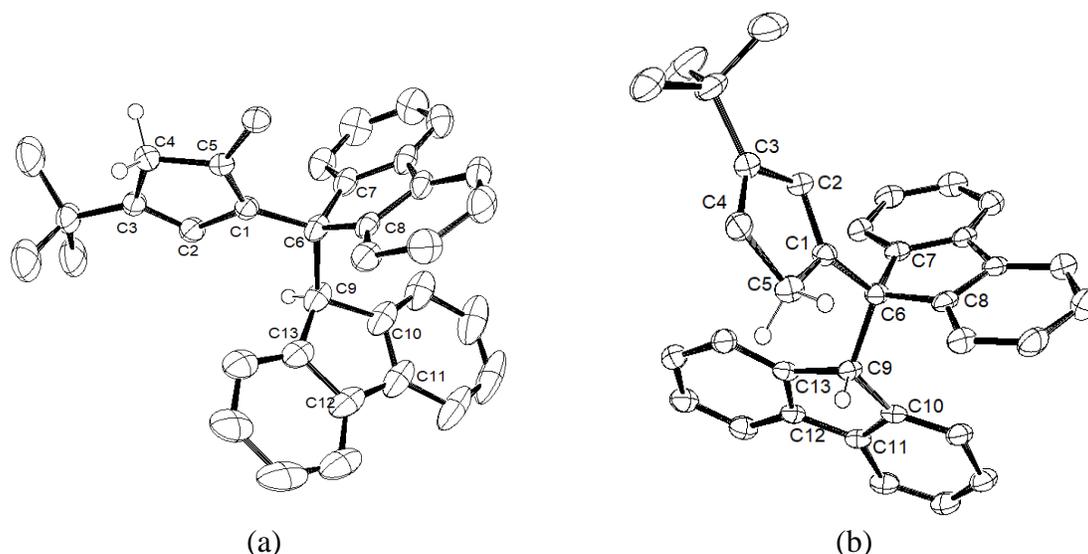
**Tableau 3.1.** Angles sélectionnés sur les structures cristallines des prolégands **2a-c,e-k**

Prolégand	Angle (°)	Angle (°)
	C(8)-C(6)-C(7)	C(1)-C(6)-C(9)
<b>2a</b>	103.83(9)	105.51(9)
<b>2b</b>	102.17(12)	106.05(12)
<b>2c</b>	104.53(17)	106.90(18)
<b>2e</b>	103.28(12)	105.81(12)
<b>2f</b>	105.45(10)	105.72(10)
<b>2i</b>	109.46(6) <sup>a</sup>	109.92(6) <sup>b</sup>
<b>2j</b>	101.40(3)	110.30(3)
<b>2k</b>	101.30(2)	109.40(2)

<sup>a</sup> angle C(8)-Si-C(7), <sup>b</sup> angle C(1)-Si-C(9)



**Figure 3.9.** Structure cristalline du prolégand **2i**. (les atomes d'hydrogène sauf ceux des cycles à 5 carbones sont omis pour plus de clarté ; ellipsoïdes dessinés pour un niveau de probabilité de 50%)



**Figure 3.10.** Structures cristallines (ORTEP) des proligand **2j** (gauche (a)) et **2k** (droite (b)), (les atomes d'hydrogène sauf ceux des cycles à 5 carbones sont omis pour plus de clarté ; ellipsoïdes dessinés pour un niveau de probabilité de 50%)

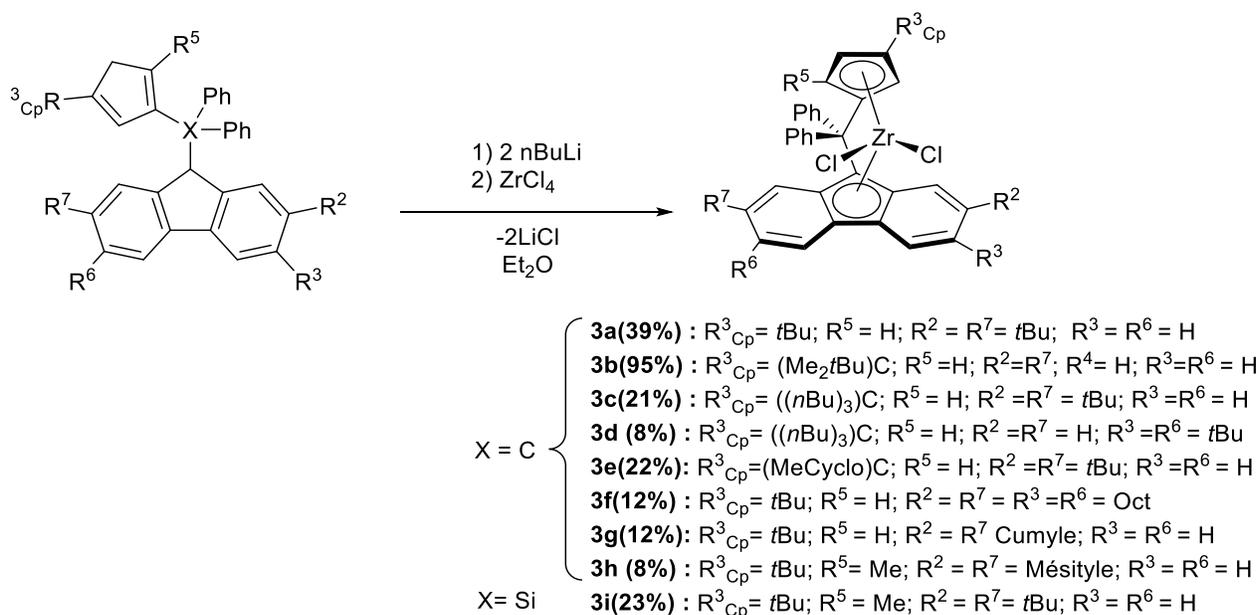
Dans le cas du proligand **2i** (**Figure 3.9**), cette contrainte est diminuée par l'ajout de l'atome de silicium, plus volumineux, permettant de retrouver des angles proches de  $109^\circ$ . Toujours pour le proligand **2i**, on observe un basculement du cyclopentadiène qui se place de façon verticale au fluorène, une rotation sans doute permise par l'angle C(1)–Si–C(9) plus grand que pour ses analogues carbonés donnant plus d'espace entre les parties Cp et Flu.

Les structures des composés **2j-k** adoptent, elles aussi, des conformations singulières (**Figure 3.10**, (a) et (b)) sans préorganisation, sans doute dues à la contrainte du fluorène pontant et aux potentielles interactions de ce dernier avec le second fragment fluorène. On observe également une diminution de l'angle C(8)–C(6)–C(7) par rapport aux proligands avec pont diphenylméthylène. Cette diminution, liée au rattachement (rapprochement) des deux cycles phényles, induit une augmentation de l'angle C(1)–C(6)–C(9) (effet Thorpe-Ingold) d'environ  $5^\circ$  par rapport aux structures avec pont diphenyle.

## 2.2 Synthèse et caractérisation des complexes zirconocènes

## 2.2.1 Synthèses et purifications

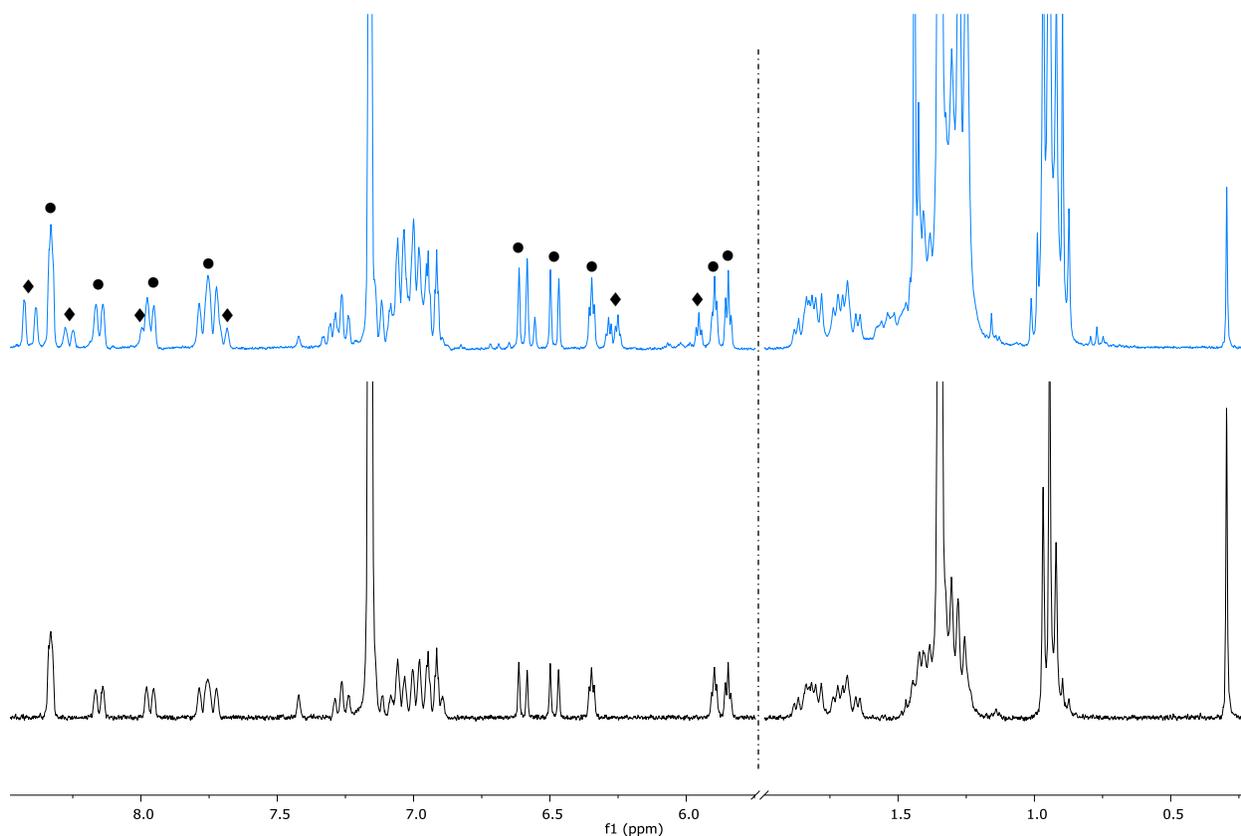
Les complexes zirconocènes ont été synthétisés par métathèse de sels entre  $ZrCl_4$  et les dianions des proligands, obtenus in situ après réaction avec  $nBuLi$  (**Schéma 3.10**). Les complexes ont été ensuite purifiés par cristallisation ou précipitation généralement depuis l'heptane ou un mélange heptane/dichlorométhane. Les complexes **3a-c** ont été obtenus facilement dans des rendements comparables à ceux de la bibliographie.<sup>5,6,25,33</sup> Des cristaux ont été obtenus pour **3b** et **3c** malgré la présence des bras butyles induisant un désordre dans la structure.



**Schéma 3.10.** Voie de synthèse et rendements des métallocènes

De façon analogue, le composé **3d** cristallise très aisément dans l'heptane indiquant une bonne pureté, mais le spectre RMN de ces cristaux a révélé de façon inattendue la présence d'au moins une autre espèce de nature proche (**Figure 3.11**, signaux  $\blacklozenge$ ) et dont les signaux en RMN  $^1H$  sont très semblables à ceux attendus pour le métallocène.

En parallèle, le filtrat de cette première cristallisation a donné un second lot de cristaux dont l'analyse RMN montre la présence d'une seule espèce, pure, identifiée cette fois-ci comme le métallocène attendu (**3d**) en accord avec la structure cristalline obtenue en parallèle, cependant avec un rendement faible (8%). En comparant les spectres RMN du premier lot de cristaux, c.-à-d. du mélange inconnu, et celui du métallocène pur on constate bien la présence des signaux de ce dernier (signaux (●) sur le spectre bleu en Figure 11), et donc du métallocène lui-même, dans le mélange inconnu.



**Figure 3.11.** Agrandissement des zones aromatiques et aliphatiques des spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) du premier lot de cristaux issu de la synthèse de **3d** (spectre bleu, haut) et des cristaux du composé **3d** pur (spectre noir, bas) ; \* signal du solvant RMN, ● signaux du métallocène désiré.

Les deux espèces étant très proches du point de vue de la RMN on peut alors interpréter ces signaux par la présence d'isomères or la structure de (**3d**) ne possédant aucun carbone chiral, la présence de diastéréoisomères est peu probable, à moins d'une altération de la structure du précatalyseur. Cependant, les analyses de spectrométrie de masse sur le métallocène et le mélange (Annexe : **Figure S106** et **S107**) donnent des spectres quasi-identiques. Les massifs isotopiques associés au complexe, indiquent dans les deux spectres la présence du même composé à base de zirconium, de même formule brute. On n'observe pas de composé supplémentaire dans le mélange impur, écartant l'hypothèse d'une dégradation. Les investigations n'ont cependant pas été poussées plus loin pour ce phénomène et seuls les cristaux du métallocène pur ont été utilisés en polymérisation.

L'obtention du métallocène **3i** s'est révélée conditionnée par la méthode de purification du proligand **2i**. De ce fait, lorsque ce dernier était obtenu par précipitation et lavages, et malgré un spectre RMN  $^1\text{H}$  suggérant une bonne pureté, il n'a jamais été possible d'obtenir le métallocène correspondant. Ainsi, seule une purification par chromatographie sur colonne du proligand **2i** a permis d'isoler le complexe correspondant par la suite. Les tentatives de cristallisation du complexe **3i** dans le toluène, le diéthyléther ou l'heptane<sup>34,41</sup> utilisés pour ce type de complexe ont toutes échoué. Ces tentatives comprennent : cristallisation à froid dans l'éther, l'heptane, le toluène ou un mélange toluène/heptane (1:1), à température ambiante dans l'heptane ou dans des mélanges biphasiques dichlorométhane/heptane (1:3) ou toluène/heptane (1:1) ou encore par diffusion de vapeurs d'heptane dans une solution saturée de toluène.

L'analysé par RMN des produits bruts issus des réactions de métallation pour les composés **3e-h** montre la présence des signaux des métallocènes attendus, mais également des impuretés non identifiées en quantité significative.

En conséquence, l'obtention de ces précatalyseurs, avec une qualité suffisante pour la polymérisation, a nécessité de nombreux cycles de recristallisation ou reprecipitations dont l'efficacité a été diminuée par une solubilité quasi équivalente entre les métallocènes et les impuretés présentes. Ces itérations de purifications sont responsables des faibles rendements finaux (**Schéma 3.10**).

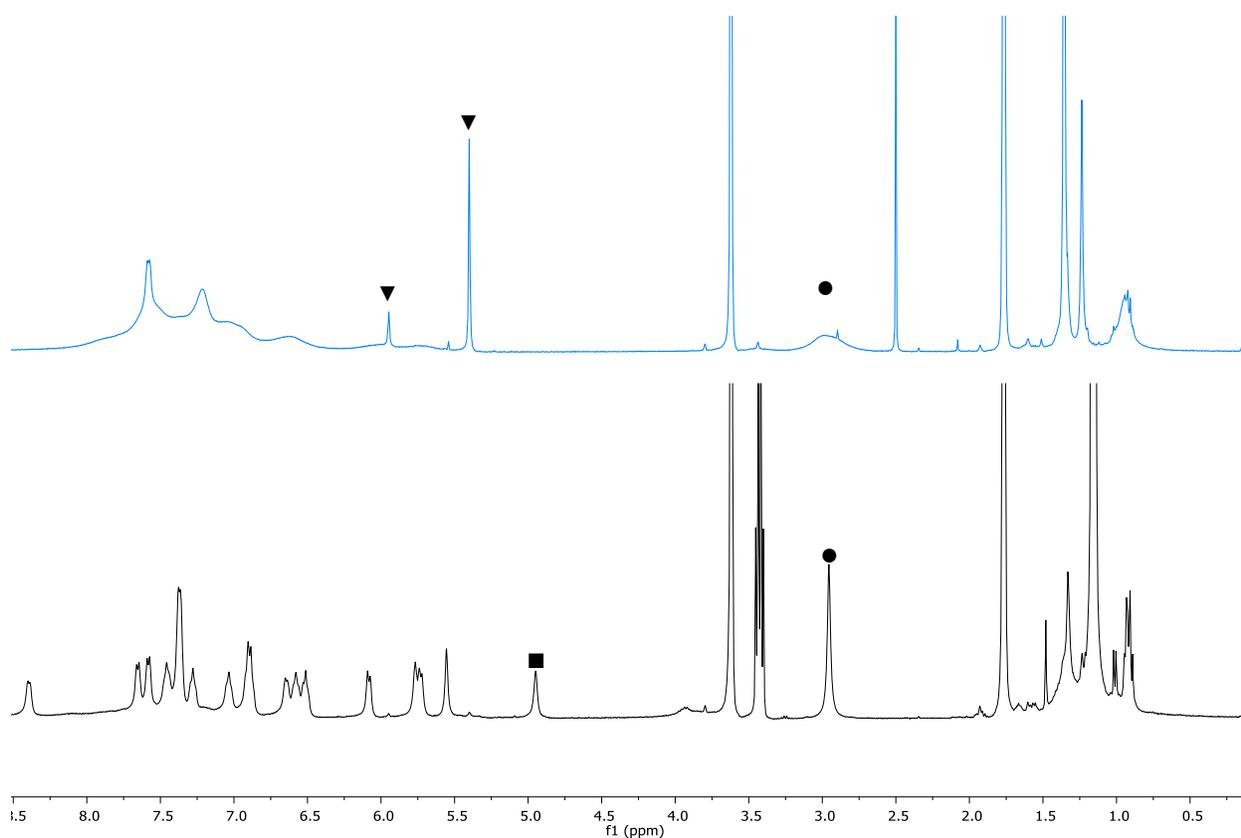
La présence importante d'espèces non identifiées dans le produit brut de la métallation est rationalisable pour le métallocène **3f** compte tenu de l'analyse élémentaire du proligand correspondant (**2f**), indiquant une pureté moins élevée que ses homologues. En revanche, pour les structures **3f** et **3i**, les proligands étant considérés comme purs au regard de l'analyse élémentaire, les difficultés de synthèse rencontrées sont plus difficilement rationalisables. À noter que les proligands précurseurs ont été séchés pendant plusieurs heures sous-vide poussé ( $10^{-2}$  Torr) à 80 °C et déprotonés avec du *n*BuLi fraîchement dosé, écartant l'hypothèse d'une déprotonation incomplète. L'utilisation de *sec*-BuLi dans le toluène n'a pas amélioré les rendements, mais a au contraire conduit à la dégradation des proligands.

Les structures de tous les complexes isolés (recristallisés ou précipités) ont été étudiées en solution par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . D'après les données recueillies, les complexes **3a-i**, en solution dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ou le benzène ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), existent tous sous la forme d'espèces de symétrie  $\text{C}_1$ . Les déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}$  et plus particulièrement celui du carbone du fluorène au pied du pont C(9) (**Figure 3.14** p.159) permet d'évaluer l'haptacité des ligands fluorényles, dans les métallocènes, en solution. Pour les métallocènes **3a-e** et **3g**, les déplacements de ce carbone tombent dans une gamme restreinte (entre 77.4 et 78.0 ppm) tandis qu'il apparaît plus bas pour **3f** (74.5 ppm) et qu'à l'inverse, le déplacement pour **3h** apparaît plus déblindé (80.8 ppm).

Les déplacements chimiques observés suggèrent une préférence de la partie fluorényle pour une haptacité réduite ( $\eta^5$  vers  $\eta^3$ ).<sup>25,51,52</sup> Toutes les formules brutes des complexes ont également été confirmées par spectrométrie de masse en utilisant la technique iASAP (inert-Atmospheric Solid Analysis Probe<sup>53</sup>) (partie expérimentale).

Malgré de nombreuses tentatives, les complexes de zirconium issus des proligands **2j** et **2k** n'ont pas pu être isolés en utilisant les conditions standards exposées sur le **Schéma 3.10**. Même les conditions optimisées rapportées<sup>30</sup> pour les synthèses de  $\{\text{FluC}(t\text{Bu-Cp})_2\}\text{ZrCl}_2$  et  $\{\text{FluC}(\text{Cp})_2\}\text{ZrCl}_2$  (voir structures de ces complexes en **Figure 3.4**) appliquées au proligand **2k** n'ont pas permis d'obtenir le complexe désiré.

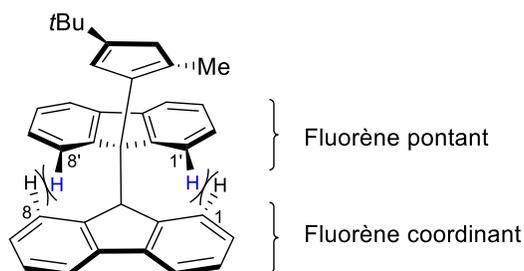
Afin de déterminer l'origine de ces difficultés de synthèse, des analyses RMN <sup>1</sup>H ont été entreprises sur le produit brut issu de la réaction de déprotonation entre **2j** et plusieurs équivalents (2.1 eq) de *n*BuLi (fraichement titré) à température ambiante. La réaction a été conduite dans l'éther diéthylique puis un échantillon a été prélevé, évaporé et analysé dans le THF deutéré. Le spectre proton du supposé dianion (spectre noir (bas), **Figure 3.12**) issu de la réaction entre *n*BuLi et **2j** montre des signaux beaucoup plus définis par rapport au proligand (spectre bleu, Figure 12), notamment dans la partie aromatique. On observe la disparition des signaux intenses ( $\blacktriangledown$ ) à 5.36 et 5.91 ppm et l'affinement du signal ( $\bullet$ ) correspondant aux protons aliphatiques du cyclopentadiène ( $-\text{CH}_2-$ ). Le signal ( $\blacksquare$ ) à 4.91 ppm possède un déplacement chimique typique pour le proton acide (*9H*) du fluorène. En imposant une intégration de deux protons au signal ( $\bullet$ ), on retrouve entre 17 et 18 protons pour la partie aromatique/éthylénique (8.5-5.0ppm), les intégrations étant affectées par un signal sous-jacent très large dans la ligne de base.



**Figure 3. 12.** Spectres RMN H (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C) du proligand **2j** (en haut, spectre bleu), et de la réaction *n*BuLi (2.1eq)/**2j** après 48 h (spectre noir, en bas).

Cependant une intégration de 17 protons pour la partie aromatique et deux protons pour le cyclopentadiène signifie que le fluorène est bien déprotoné mais pas le cyclopentadiène ce qui est surprenant sachant que le  $pK_a$  d'un fluorène ( $pK_a = 21-23$ )<sup>43</sup> est généralement bien supérieur à celui d'un cyclopentadiène ( $pK_a \approx 15-18$ ).<sup>43</sup> De façon plus raisonnable, on peut considérer que le fluorène et le cyclopentadiène ne sont pas déprotonés malgré le changement de profil du spectre. Une tentative de déprotonation à plus haute température (50 °C) a été conduite pour un résultat similaire. D'un autre côté, la réaction entre **2j** et PhCH<sub>2</sub>K, bien plus basique, dans le THF n'a pas permis de débloquent cette barrière synthétique.

La reproduction de ces conditions directement en tube RMN montre un très grand nombre de signaux, suggérant la dégradation du produit de départ. D'autre part, des résultats préliminaires sur la réaction en tube RMN entre **2k** et *sec*-BuLi dans le THF à basse température ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) montre un spectre moins bien défini avec toutefois une possible diminution conjointe du signal des protons du cyclopentadiène et du proton acide du fluorène, suggérant une déprotonation effective. Cependant, des investigations supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette observation.

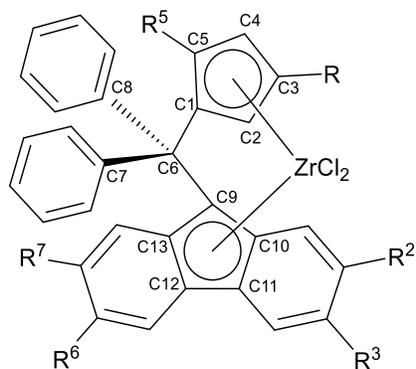


**Figure 3.13.** Illustration de la potentielle gêne stérique dans la conformation « sandwich » de **2j**.

Une possible gêne stérique dans la formation du complexe n'est pas à écarter. En effet, les hydrogènes  $\text{H}^1$  et  $\text{H}^8$  (**Figure 3.13**) ne sont pas présents dans les complexes bis(cyclopentadiényle)s rapportés par Ivchenko et pourraient être amenés à interagir défavorablement avec les hydrogènes  $\text{H}^{1'}$  et  $\text{H}^{8'}$  du fluorène pontant dans l'un des états de transition menant à la déprotonation ou à la métallation. Des calculs théoriques pourraient valider ou infirmer cette hypothèse. D'ailleurs, la structure particulière (« tordue ») à l'état solide des prolégands **2j** et **2k** pourrait être une conséquence de la répulsion entre ces hydrogènes.

### 2.2.2 Caractéristiques structurales

La cristallisation de plusieurs métallocènes a permis d'élucider leurs structures à l'état solide. La plupart des distances et angles d'intérêt sont reportés dans le **Tableau 3.2** par rapport à la nomenclature exposée en **Figure 3.14**. Les structures ORTEP des métallocènes sont disponibles en Annexe (**Figure S100-S105**)


**Figure 3.14.** Nomenclature pour les structures cristallines des métallocènes

**Tableau 3.2.** Distance de liaisons(Å) et angles (°) importants dans les métallocènes **3b-d,f,h** et **i**.

	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>	<b>3e</b>	<b>3g</b>	<b>3h</b>
<b>Zr-C(1)</b>	2.4450(17)	2.4391(14)	2.451(4)	2.443(8)	2.440(5)	2.442(6)
<b>Zr-C(2)</b>	2.4745(18)	2.4720(15)	2.484(4)	2.489(8)	2.459(5)	2.468(6)
<b>Zr-C(3)</b>	2.6079(18)	2.6431(15)	2.645(4)	2.594(8)	2.582(5)	2.587(6)
<b>Zr-C(4)</b>	2.5284(18)	2.5706(15)	2.558(4)	2.514(8)	2.554(6)	2.525(6)
<b>Zr-C(5)</b>	2.4384(18)	2.4408(15)	2.433(4)	2.429(8)	2.463(5)	2.459(6)
<b>Zr-Cp<sub>cent</sub></b>	2.242	2.204	2.209	2.18	2.19	2.181
<b>Zr-C(9)</b>	2.4108(18)	2.4229(15)	2.445(4)	2.403(8)	2.407(5)	2.420(6)
<b>Zr-C(10)</b>	2.5128(18)	2.5020(15)	2.510(4)	2.500(8)	2.505(5)	2.488(6)
<b>Zr-C(11)</b>	2.6740(18)	2.6621(15)	2.683(4)	2.686(8)	2.681(5)	2.695(6)
<b>Zr-C(12)</b>	2.6633(18)	2.6732(15)	2.707(4)	2.670(8)	2.688(5)	2.660(6)
<b>Zr-C(13)</b>	2.5083(18)	2.5263(15)	2.552(4)	2.514(8)	2.524(4)	2.563(6)
<b>Zr-Flu<sub>cent</sub></b>	2.188	2.24	2.272	2.245	2.25	2.256
<b>Cp<sub>cent</sub>-Zr-Flu<sub>cent</sub></b>	118.15	117.80	116.85	117.93	118.45	118.61
<b>C(1)-C(6)-C(9)</b>	99.13(14)	98.73(11)	99.20(3)	99.10(6)	99.20(6)	100.10(5)
<b>C(7)-C(6)-C(8)</b>	104.33(14)	104.82(12)	105.60(3)	104.30(7)	104.50(4)	101.10(5)

La plupart des distances et angles rapportés ici sont en accord avec les structures déjà discutées dans la bibliographie.<sup>4-6,25,26,33,54-58</sup> Les longueurs des liaisons Zr-C, toutes inférieures à 2.80 Å,<sup>51,52,59,60</sup> témoignent d'un mode de coordination  $\eta^5$  pour les fragments cyclopentadiényles et fluorényles avec une déviation vers un mode  $\eta^3$  pour ce dernier indiqué par les différences de longueurs des liaisons entre le zirconium et les carbones du fragment C5 (environ 0.2–0.3 Å entre la liaison la plus longue et la plus courte). À noter que pour la partie cyclopentadiényle, la distance entre le carbone C(3) portant le groupement  $R^3_{Cp}$  et le zirconium est plus élevée par rapport à la longueur de liaison moyenne avec les autres carbones du cycle. L'effet est croissant avec le volume du  $R^3_{Cp}$  ( $tBu < Me_2tBu < (Me)Cyclohexyl < (nBu)_3C$ ) et donc maximal dans le cas de **3d** et **3c**. Il est dû aux répulsions électrostatiques entre le groupe  $R^3_{Cp}$  et l'atome de chlore sous-jacent. La diminution de l'angle C(1)-C(6)-C(9) (environ 6-7°) par rapport aux prolégands correspondants est conséquente à la coordination du zirconium et également en accord avec les données de la bibliographie. L'angle C(7)-C(6)-C(8) légèrement plus fermé sur **3h** (environ 3°) est causé par la répulsion entre les phényles du pont et les groupements mésityles. On observe en conséquence une augmentation faible, car très certainement modérée par la coordination au zirconium, de C(1)-C(6)-C(9) de 1°.

Finalement, les structures rapportées dans cette étude possèdent des caractéristiques à l'état solide très proches des complexes *ansa*-métallocènes {Cp/Flu} déjà obtenues. Au vu des nouveaux groupements introduits cependant, des comportements différents sont attendus en polymérisation homogène du propylène.

### 3 Polymérisation du propylène en conditions homogènes

Les précatalyseurs métallocènes purs **3a-i** ont été testés en polymérisation homogène du propylène en combinaison avec du MAO (30% w.t), dans les conditions standards de notre laboratoire ( $P_{\text{réacteur}} = 5$  bars de propylène maintenue constante par rétrorégulation, toluène, concentration  $[\text{Zr}] = 10.0\mu\text{M}$ ,  $\text{MAO/Zr} = 5,000$ ,  $T_{\text{polym}} = 60$  °C). Chacune des polymérisations a été répétée au moins deux fois pour s'assurer de la bonne reproductibilité des productivités et des propriétés des polymères. Les résultats d'importance de ces polymérisations sont rassemblés dans le **Tableau 3.3**. La polymérisation de {Cp/Flu}-**3** a dû être conduite à une concentration inférieure ( $5.0\mu\text{M}$ ) à cause d'une grande exothermie à  $10.0\mu\text{M}$ , influant négativement sur les propriétés des polymères obtenus.

#### 3.1 Influence de la nature de la substitution du Cp

Plusieurs tendances se dégagent de ces résultats. Premièrement, la substitution croissante du groupement  $\text{R}^3_{\text{Cp}}$  entraîne une chute de la productivité. Ainsi, par rapport à **3a** ( $\text{R}^3_{\text{Cp}} = \text{tert-butyle}$ ), l'introduction de  $\text{R}^3_{\text{Cp}} = (\text{Me}_2t\text{Bu})\text{C}$  sur **3b** divise la productivité par 5, tandis qu'elle est quasiment nulle pour **3d** et **3c**. Le cas de ces deux derniers complexes reste néanmoins intrigant, car l'encombrement du groupement  $(n\text{Bu})_3\text{C}$  est légèrement moins important<sup>61</sup> face au groupement  $(\text{Me}_2t\text{Bu})\text{C}$ - de **3b**.<sup>5</sup> Ainsi, la contrainte stérique du groupement  $(n\text{Bu})_3\text{C}$  ne peut pas expliquer à elle seule une telle absence de réactivité et des études complémentaires ont été conduites (partie 3.4).

---

<sup>5</sup> selon l'angle de Tolman, des phosphines correspondantes  $\text{PMe}_2(t\text{Bu})$  et  $\text{P}(n\text{Bu})_3$

**Tableau 3. 3.** Sommaire des données de polymérisation pour les précatalyseurs **3a-3i**

Entrée	Cat	T <sub>Pol</sub> (T <sub>pol max</sub> )	Productivité <sup>a</sup> (kg <sup>PP</sup> .mol.h <sup>-1</sup> )	T <sub>fus</sub> <sup>c</sup> (°C)	T <sub>cris</sub> <sup>c</sup> (°C)	$\overline{M}_n^d$ (× 10 <sup>3</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sub>d</sub>	[m] <sup>4</sup> <sub>e</sub> (%)	Insertion 1,2- <sup>e</sup> (% mol)	Insertion 2,1- <sup>e</sup> (% mol)	Insertion 1,3- <sup>e</sup> (% mol)	Term. nbu <sup>e</sup> (% mol)
<b>1</b>	{Cp/Flu}- 3	60(68)	50 700 <sup>b</sup>	131.1	93.6	50.8	2.5	82.1	99.8	< 0.02	0.1	0.1
<b>2</b>	3a	60(66)	35 500	135.8	102.6	11.4	2.1	86.5	99.3	< 0.1	0.3	0.2
<b>3</b>	3b	60(65)	5 300	141.1	106.2	15.4	2.1	88.6	99.2	0.2	0.4	0.3
<b>4</b>	3c	60(65)	241	137.1	106.2	-	-	-	-	-	-	-
<b>5</b>	3d	60(64)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>6</b>		60(76)	33 600	132.9	100.3	13.7	2.1	81.6	99.3	< 0.02	0.3	0.04
<b>7</b>	3e	60(67)	16 700 <sup>c</sup>	139.8	104.5	21.7	2.1	86.2	99.5	<<0.1	0.3	≈ 0.1
<b>8</b>	3f	60(66)	13 300	148.4	112.6	17.6	2.3	91.7	99.6	< 0.02	0.1	< 0.1
<b>9</b>	3g	60(66)	12 700	136.1	102.3	21.0	2.3	82.9	99.4	0.1	0.3	0.1
<b>10</b>	3h	60(68)	17 200	-	-	24.9	2.1	54.0	99.7	<0.02	0.1	<0.02
<b>11</b>		60(64)	1870	131.7	119.8	13.4	2.2	31.9	99.6	< 0.02	< 0.01	< 0.02
<b>12</b>	3i	100(102)	640	-	-	3.4 <sup>d</sup>	1.4	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> [Zr]<sub>0</sub> = 10.0 μM, [Al]/[Zr] = 5 000 ; <sup>b</sup>[Zr] = 5.0 μM, [Al]/[Zr] = 10 000 ; <sup>c</sup> [Zr] = 5.0 μM, [Al]/[Zr] = 5 000; <sup>c</sup> déterminé par DSC ; <sup>d</sup> déterminé par CPG/CES, <sup>e</sup> déterminé par <sup>13</sup>C RMN

En lien avec cette faible productivité, le peu de matière récupérée pour ces catalyseurs n'a pas permis de déterminer les caractéristiques structurales, les masses molaires ainsi que les propriétés thermiques (sauf pour **3c**) des polymères produits par la suite. Le catalyseur **3e** portant  $R^3_{Cp} = (Me)Cyclohexyle$  conserve une productivité similaire à **3a** dans les mêmes conditions ( $10\mu M$ ) (**Tableau 3.3**, entrées 2 et 6), ce qui n'est pas surprenant compte tenu de l'encombrement très similaire avec un *tert*-butyle.

On constate également que sur **3a** la perte du méthyle ( $R^5$ ) par rapport à **{Cp/Flu}-3** entraîne également une chute, conséquente, de productivité (comparer entrées 1 et 2, **Tableau 3.3**). En relation avec ce fait, toutes les nouvelles structures avec pont diphénylméthylène et  $R^5 = H$  produisent des polymères de plus basses masses molaires par rapport à **{Cp/Flu}-3**. L'effet n'est pas surprenant puisque  $R^5$ , de façon analogue au méthyle présent sur le cycle à cinq carbones de certains bis(indenyle),<sup>62</sup> permet de réduire le nombre de  $\beta$ -H éliminations<sup>8</sup> et donc de produire des chaînes plus longues. L'utilisation de groupement  $R^3_{Cp}$  plus encombré (**3b** et **3e**) permet tout de même d'obtenir des masses plus élevées qu'avec **3a** selon la tendance **3a** < **3e** ( $10\mu M$ ) < **3b** < **3e** ( $5\mu M$ ). L'augmentation plus faible des masses molaires avec **3e** dans les conditions à  $10\mu M$  par rapport à  $5\mu M$  est liée à une exothermie importante (sup. à  $10^\circ C$ ) favorisant les  $\beta$ -H éliminations. Lorsque la quantité de catalyseur a été réduite de  $10\mu M$  à  $5\mu M$  pour contrôler l'exothermie, la productivité a été divisée par 2. Enfin, la polydispersité, invariante, à  $PDI = 2.1$  pour **3a**, **3b** et **3e**, reste cohérente avec un comportement « site unique » (« single-site ») de ces catalyseurs. L'augmentation observée pour **{Cp/Flu}-3** ( $PDI = 2.5$ ) est probablement liée à l'utilisation d'une quantité plus importante de MAO ( $[Al/Zr] = 10\ 000$ ), et donc de TMA, favorisant les réactions de transfert à l'aluminium.

Concernant l'isosélectivité, comme attendu, l'augmentation du volume de  $R^3_{Cp}$  augmente la stéréosélectivité des catalyseurs. Ainsi, l'isotacticité des polymères produits avec **3b** ( $[m]^4 = 88.6\%$ ) est légèrement plus importante que celle des polymères issus de **3a** ( $[m]^4 = 86.5\%$ ), de même que les températures de fusion et de cristallisation. L'isotacticité des polymères issus **3a** est comparable à celle obtenue en utilisant **3e**, dans les conditions à 5  $\mu\text{M}$ , ( $[m]^4 = 86.2\%$ ). Cependant, du fait des plus hautes masses molaires observées dans ces conditions,  $T_{\text{fus}}$  et  $T_{\text{crist}}$  sont également plus élevées (comparer entrées 2 et 7, **Tableau 3.3**). À l'inverse, du fait de l'importante exothermie, et contrairement à la productivité, l'isotacticité des polymères produit avec **3e** à 10  $\mu\text{M}$  est bien inférieure ( $[m]^4 = 81.6\%$ ) à celle des polymères de **3a** entraînant une chute des températures de fusion et de cristallisation ( $T_{\text{fus}} = 132.9^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{crist}} = 100.3^\circ\text{C}$ ).

Au final, la stéréosélectivité et les propriétés thermiques, plus modestes, des polymères issus de {Cp/Flu}-**3** sont dues à la grande productivité de ce catalyseur entraînant une inhomogénéité locale du milieu (points chauds), où la polymérisation n'est pas contrôlée.

### 3.2 Influence de la substitution du fluorène

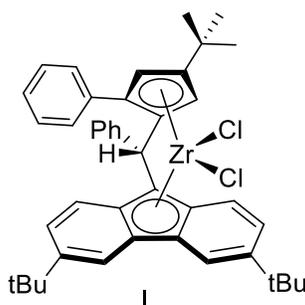
L'introduction de la plateforme Oct (**3f**) ou des groupements cumyles (**3g**) entraîne également une baisse de la productivité, mais impacte positivement les masses molaires par rapport à **3a** (**Tableau 3.3**, comparer l'entrée 2 avec les entrées 8 et 9). Cette caractéristique combinée au gain important d'isotacticité pour **3f** explique la température de fusion particulièrement élevée pour les polymères engendrés par ce catalyseur et illustre encore une fois l'impact positif de l'introduction de la plateforme Oct dans une structure {Cp/Flu} pour le stéréocontrôle. Les polydispersités observées pour ces catalyseurs sont légèrement plus élevées que précédemment ( $\text{PDI} = 2.3$ ), mais reste cohérentes avec le comportement site-unique (« single-site ») attendu de ces précatalyseurs.

D'un autre côté, la productivité ainsi que les masses molaires des polymères obtenus avec **3h** sont quasiment divisées par deux par rapport à **{Cp/Flu}-3**. Cet effet est ainsi directement imputable aux groupements mésityles, très volumineux, qui probablement ralentissent l'approche et l'insertion de monomère et donc la croissance des chaînes. De façon plus inattendue, le PP produit par ce catalyseur possède une isotacticité remarquablement basse ( $[m]^4 = 54.0\%$ ). L'analyse de la microstructure montre une augmentation de l'apparition de stéréoerreurs qui sont absentes des polymères produits par **{Cp/Flu}-3** (Tableau 3.4). On constate d'ailleurs l'augmentation des pentades *mmmr* et *mmrr*, indiquant une occurrence plus fréquente d'une stéréoerreur isolée. L'augmentation de la proportion de stéréoerreurs avec l'encombrement du métallocène est un indice, suggérant qu'un mécanisme « alternant » est à l'œuvre durant la polymérisation<sup>5</sup> (voir Chapitre 1). En effet, dans le cas d'un stéréocontrôle via un mécanisme avec épimérisation de site uniquement, les groupements mésityles étant introduits des deux côtés du métallocène, ces derniers sont toujours énantiomorphes et le retour de la chaîne devrait toujours être facilité vers le site le moins encombré (moins stéréosélectifs) et l'insertion du monomère devrait donc toujours se faire sur le site le plus stéréosélectif (côté encombré). On ne devrait alors pas observer de changement prononcé de la stéréosélectivité.

**Tableau 3. 4.** Distributions expérimentales des pentades déterminées par <sup>13</sup>C RMN pour **{Cp/Flu}-3**, **3h** et **I** à 60°C.

Pentad	<i>mmmm</i> (%)	<i>mmmr</i> (%)	<i>mmrr</i> (%)	<i>mrrr</i> (%)	<i>rmmr</i> (%)	<i>mrrm</i> (%)	<i>rmrr</i> + <i>mrmm</i> (%)	<i>mrmm</i> (%)	<i>rrrr</i> (%)	Ref
<b>{Cp/Flu}-3</b>	82.1	7.2	7.2	0.0	0.0	3.6	0.0	0.0	0.0	Cette étude
<b>3h</b>	54.0	14.5	14.4	1.8	1.6	7.6	3.5	1.4	1.2	Cette étude
<b>I</b>	48.5	15.2	15.8	2.6	1.7	8.1	4.6	1.9	1.6	<sup>33</sup>
	53.8	13.5	14.5	2.2	1.6	7.5	4.0	1.6	1.3	Cette étude

Avec un mécanisme alternant, les deux sites de coordination sont utilisés. Pour garder la stéréosélectivité, lorsque le monomère approche du côté le moins stéréosélectif (le moins encombré), le groupement du *tert*-butyle du cyclopentadiène doit alors prévaloir sur le groupement en place sur le fluorène, ici le mésityle,<sup>4</sup> dans l'orientation de la chaîne. Au contraire, du fait de sa taille, ce dernier entre en compétition avec le *tert*-butyle favorisant ainsi les stéréoerreurs. Le groupement *tert*-butyle conserve tout de même une influence puisque le catalyseur donne majoritairement des séquences isotactiques (*mmmm* = 54%). Un comportement similaire a été constaté précédemment dans notre laboratoire<sup>33</sup> avec la structure **I** (**Figure 3.15**).



**Figure 3.15.** Structure du métallocène **I**

La baisse de stéréosélectivité n'avait pas été rationalisée de façon certaine à l'époque de la publication, notre équipe évoquant la possible participation du groupement Ph, en position 5 du cyclopentadiényle dans la coordination du zirconium ou bien des réarrangements haptotropiques endo-cyclique sur le fragment fluorényle. Du fait de la distance des groupements mésityles par rapport au centre métallique, ces hypothèses semblent improbables pour **3h**. Quelques années plus tard cependant, des études théoriques ont confirmé l'occurrence d'un mécanisme alternant<sup>24</sup> pour **I**. Le comportement similaire de **3h** et **I** ainsi que la distribution des pentades, quasi-identique entre ces deux catalyseurs (**Tableau 3.4**), tendent à confirmer la présence d'un mécanisme alternant pour **3h** lors de la polymérisation.

Le taux élevé de stéréorretours est également responsable de l'absence de température de fusion pour le polypropylène issu de ce précatalyseur. Un autre catalyseur  $C_1$  portant des groupements mésityles a été synthétisé et utilisé pour la polymérisation du propylène.<sup>32</sup> Cependant, l'absence de données sur la microstructure ne permet pas de conclure sur la généralité d'un tel mécanisme avec l'utilisation des groupements mésityles.

### 3.3 Influence du pont silylène

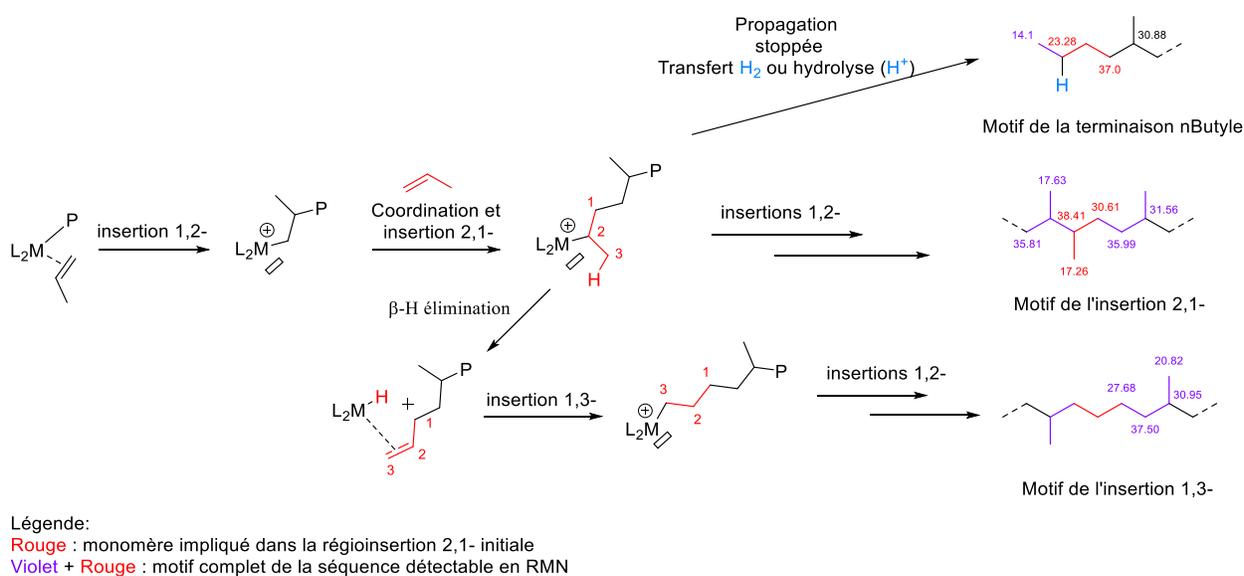
Le remplacement du pont carbone par un pont silylène entraîne une chute drastique de productivité, mais aussi de stéréosélectivité (**Tableau 3.3**, entrée 1 et 11) passant d'un polypropylène hautement isotactique à quasiment atactique. Une perte de stéréosélectivité similaire est rapportée pour  $\{Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2\}$ <sup>34</sup> et attribuée à l'angle de morsure  $Cp_{cent}-Si-Flu_{cent}$ , plus important que pour les dérivés avec pont carbonés. L'ouverture de la cavité catalytique provoque alors possiblement la perte de stéréosélectivité par un éloignement des substituants stéréodirecteurs du fluorène et du cyclopentadiène, du centre métallique. De façon analogue, même en l'absence d'une structure à l'état solide pour **3i**, des caractéristiques structurales similaires sont certainement à l'œuvre pour expliquer la perte de stéréosélectivité. Afin d'améliorer la productivité, une tentative de polymérisation a été conduite à 100 °C, mais cela a résulté en une perte quasi totale d'activité, traduisant une désactivation, voire une dégradation, importante du catalyseur à cette température. La matière récupérée sur ces tentatives (polymère visqueux) a été analysée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) et s'est révélée alors être un mélange d'oligomères. L'introduction du silicium semble donc favoriser les réactions de  $\beta$ -H éliminations ou de transfert par rapport à un catalyseur avec pont diphénylméthylène à la même température.

Ainsi, les changements structuraux et électroniques provoqués par l'introduction de l'atome de silicium induisent des effets néfastes sur la stabilité thermique du catalyseur et l'isotacticité des polymères produit. En addition à la faible robustesse thermique de ce catalyseur, il est également possible que la présence de l'atome de silicium ait un impact négatif sur la formation et la réactivité de/des espèce(s) catalytique(s).

### 3.4 Influence de la structure des métallocènes sur la régiosélectivité

Afin d'augmenter la quantité de données sur les régioerreurs à notre disposition, plusieurs précatalyseurs, disponibles au laboratoire, ont été utilisés (**Figure 3.16**) pour analyser les régioerreurs dans les polypropylènes obtenus. Les résultats de ces polymérisations sont rassemblés dans le **Tableau 3.5**. Ces précatalyseurs ayant déjà été étudiés par le passé<sup>33</sup>, seules les données de régioerreurs sont mentionnées ici. Un tableau complet (températures de fusion, masses molaires ...) est disponible en Annexe (**Tableau S5**).

Les régioinsertions 2,1 peuvent se matérialiser sous différentes formes dans la microstructure des polymères (**Schéma 3.11**) :



**Schéma 3.11.** Schéma représentatif de la formation des séquences de régioerreurs avec les déplacements chimiques connus des carbones identifiables en RMN <sup>13</sup>C.<sup>63-69</sup>

**Tableau 3.5.** Récapitulatif des données de polymérisation obtenues avec les précatalyseurs disponibles au laboratoire.

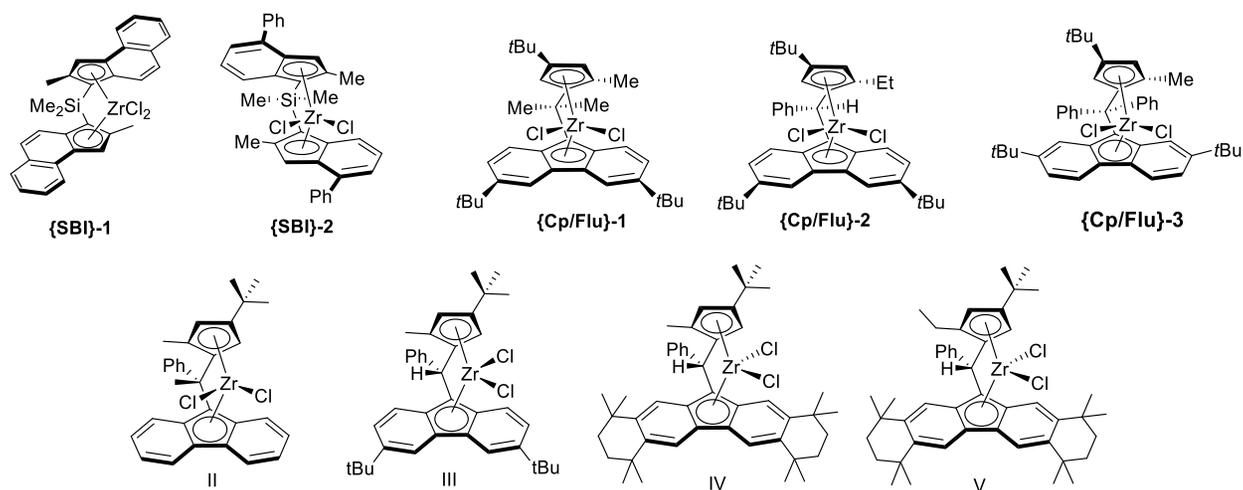
Entrée	Cat	[Zr] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) ([Al]/[Zr])	Productivité ( $\text{kg}_{\text{PP}}.\text{mol.h}^{-1}$ )	[m] <sup>4 a</sup>	1,2 insert (% mol.) <sup>a</sup>	2,1-insert (% mol.) <sup>a</sup>	1,3-insert (% mol.) <sup>a</sup>	Term. <i>n</i> Bu (% mol.) <sup>a</sup>
<b>1</b>	<b>{SBI}-1</b>	2.0 (25 000)	27 900	83.4	99.2	0.45	0.05	entre 0.04 et 0.1
<b>2</b>	<b>{SBI}-2</b>	2.0 (25 000)	62 700	93.6	98.6	0.26	0.5	0.05
<b>3</b>	<b>{Cp/Flu}-1</b>	10.0 (5 000)	1 100	90.5	99.8	< 0.02	0.1	< 0.02
<b>4</b>	<b>{Cp/Flu}-2</b>	10.0 (5 000)	9 730	89.5	99.8	< 0.02	entre 0.01 et 0.1	< 0.02
<b>5</b>	<b>{Cp/Flu}-3</b>	5.0 (10 000)	50 700	82.1	99.8	< 0.02	0.1	0.1
<b>6</b>	<b>I</b>	20.0 (5 000)	2 000	53.8	99.5	< 0.02	< 0.01	< 0.02
<b>7</b>	<b>II</b>	10.0 (5 000)	1 550	80.9	99.6	< 0.02	0.09	0.2

<sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>13</sup>C;

**Tableau 3.5 (suite). Récapitulatif des données de polymérisation obtenues avec les précatalyseurs disponibles au laboratoire.**

Entrée	Cat	[Zr] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) ([Al]/[Zr])	Productivité ( $\text{kg}_{\text{PP}}.\text{mol.h}^{-1}$ )	[m] <sup>4 a</sup>	1,2 insert (% mol.) <sup>a</sup>	2,1-insert (% mol.) <sup>a</sup>	1,3-insert (% mol.) <sup>a</sup>	Term. <i>n</i> Bu (% mol.) <sup>a</sup>
<b>8</b>	<b>III</b>	10.0 (5 000)	15 470	88.1	99.8	< 0.02	Entre 0.02 et 0.1	< 0.02
<b>9</b>	<b>IV</b>	10.0 (5 000)	29 600	90.7	99.8	< 0.02	0.02	< 0.02
<b>10</b>	<b>V</b>	10.0 (5 000)	26 260	90.8	99.7	< 0.02	0.02	< 0.02

<sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>13</sup>C;

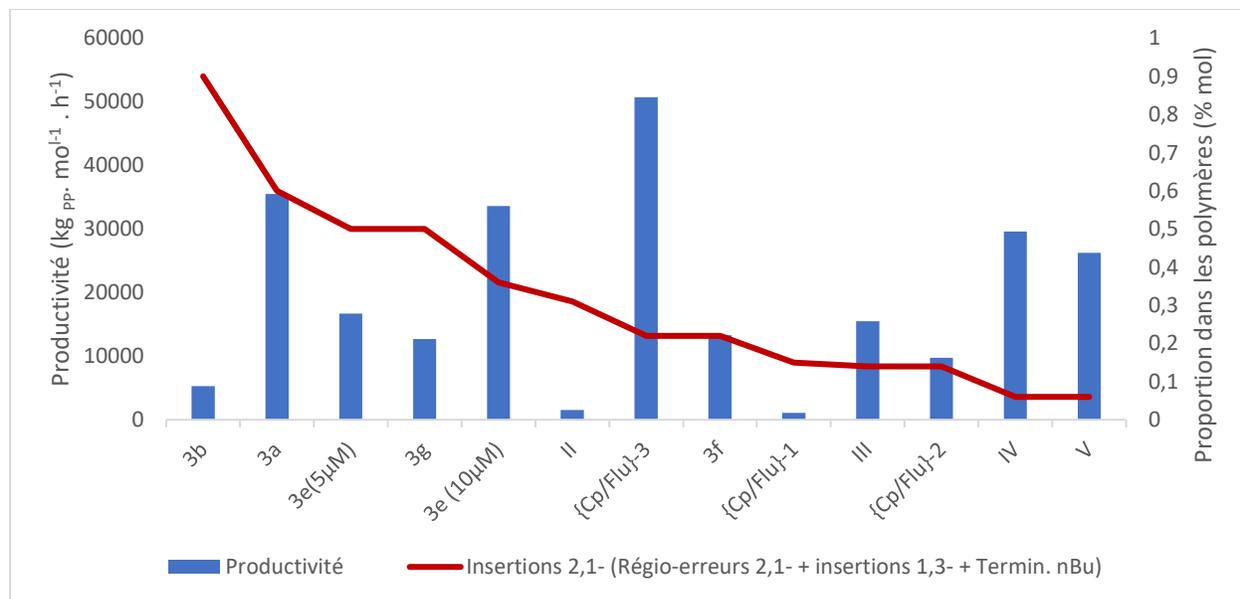

**Figure 3.16. Structures des précatalyseurs utilisés dans le Tableau 3.5.**

Premièrement, en tant que régiodéfauts 2,1- ou sous la forme d' « insertions 1,3- » lorsque l'insertion 2,1- initiale est suivie respectivement d'une insertion régiorégulière de monomère ou d'une  $\beta$ -H élimination suivie d'une réinsertion de la fin de chaîne insaturée<sup>12,69</sup> dans l'hydrure métallique créé. Ces motifs étant intégrés dans la microstructure, ils indiquent une reprise de la propagation après l'erreur 2,1- initiale. Dans ces deux cas, cette dernière est donc susceptible d'avoir ralenti la propagation sans pour autant l'avoir désactivée complètement et aucune présomption n'est ici faite sur l'amplitude de ce ralentissement. Au contraire, si la propagation est bloquée par suite de l'insertion 2,1- initiale, et ce jusqu'à l'arrêt de la polymérisation par hydrolyse, une terminaison *n*-butyle est créée (état dormant). Ainsi, plus un précatalyseur est susceptible d'être mis dans un état dormant à la suite d'une insertion 2,1-, plus les polymères résultants comporteront des terminaisons *n*-butyles.

Au niveau de l'analyse RMN, les « insertions 1,3- » produisent localement un motif symétrique dans la microstructure du polymère, ainsi les signaux associés à cette régioerreur en RMN comptent chacun pour deux carbones (**Schéma 3.11**). À l'inverse, les séquences composant les régioerreurs 2,1- et des terminaisons *n*Bu étant non symétriques, chaque carbone produira un signal unique. En conséquence, la limite de détection des insertions 1,3- est deux fois inférieure à celle des insertions 2,1- ou des terminaisons *n*Bu. Grâce à la sonde (cryosonde) et aux paramètres utilisés pour les analyses RMN <sup>13</sup>C des polypropylènes, il est possible de détecter, au mieux, les fins de chaînes *n*Bu et les insertions 2,1- lorsque ces séquences constituent chacune, au moins 0.02 % mol. de l'échantillon de polymère analysé (soit une erreur détectable toutes les 5 000 insertions). La limite est fixée en conséquence à 0.01% pour les « insertions 1,3- » (une erreur toute les 10 000 insertions).

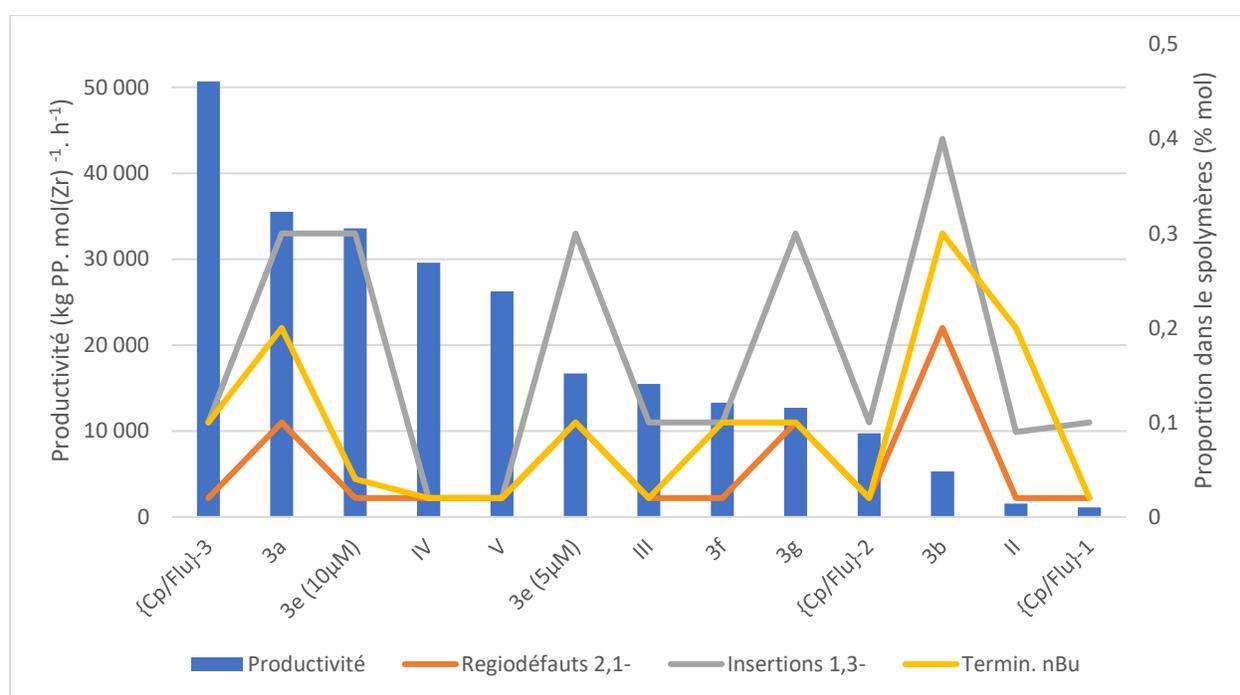
Pour cette raison, l'absence des signaux diagnostiques des régioerreurs 2,1- et 1,3- ainsi que des terminaisons *nBu* ne signifie pas nécessairement que ces dernières soient totalement absentes du polymère. Dans ce cas, on préférera indiquer *inf.* à 0.02% pour les insertions 2,1- ou les terminaisons *nBu* et *inf* à 0.01 % pour les insertions 1,3- plutôt que zéro.

Un intervalle de valeurs dans le Tableau 3.3 ou 3.5 signifie que les intégrations des différents signaux associés aux régiodefauts ne sont pas cohérentes entre elles. Ces dernières peuvent en effet être faussées par la proximité avec un autre signal plus fort ou une intensité du pic intégré trop faible par rapport au bruit de fond. Dans ce cas, l'intervalle donné correspond aux valeurs limites issues des intégrations maximales et minimales trouvées pour les signaux de la séquence. En l'absence, d'autres motifs potentiellement associés aux insertions 2,1-, pour la suite de l'analyse, la somme des proportions de terminaisons *nBu* de régiodefauts 2,1- et d'insertions 1,3- sera assimilée à la proportion totale d'insertions 2,1- dans les polymères.



**Figure 3. 17.** Classement décroissant (de gauche à droite) selon la proportion totale de régioerreurs des précatalyseurs {Cp/Flu} étudiés dans cette étude et productivités associées.

La **Figure 3.17** présente un classement décroissant des précatalyseurs en fonction du taux global de régioerreurs (*n*Bu, régiodéfauts 2,1- et insertions 1,3-) ayant été détectées dans les polymères. Afin d'établir les graphiques présentés en **Figure 3.17** et **3.18**, une valeur « prudente » de 0.02% a été attribuée aux quantifications des **Tableaux 3.3** et **3.5** indiquant des proportions inférieures à 0.02%. De façon analogue, la valeur haute de l'intervalle a été utilisée dans le cas d'un intervalle de quantification dans le **Tableau 3.3** et **Tableau 3.5**. Les précatalyseurs **I**, **3h** et **3i** possédant des comportements particuliers n'ont pas été inclus dans ces graphiques.



**Figure 3.18.** Classement par productivité décroissante des précatalyseurs étudiés avec le détail des proportions de chaque régiodéfaut.

On rappelle que dans le cas de terminaisons *n*Bu, les insertions 2,1- sont considérées comme « bloquantes » pour le catalyseur tandis que pour les régiodéfauts 2,1 et les insertions 1,3- elles sont « seulement » pénalisantes (on suspecte seulement un ralentissement).

Si notre hypothèse de travail est correcte, une proportion plus élevée de l'un de ces régiodéfauts, plus particulièrement les terminaisons *n*Bu, doit avoir une influence sur la polymérisation.

Toutefois, aussi bien en considérant l'influence globale (**Figure 3.17**) des insertions 2,1- que l'influence particulière de chaque type de régiodéfauts (**Figure 3.18**), il est, à première vue, difficile de dégager une ou des tendances globales de ces données reliant le nombre d'insertions 2,1- avec le manque de productivité des précatalyseurs étudiés. Il convient de rappeler ici que la productivité peut également être affectée par d'autres facteurs que les régioerreurs notamment l'encombrement autour du centre métallique. Aussi, dans la suite cette analyse on s'efforcera de comparer le rapport entre productivité et régioerreurs sur des catalyseurs d'encombrement similaire. En ce sens, la baisse de productivité observée entre **3a** et **IV** et **V**, malgré un taux global d'insertions 2,1- très faible pour ces deux derniers catalyseurs, est plus vraisemblablement due à la présence de la plateforme Oct plus volumineuse que les *tert*-butyles de **3a**. De même entre **3a** et **3f** ou **3a** et **3g** (**Figure 3.17** et **3.18**).

Parmi les catalyseurs possédant des groupements sur les positions 3 et 6 du fluorène soit **III**, {Cp/Flu}-1, **2**, le taux global de régiodéfauts est de 0.14 % (soit une erreur toutes les 700 insertions) et majoritairement sous la forme d'insertions 1,3-. Pourtant, les complexes **III** et {Cp/Flu}-2, possèdent des productivités similaires tandis que {Cp/Flu}-1 est nettement moins productif. En ne considérant que les régioerreurs, aucun lien n'est alors visible entre ces dernières et la baisse de productivité de {Cp/Flu}-1.

De façon analogue aux tests cinétiques, ce dernier apparaît d'ailleurs comme le précatalyseur le moins productif de l'étude et cela malgré des taux de régiodéfauts (tous types confondus) parmi les plus bas.

De plus, on retrouve également pour les polymères produits avec ce précatalyseur un taux d'insertions 1,3- supérieur à celui des terminaisons *n*Bu (**Figure 3.18**) suggérant que la reprise de la propagation est favorisée par rapport à un éventuel blocage du centre catalytique. Tous ces résultats contrastent donc fortement avec ceux obtenus lors des expériences de réactivation par de petites molécules (éthylène, H<sub>2</sub>).<sup>20</sup>. En effet, il était attendu ici un taux de régioerreurs élevé, supérieur à celui de {Cp/Flu}-3 et {Cp/Flu}-2 en outre, et principalement sous la forme de terminaisons *n*Bu témoignant de la désactivation du catalyseur (accumulation de centres dormants), ce qui n'est pas le cas. Toutefois, les expériences de réactivation avec l'éthylène ayant été conduites à 30 °C, il est possible qu'à la température de polymérisation plus élevée (60 °C) utilisée ici, la dégradation thermique du catalyseur soit prépondérante sur les erreurs d'insertions pour expliquer la perte de productivité.

Par la suite, lorsque l'on compare l'influence de la position des groupements *tert*-butyles sur la partie fluorène, il apparaît que la substitution des positions 3 et 6 (catalyseurs **III**, {Cp/Flu}-1, 2) semble être un meilleur choix pour limiter les régioerreurs (**Figure 3.18**) par rapport<sup>f</sup> aux positions 2 et 7 {Cp/Flu}-3 (1 erreur toutes les 700<sup>g</sup> vs 450 insertions respectivement). Pour autant {Cp/Flu}-3 reste largement plus productif que ces derniers. Du point de vue de l'influence des régioerreurs, il s'agit là encore d'un résultat contraire à notre hypothèse de travail.

Inversement, comme attendu, l'introduction des groupements cumyles sur **3g** provoque, par rapport à **3a**, une diminution effective du taux global d'insertions 2,1- plus particulièrement des insertions 2,1- bloquantes (*n*Bu).

---

<sup>f</sup> Le complexe {Cp/Flu}-3 étant le seul représentant de sa catégorie (Cp disubstitué et fluorène disubstitué sur les positions 2 et 7), la comparaison faite ici reste spécifique et {Cp/Flu}-3 ne saurait être présenté comme un cas général. D'autres études sur des catalyseurs similaires sont à prévoir par la suite pour confirmer ou infirmer la tendance exposée ici.

<sup>g</sup> En moyenne

De ce fait les insertions 1,3- gagnent en présence dans la microstructure des polymères de **3g** (50% des régiodéfauts de **3a** vs 60% de régiodéfauts de **3g**) suggérant une reprise plus efficace de la propagation et donc un gain en productivité. Pour autant, l'encombrement important des groupements cumyles, par rapport aux *tert*-butyles de **3a**, l'emporte sur le gain en régiosélectivité et la productivité de catalyseur est globalement plus faible que **3a**.

Enfin, il est à noter que les taux les plus bas de régioerreurs pour les structures avec Cp monosubstitué sont obtenus pour les PP issus de **3f** (une erreur toutes les 450 insertions). L'implémentation de la plateforme Oct sur **3f** permet alors de compenser, par rapport à **3a**, la perte de R<sup>5</sup> et de retrouver un régiocontrôle similaire à {Cp/Flu}-**3** comme en témoigne la distribution des régioerreurs, identique en tous points entre ce dernier et **3f** (**Figure 3.18**). A ce propos, les deux structures produisant les PP les plus régioréguliers, avec environ une erreur toutes les 1 700 insertions, sont constituées à la fois du groupement R<sup>5</sup> et de Oct (complexes métallocènes **IV** et **V**). De façon plus générale, la majorité des structures les moins régiorégulières ((quelle que soit la nature de ce(s) régiodéfaut(s)) sont celles synthétisées durant cette étude avec pour facteur commun l'absence du groupement R<sup>5</sup> = Me. L'effet peut d'ailleurs être constaté en comparant {Cp/Flu}-**3** et son analogue **3a** non méthylé sur le Cp où la proportion de régioerreurs est quasiment trois fois supérieure (1 erreur 2,1- toutes les 450 vs 170 insertions 1,2-, respectivement) (**Tableau 3.3**, entrées 1 et 2). En parallèle de cette augmentation, on note une chute de la productivité. Ces deux catalyseurs possédant un encombrement similaire, cette chute semble ici directement liée à la recrudescence des insertions 2,1-.

Ces résultats sont en accord avec les calculs théoriques indiquant que les insertions 2,1- se produisent sur le site le moins encombré, le retrait du groupement R<sup>5</sup> comme élément de contrôle, via une gêne stérique avec le méthyle du monomère, favorise donc directement l'apparition de ces régioerreurs. Ce lien, entre le méthyle du cyclopentadiène et la régiosélectivité, a également été rapporté entre {Me<sub>2</sub>C(5-Me-3-*t*Bu-Cp)(Flu)}ZrCl<sub>2</sub> (**VI**) et {Me<sub>2</sub>C(3-*t*Bu-Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub>} (**VII**),<sup>8</sup> avec des justifications similaires, à savoir : l'absence du méthyle sur **VII** permet, d'une part, 1) plus d'insertions sur le site le moins stéréosélectif et que 2) en l'absence de contrôle stérique de ce côté l'orientation du monomère entrant se fait de façon favorable à une insertion 2,1-. En revanche, les pourcentages similaires de régioerreurs obtenus avec les structures **IV** (R<sup>5</sup> = Me) et **V** (R<sup>5</sup> = Et) (ou **III** et {Cp/Flu}-2) indiquent que l'implémentation d'un groupement éthyle (à peine) plus volumineux qu'un méthyle n'a -sans surprise- pas d'influence significative sur le régiocontrôle.

Au contraire, l'implémentation d'un groupement trop volumineux entraîne un effet néfaste sur la polymérisation (voir discussions sur la structure **I**, **Figure 3.15**). La réduction des régioerreurs via l'implémentation de groupements volumineux sur R<sup>5</sup> n'est donc pas une stratégie avérée. Ainsi, si cette explication est valable pour tous les précatalyseurs {Cp/Flu}, l'augmentation des régioerreurs devrait également s'accompagner d'une baisse de la stéréosélectivité. Cependant, tous les nouveaux complexes {Cp/Flu} considérés ici ont une isotacticité proche ou supérieure à {Cp/Flu}-3, indiquant que les groupements du fluorène jouent un rôle encore plus significatif sur le stéréocontrôle.

De façon analogue au méthyle en position 2 sur les bis(indènyle)s,<sup>62</sup> le groupement R<sup>5</sup> montre également un effet bloquant vis-à-vis des β-H élimination, il n'est donc pas surprenant de constater que les taux d'insertions 1,3-, dont la β-H élimination est la première étape, sont généralement plus élevés pour les structures **3a-h** par rapport au reste des catalyseurs étudiés ici.

Nous comptons d'ailleurs sur cet effet pour contrebalancer la perte de régiocontrôle provoquée par le retrait de R<sup>5</sup> dans ces nouvelles structures, et relancer la polymérisation plus rapidement après une insertion 2,1-. Cependant, il convient de constater que l'effet n'est pas suffisant pour d'accroître significativement la productivité.

De façon générale, pour la majorité des catalyseurs métallocènes étudiés ici, les insertions 1,3- sont majoritaires, parmi tous les types de régiodéfauts (**Figure 3.18**). Ces résultats, en accord avec la bibliographie,<sup>8-10</sup> signifient indirectement que pour ces catalyseurs, la  $\beta$ -H élimination (menant aux insertions 1,3-) est le mécanisme favorisé à la suite d'une insertion 2,1- par rapport à un « blocage complet » du catalyseur (terminaison *n*Bu) ou l'insertion subséquente d'un monomère (régiodéfauts 2,1-). La préférence pour un mécanisme multi-étapes (entropiquement) coûteux<sup>3,13</sup> (insertions 1,3-) par rapport à la propagation simple (insertion 1,2-) après les régioerreurs 2,1- donne une bonne indication sur le caractère désavantageux de ces dernières sur la propagation. D'ailleurs, le taux de régiodéfauts 2,1- est généralement le plus bas, comparé aux insertions 1,3- et aux terminaisons *n*Bu dans tous les catalyseurs {Cp/Flu} étudiés.

Pour les complexes {Cp/Flu}-**3** et **3f** le taux de *n*Bu est égal au taux de 1,3- et pour **IV** et **V** tous les types de régiodéfauts sont sous la limite de détection. Concernant le catalyseur **II**, les polymères produits présentent cette fois un taux de terminaisons *n*Bu supérieur à celui des insertions 1,3-, indiquant que la majorité des insertions 2,1- sont bloquantes. La proportion de terminaisons *n*Bu est d'ailleurs supérieure à la majorité des catalyseurs et permet alors d'expliquer la baisse de productivité observée par rapport à ces derniers qui n'est pas cohérente avec l'encombrement réduit autour du centre métallique pour **II**. Comparativement à des métallocènes comprenant des motifs similaires sur la partie Cp, tels que **III**, **IV** ou **V**, il semblerait que cette recrudescence de terminaisons *n*Bu soit liée à l'absence de substituants sur la partie fluorène.

En parallèle, de façon totalement opposée, mais attendue, on constate que les systèmes {SBI}-1 et {SBI}-2 sont moins régiosélectifs, de l'ordre d'une erreur toutes les 100 insertions ; ils possèdent malgré cela des productivités un ordre de grandeur au-dessus de celles des structures {Cp/Flu}  $C_1$  symétriques, notamment {Cp/Flu}-3. En outre, pour {SBI}-2, le plus productif, le taux d'insertions 1,3- est également plus important que le taux de régiodéfauts 2,1- par rapport à {SBI}-1. Au final, bien qu'il ne soit pas possible d'identifier une tendance générale liant les types de régiodéfauts à la productivité, on peut néanmoins constater que des changements mineurs (**3b** et **3a** ou **3a** et {Cp/Flu}-3) dans la structure peuvent générer des effets majeurs sur le régio- et le stéréocontrôle ainsi que sur la productivité.

De façon plus pessimiste, il semble que la capacité d'optimisation des systèmes {Cp/Flu} soit en fait très limitée condamnant ces derniers à rester moins productifs que leurs homologues {SBI}. Le cas du catalyseur {Cp/Flu}-3, nettement plus productif que ces congénères fait alors office d'exception.

#### 4 Étude sur la désactivation de $\{\text{Ph}_2\text{C}((n\text{Bu})_3\text{C})\text{Cp}\}(2,7-t\text{Bu}_2\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$

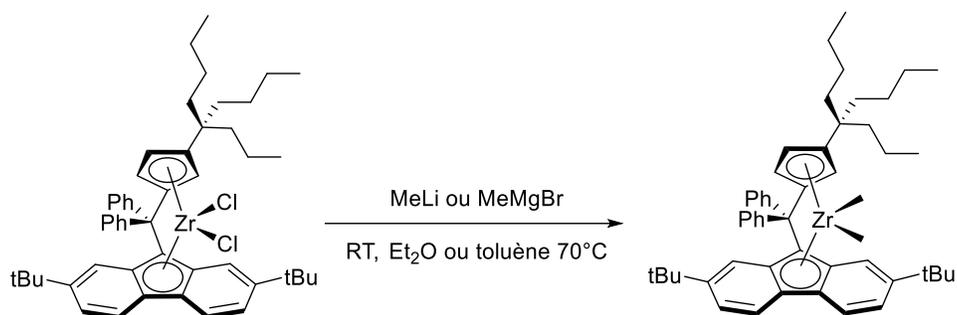
On rappelle que lors des tests de polymérisation, le complexe  $\{\text{Ph}_2\text{C}((n\text{Bu})_3\text{C})\text{Cp}\}(2,7-t\text{Bu}_2\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$  (**3c**) a montré une productivité particulièrement faible dont l'origine n'a pas pu être rationalisée sur la seule base de facteurs stériques. Une version alternative de ce métallocène portant les groupements *tert*-butyle sur les positions 3- et 6- du fluorényle a été synthétisée (**3d**, **Schéma 3.10**) et a conduit à des performances catalytiques similaires (**Tableau 3.3** entrées 4 et 5). Le manque de productivité est donc sans doute bien lié à la présence de la substitution  $(n\text{Bu})_3\text{C}$ .

Les données de la bibliographie sur les complexes métallocènes portant des chaînes alkyles assez longues rapportent la formation de liaisons covalentes intramoléculaires entre le centre métallique et la chaîne carbonée via une activation C–H<sup>70–76</sup>. Ce phénomène pourrait être à l'origine de la désactivation observée. Cette réaction est susceptible de se produire juste après l'activation du précatalyseur, lorsque le cation métal-alkyle est formé.

Un processus similaire a déjà été rencontré au sein du laboratoire permettant de rationaliser l'absence totale de réactivité de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(3\text{-(Cumyl)-Cp})(3,6\text{-}i\text{Bu})_2\text{Flu}\}\text{ZrCl}_2$ .<sup>25</sup> Afin de vérifier l'hypothèse d'une possible désactivation par activation C–H, il est donc nécessaire d'observer le processus d'activation de **3c**<sup>77</sup> par des techniques spectroscopiques telles que la RMN ou d'obtenir la structure à l'état solide de la paire d'ion résultante. Cependant, l'introduction de MAO en excès nécessaire pour l'activation de **3c** est susceptible de générer un spectre RMN complexe qui ne permettrait pas d'observer clairement tous les phénomènes en jeu, notamment dans la partie aliphatique. Afin de s'affranchir de son utilisation, il est possible de générer à partir de précurseurs zirconium-diméthyles, le cation correspondant via des activateurs moléculaires tels que le tris-(pentafluorophényl)borane,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , ou du triphénylcarbenium tetrakis(pentafluorophényl)borate  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ . Ces derniers s'utilisent alors avec un très léger excès (1.1 equiv) et n'interfèrent que très peu dans l'interprétation du spectre RMN <sup>1</sup>H. Cette stratégie nécessite cependant la synthèse de l'analogue diméthylé **3c-Me** que nous avons préparé à partir du précurseur dichloré (**3c**) par les méthodes usuelles.

#### 4.1 Synthèse du précurseur Zr-diméthylé **3c-Me**

La méthylation des dichlorozirconocènes s'effectue généralement en présence de méthyllithium (MeLi) ou de bromure de méthyl-magnésium (MeMgBr)<sup>77,78</sup> (**Schéma 3.12**).

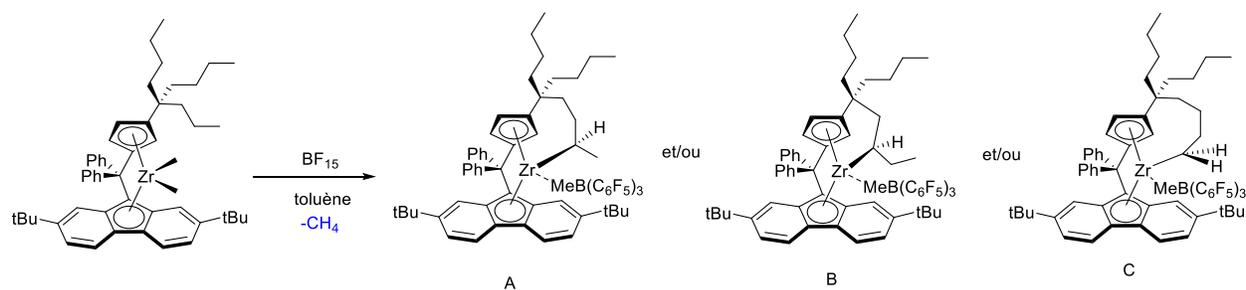


**Schéma 3. 12.** Schéma de synthèse d'un dimethylzirconocène à partir d'un précurseur dichloré

Pour la synthèse de **3c-Me**, l'utilisation du MeLi n'a mené qu'à la décomposition du produit de départ. Le composé **3c-Me** a nécessité des conditions plus dures que celles rapportées dans la bibliographie, avec 4 équivalents de MeMgBr pendant 4 h à 80 °C. Ce composé a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (Annexe **Figure S50** et **S51**) ; en revanche, du fait de sa plus grande sensibilité, les tentatives d'analyse iASAP-MS et en analyse élémentaire n'ont pas donné de résultats concluants. On notera sur le spectre RMN <sup>1</sup>H la présence des deux singulets fortement blindés à – 0.99 et –1.09 ppm (Annexe **Figure S50**) correspondant aux méthyles rattachés au centre métallique et caractéristiques des dimethylzirconocènes.

#### 4.2 Études RMN des phénomènes associés à la formation de la paire d'ions

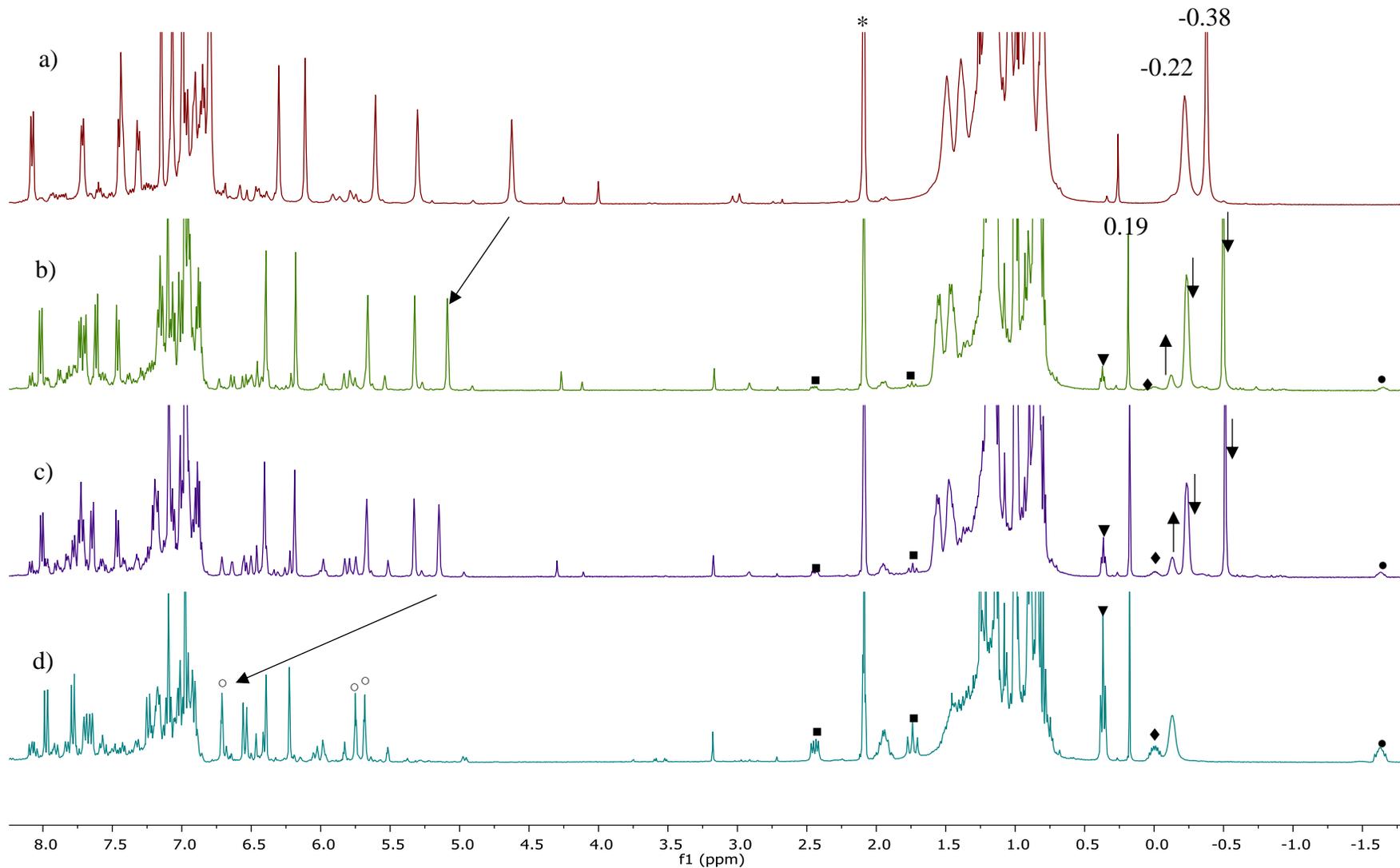
L'occurrence d'un processus d'activation C–H sur l'une des chaînes *n*-butyles de **3c-Me** peut raisonnablement conduire à plusieurs produits (**Schéma 3.13**) avec la production concomitante de méthane. L'identification de l'une de ces espèces dans le milieu réactionnel serait donc un indice conséquent de l'existence d'une réaction d'activation C–H. L'autre objectif était de pouvoir cristalliser le produit de cette réaction afin de confirmer une structure à l'état solide.



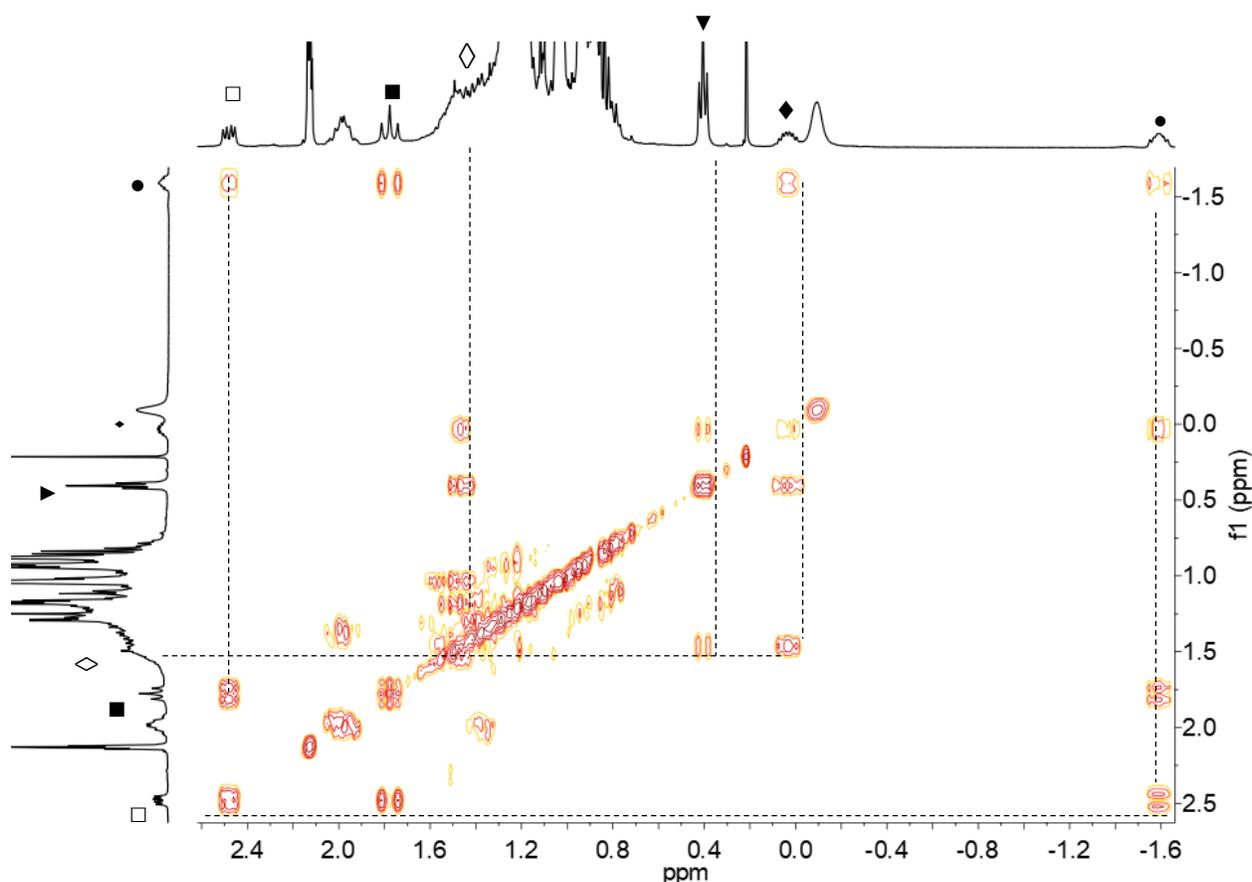
**Schéma 3.13.** Illustration de différents produits possibles suite à une réaction d'activation C-H entre l'une des chaînes *n*-butyles et le cation zirconium.

Le composé **3c-Me** a été mélangé avec un léger excès de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (1.1 equiv) à -50 °C dans le toluène, sous argon, dans un tube RMN hermétiquement fermé par une valve Teflon. Le spectre enregistré à cette température (**Figure 3.19**, spectre (a)) montre la disparition totale des signaux des méthyles rattachés au zirconium au profit des signaux à -0.38 et -0.22 ppm correspondant respectivement au Zr-méthyle et au méthyle lié au bore indiquant la formation quantitative de la paire d'ions attendue. La paire d'ions est stable sur la plage de température -50 °C/+10 °C. À partir de 15 °C (spectre b), **Figure 3.19**, on constate l'apparition de plusieurs signaux notamment dans la zone aliphatique (marqués par les formes géométriques sur le spectre b) **Figure 3.19**) ainsi que l'augmentation du signal à 0.19 ppm indiquant la formation de méthane.<sup>79</sup> Comme indiqué auparavant dans le **Schéma 3.13**, la formation de méthane est un indice fort de la présence d'une activation C-H sur la paire d'ions. Dans le même temps, un nouveau singulet large, attribué au méthyle-borate, apparaît à -0.12 ppm indiquant la formation d'une nouvelle paire d'ions alors que les signaux à -0.22 et -0.38 ppm diminuent. Ces phénomènes s'accroissent à 25 °C et après 24 h à température ambiante, le milieu n'évolue plus et l'analyse RMN révèle un spectre dont le profil est sensiblement différent de celui à -50 °C.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  (**Figure 3.19**, d) et  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (**Figure S92**) confirment dès lors la présence d'une espèce majoritaire, avec un bore tétracoordiné (-14.2 ppm) et dont les différences de déplacements chimiques en RMN  $^{19}\text{F}$  (**Figure S93**) entre les signaux des fluors en *mé*ta et en *para*,  $|\Delta(m,p)F| = 5.0$  ppm, correspondent à une paire d'ions interne (ISIP)<sup>80</sup>. Cependant, la complexification des massifs aliphatiques et aromatiques au sein du spectre RMN  $^1\text{H}$ , et l'apparition de nombreuses impuretés fluorées à 25 °C indiquent une dégradation impliquant l'anion  $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ . Afin de savoir si les signaux apparus en RMN  $^1\text{H}$  sont liés, confirmant une activation C-H sur l'une des chaînes *n*-butyles, des expériences de RMN 2D, notamment COSY (COrrrelation SpectroscopY) (**Figure 3.20**) et HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) (Annexe **Figure S94**), ont été réalisées sur le milieu réactionnel après 24 h à température ambiante.



**Figure 3. 19.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{tol-d}_8$ ) du mélange (1:1.1) **3c-Me** et **BF<sub>15</sub>** enregistrés : après 10 min à  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  (spectre rouge (a)), après 10 min à  $15\text{ }^\circ\text{C}$  (spectre vert (b)), après 10 min à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (spectre violet (c)), après 24h à température ambiante (spectre bleu (d)) ; \* indique le solvant RMN.



**Figure 3.20.** Agrandissement de la zone aliphatique du spectre 2D COSY- $^1\text{H}$  du mélange (1:1.1) **3c-Me** /  $\text{BF}_{15}$  après 24 h à température ambiante

Premièrement, le signal fortement blindé à  $-1.59$  ppm, marqué d'un (●) (**Figures 3.19** et **3.20**), peut correspondre au signal d'un proton porté par un carbone lié à un zirconium. Ce proton corrèle d'ailleurs en HSQC avec un carbone tertiaire ( $-\text{CH}$ ) très déblindé à  $80.8$  ppm. Alt, Jüng et Kehr rapportent pour une espèce  $\{\text{Me}_2(\text{Cp})(\text{Flu})\text{Zr}(\text{Cl})(\text{métallacycle})\}$  un déplacement de  $67.3$  ppm pour le carbone du métallacycle en  $\alpha$  du zirconium.<sup>75</sup> Le plus fort déblindage observé ici est cohérent avec la nature cationique de l'espèce. Ce carbone ne portant ici qu'un seul proton, s'il s'agit bien d'une activation  $\text{C}-\text{H}$ , il en portait donc deux avant d'être lié au zirconium et il pourrait alors s'agir de l'un des  $-\text{CH}_2-$  des chaînes *n*-butyles.

Le triplet (▼) avec pour constante de couplage  $^3J_{H-H} = 7.0$  Hz est similaire au motif trouvé pour les méthyles terminaux de chaînes *n*-butyles sur les spectres RMN de **3c**. De façon analogue, ce signal pourrait donc correspondre au méthyle terminal de la chaîne *n*-butyle impliquée dans l'activation C–H. La présence d'un méthyle dans la structure permet d'écarter le produit C (Schéma 3.13). De plus, le triplet (▼) corrèle avec deux autres signaux (◆) et (◇) (ce dernier se superpose avec le massif aliphatique et n'est donc pas distinguable) rattachés au même carbone, identifié comme secondaire en HSQC. Les signaux (◆) et (◇) correspondent donc à un –CH<sub>2</sub>– adjacent au triplet (▼). Ces indications écartent fortement la structure A (Schéma 3.13) pour laquelle le méthyle doit coupler avec le C–H lié au zirconium, ce qui n'est pas le cas ici. En outre, la corrélation des signaux (◆) et (◇) avec l'hydrogène (●) indique une proximité immédiate des protons correspondants avec le carbone lié au zirconium. La présence de ce carbone asymétrique induisant un environnement magnétique différent pour (◆) et (◇) permet de rationaliser leurs déplacements chimiques distincts. La différence de déplacement chimique entre (■) et (□) s'explique de la même façon puisqu'ils sont à proximité immédiate de ce même carbone asymétrique, comme illustré par la corrélation de ces signaux avec le proton (●). L'absence de corrélation des multiplets (□) et (■) (avec les autres pics (◆), (◇) et (▼)) indique que les protons correspondants sont isolés dans la chaîne *n*-butyle.

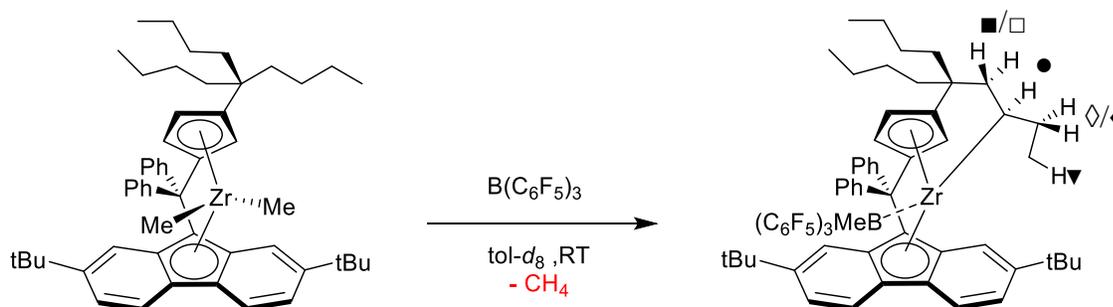


Schéma 3.14. Schéma réactionnel hypothétique de la réaction (1:1.1) entre **3c-Me** et **B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>**.

Finale­ment, seule la réaction donnant la structure B (**Schéma 3.13** et **3.14**) est la plus cohérente avec les informations reléguées par la RMN. De plus, pour une intégration d'un proton pour chacun des signaux du Cp appartenant à l'espèce majoritaire (signaux ○ sur le spectre d) Figure 3.20), on retrouve une intégration d'un proton pour chacun des signaux (□), (■), (◆), (●), (■) et de trois pour le signal du méthyle terminal (▼), suggérant que l'espèce B est l'espèce majoritaire dans le milieu.

On suppose qu'un processus et une structure similaire sont à l'origine de l'absence de productivité de **3d** en présence de MAO. Malgré l'utilisation de solvant très apolaires tels que le toluène ou le *n*-heptane à -30 °C ou à température ambiante, aucune précipitation ou cristallisation n'a été observée pour ce produit.

## 5 Conclusions

Partant de l'hypothèse de travail que les régioerreurs sont à l'origine des différences de productivités observées entre les systèmes {Cp/Flu} et {SBI}, plusieurs voies de modifications de la structure des métallocènes ont été explorées à partir d'un métallocène de référence **{Cp/Flu}-3**, pour tenter de réduire la fréquence de ces régioerreurs.

Ainsi, douze nouveaux proligands ont été synthétisés et caractérisés par les techniques spectroscopiques habituelles (RMN, HRMS, AE) et pour la majorité, des structures à l'état solide ont été obtenues. La plupart des complexes correspondants ont été obtenus par les méthodes usuelles avec des rendements variables et leurs structures ont révélé des caractéristiques comparables à celles rapportées dans la bibliographie pour des métallocènes similaires. Les synthèses de nouveaux complexes de type  $\{\text{FluC}(\text{Cp})(\text{Flu})\}\text{ZrCl}_2$  à pont fluorényle n'ont cependant pas pu être menées à terme malgré différentes conditions testées. Les analyses suggèrent une déprotonation incomplète du proligand menant à des produits instables et non isolables. L'hypothèse d'une gêne stérique entre les deux fragments fluorènes empêchant la métallation est également envisageable. D'autres tentatives, avec des bases encore plus fortes (*sec*-BuLi, *tert*-BuLi ou *n*-BuLi/ *t*-BuOK) pour obtenir ces produits seront conduites.

Les résultats de polymérisation du propylène en conditions homogènes pour les complexes isolés montrent un impact significatif de la transformation de  $R^5 = \text{Me}$  à  $R^5 = \text{H}$  par rapport au catalyseur témoin **{Cp/Flu}-3** avec une productivité divisée par deux. Il existe également un effet négatif sur la productivité de l'encombrement de  $R^3_{\text{Cp}}$ , manifestement croissant avec le volume stérique des groupements implantés.

L'absence de réactivité des structures comprenant un groupement  $(n\text{Bu})_3\text{C}$  à quant à elle été rationalisée par l'existence d'une réaction d'activation C–H entre les chaînes *n*-butyles et le centre métal-alkyle cationique. Une structure hypothétique de la paire d'ion résultante a été déduite des analyses RMN 1D et 2D ; cependant, l'absence de structure cristalline ne permet pas de la confirmer totalement. L'implémentation d'un pont à base de silicium par rapport à **{Cp/Flu}-3** a montré un effet catastrophique sur la productivité et la stéréosélectivité. Il est possible que les différences électroniques induites par le silicium apportent un comportement singulier de ce métallocène lors de l'activation. D'autre part, la perte totale d'activité observée pour une température supérieure à 60 °C témoigne d'une sensibilité thermique exacerbée de cette structure à la température, ou a minima des processus de  $\beta$ -H ou de transfert grandement favorisés. La présence de groupements encombrés sur la partie fluorényle pour les précatalyseurs **3f-h** induit également une perte de productivité, mais apporte un effet bénéfique sur l'isotacticité dans le cas de la plateforme « Oct ». De façon totalement inattendue, l'implémentation de groupements mésityles entraîne une perte de stéréosélectivité, probablement due à la coexistence d'un mécanisme alternant et par épimérisation de site lors de la polymérisation.

L'influence des différents motifs de substitution sur l'occurrence des régiodéfauts a été étudiée grâce à une quantification RMN des proportions de régioerreurs (insertion 2,1-, « insertion 1,3- » et terminaisons *n*Bu). À l'instar de la productivité, la suppression du méthyle en position 5- du cyclopentadiène entraîne un effet négatif sur le régiocontrôle par une suppression la gêne stérique avec le méthyle du monomère sur le côté le moins encombré. Ainsi, quasiment tous les polymères issus des métallocènes synthétisés durant ces travaux présentent plus de régioerreurs que ceux produits avec des structures synthétisées au sein du laboratoire possédant ce groupement.

Les résultats montrent en outre qu'un groupement éthyle en lieu et place du méthyle ne modifie pas le régiocontrôle significativement tandis qu'un groupement plus encombré tel que  $R^5 = Ph$  entraîne des effets négatifs sur la polymérisation.

Enfin, de façon générale, la présence du fragment « Oct » permet de produire des polymères plus régioréguliers. La productivité et le régiocontrôle des complexes {Cp/Flu} de symétrie  $C_1$  sont ainsi très facilement et fortement affectés par des changements dans les structures des proligands associés ; toutefois, toutes les tentatives d'optimisation de ces paramètres se sont révélées inefficaces, voire néfastes. De façon plus positive, la plus forte occurrence des « insertions 1,3- » par rapport aux terminaisons  $nBu$  indique que le processus de  $\beta$ -H élimination (et de réinsertion de la fin de chaîne vinylique créée) conduisant à une reprise de la propagation est globalement favorisé par rapport à l'accumulation du catalyseur dans un état dormant à la suite d'une insertion 2,1-.

Finalement, bien qu'il semble exister un lien pour certaines structures entre productivité et taux de régioerreurs, les données ne permettent pas a priori d'identifier une tendance générale pour les précatalyseurs étudiés, soit parce qu'elle n'existe pas dans les conditions appliquées ici soit parce qu'elle est cachée par d'autres phénomènes de désactivation prépondérants.

## Références

- (1) Ewen, J. A.; Elder, M. J. Process and Catalyst for Producing Isotactic Polyolefins. EP0537130A1, April 14, 1993.
- (2) Razavi, A.; Atwood, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497 (1), 105–111.
- (3) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F.. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (4), 1253–1346.
- (4) Miller, S. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2002**, 21 (5), 934–945.
- (5) Miller, S. A.; Bercaw, J. E. Mechanism of Isotactic Polypropylene Formation with C1-Symmetric Metallocene Catalysts. *Organometallics* **2006**, 25 (15), 3576–3592. <https://doi.org/10.1021/om050841k>.
- (6) Miller, S. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2004**, 23 (8), 1777–1789.
- (7) Alt, H. G.; Köppl, A. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (4), 1205–1222.
- (8) Razavi, A.; Bellia, V.; Baekelmans, D.; Slawinsky, M.; Sirol, S.; Peters, L.; Thewalt, U. *Kinet. Catal.* **2006**, 47 (2), 257–267.
- (9) Tomasi, S.; Razavi, A.; Ziegler, T. *Organometallics* **2009**, 28 (8), 2609–2618.
- (10) Wondimagegn, T.; Wang, D.; Razavi, A.; Ziegler, T. *Organometallics* **2009**, 28 (5), 1383–1390.
- (11) Razavi, A.; Bellia, V.; Brauwer, Y. D.; Hortmann, K.; Peters, L.; Sirole, S.; Belle, S. V.; Thewalt, U. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205 (3), 347–356.
- (12) Rieger, B.; Mu, X.; Mallin, D. T.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Macromolecules* **1990**, 23 (15), 3559–3568.
- (13) Busico, V.; Cipullo, R.; Chadwick, J. C.; Modder, J. F.; Sudmeijer, O. *Macromolecules* **1994**, 27 (26), 7538–7543.
- (14) Borrelli, M.; Busico, V.; Cipullo, R.; Ronca, S.; Budzelaar, P. H. M. *Macromolecules* **2002**, 35 (7), 2835–2844.
- (15) Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14 (2), 97–103.
- (16) Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Segre, A. L.; Caporaso, L. *Macromolecules* **1998**, 31 (25), 8720–8724.
- (17) Corradini, P.; Busico, V.; Cipullo, R. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, 13 (1), 21–24.
- (18) Busico, V.; Cipullo, R.; Ronca, S. *Macromolecules* **2002**, 35 (5), 1537–1542.
- (19) Tsutsui, T.; Kashiwa, N.; Mizuno, A.. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, 11 (11), 565–570.
- (20) Desert, X.; Proutiere, F.; Welle, A.; Den Dauw, K.; Vantomme, A.; Miserque, O.; Brusson, J.-M.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. *Organometallics* **2019**, 38 (13), 2664–2673.
- (21) Tsutsui, T.; Ishimaru, N.; Mizuno, A.; Toyota, A.; Kashiwa, N. *Polymer* **1989**, 30 (7), 1350–1356..

- (22) Zambelli, A.; Gatti, G.; Sacchi, C.; Crain, W. O.; Roberts, J. D. *Macromolecules* **1971**, *4* (4), 475–477.
- (23) Zambelli, A.; Bajo, G.; Rigamonti, E. *Makromol. Chem.* **1978**, *179* (5), 1249–1259.
- (24) Castro, L.; Therukauff, G.; Vantomme, A.; Welle, A.; Haspeslagh, L.; Brusson, J.-M.; Maron, L.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (42), 10784–10792.
- (25) Kirillov, E.; Marquet, N.; Razavi, A.; Belia, V.; Hampel, F.; Roisnel, T.; Gladysz, J. A.; Carpentier, J.-F. *Organometallics* **2010**, *29* (21), 5073–5082.
- (26) Kirillov, E.; Marquet, N.; Bader, M.; Razavi, A.; Belia, V.; Hampel, F.; Roisnel, T.; Gladysz, J. A.; Carpentier, J.-F. *Organometallics* **2011**, *30* (2), 263–272.
- (27) Stone, K. J.; Little, R. D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49* (11), 1849–1853.
- (28) Day, J. H. *Chem. Rev.* **1953**, *53* (2), 167–189.
- (29) Shang, R.; Ilies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (32), 10132–10135.
- (30) Ivchenko, N. B.; Ivchenko, P. V.; Nifant'ev, I. E.; Bagrov, V. V.; Kuz'mina, L. G.. *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49* (7), 1287–1291.
- (31) Alt, H. G.; Zenk, R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522* (1), 39–54.
- (32) Esteb, J. J.; Bergeron, M.; Dormady, C. N.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675* (1), 97–104. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00239-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00239-0).
- (33) Bader, M.; Marquet, N.; Kirillov, E.; Roisnel, T.; Razavi, A.; Lhost, O.; Carpentier, J.-F.. *Organometallics* **2012**, *31* (23), 8375–8387.
- (34) Chen, Y.-X.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *Catalysis. J. Organomet. Chem.* **1995**, *497* (1), 1–9.
- (35) Thomas, E. J.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *631* (1), 29–35.
- (36) Izmer, V. V.; Agarkov, A. Y.; Nosova, V. M.; Kuz'mina, L. G.; Howard, J. A. K.; Beletskaya, I. P.; Voskoboinikov, A. Z. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, *0* (7), 1131–1136.
- (37) Spaleck, W.; Aulbach, M.; Bachmann, B.; Küber, F.; Winter, A. *Macromol. Symp.* **1995**, *89* (1), 237–247.
- (38) Heuer, B.; Kaminsky, W. *Macromolecules* **2005**, *38* (8), 3054–3059.
- (39) Ewen, J. A.; Elder, M. J. In *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*; Fink, G., Mülhaupt, R., Brintzinger, H. H., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1995; pp 99–109.
- (40) Alt, H. G.; Jung, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562* (2), 229–253.
- (41) Patsidis, K.; Alt, H. G.; Milius, W.; Palackal, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509* (1), 63–71.
- (42) Tohi, Y.; Okamoto, M.; Mori, R.; Nakagawa, T.; Ikenaga, S.; Marubayashi, H.; Nagahashi, K.; Otsuzuki, S. Catalyst for Olefin Polymerization, Method for Producing Olefin Polymer, Method for

- Producing Propylene-Based Copolymer, Propylene Polymer, Propylene-Based Polymer Composition, and Use of Those, September 29, 2016.
- (43) Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21* (12), 456–463.
- (44) Izmer, V. V.; Lebedev, A. Y.; Kononovich, D. S.; Borisov, I. S.; Kulyabin, P. S.; Goryunov, G. P.; Uborsky, D. V.; Canich, J. A. M.; Voskoboynikov, A. Z. *Organometallics* **2019**.
- (45) Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Bagrov, V. V.; Churakov, A. V.; Mercandelli, P.
- (46) Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Bagrov, V. V.; Okumura, Y.; Elder, M.; Churakov, A. V. *Organometallics* **2011**, *30* (21), 5744–5752.
- (47) Okumura, Y.; Seidel, N.; Koelling, Lars. Bisindenyl Zirconocene Complexes as Catalysts Used in the Polymerization of Olefins., December 9, 2004.
- (48) Inazawa, S. J. P. C. L.; Okumura, Y. J. P. C. L.; ONO, M. J. P. C. L.; Sakuragi, T. J. P. C. L. Catalyst for Polyolefin Production and Process for Producing Polyolefin. EP0834519A1, April 8, 1998.
- (49) Hoya, H. WO2008015984A1, February 7, 2008.
- (50) Urakawa, N.; Nakano, M.; Kitahara, Y.; Aburaki, R.; Matsuda, A. US8735499B2, May 27, 2014.
- (51) Irwin, L. J.; Reibenspies, J. H.; Miller, S. A.. *Polyhedron* **2005**, *24* (11), 1314–1324.
- (52) Drago, D.; Pregosin, P. S.; Razavi, A. *Organometallics* **2000**, *19* (9), 1802–1805.
- (53) Naim, A.; Farenc, M.; Hubert-Roux, M.; Chavagnan, T.; Cirriez, V.; Welle, A.; Vantomme, A.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Afonso, C.; et al. *Anal. Chem.* **2019**.
- (54) Razavi Abbas; Bellia Vincenzo; De Brauwer Yves; Hortmann Kai; Peters Liliane; Sirole Sabine; Van Belle Stephan; Thewalt Ulf. *Macromol. Symp.* **2004**, *213* (1), 157–172.
- (55) Razavi, A.; Ferrara, J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435* (3), 299–310.
- (56) Razavi, A.; Atwood, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459* (1), 117–123.
- (57) Razavi, A.; Atwood, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520* (1), 115–120.
- (58) Kaminsky, W.; Rabe, O.; Schauwienold, A.-M.; Schupfner, G. U.; Hanss, J.; Kopf, J. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497* (1), 181–193.
- (59) Lappert, M. F.; Pickett, C. J.; Riley, P. I.; Yarrow, P. I. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, *3*, 805–813.
- (60) Kowala, C.; Wunderlich, J. A. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32* (3), 820–823.
- (61) Bilbrey, J. A.; Kazez, A. H.; Locklin, J.; Allen, W. D. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (14), 1189–1197.
- (62) Jüngling, S.; Mülhaupt, R.; Stehling, U.; Brintzinger, H.-H.; Fischer, D.; Langhauser, F. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1995**, *33* (8), 1305–1317.
- (63) Carvill, A.; Zetta, L.; Zannoni, G.; Sacchi, M. C.. *Macromolecules* **1998**, *31* (12), 3783–3789. <https://doi.org/10.1021/ma9800156>.

- (64) Quevedo-Sanchez, B.; Nimmons, J. F.; Coughlin, E. B.; Henson, M. A. *Macromolecules* **2006**, *39* (13), 4306–4316.
- (65) Shiono, T.; Azad, S. M.; Ikeda, T. *Macromolecules* **1999**, *32* (18), 5723–5727.
- (66) Kawahara, N.; Kojoh, S.; Matsuo, S.; Kaneko, H.; Matsugi, T.; Toda, Y.; Mizuno, A.; Kashiwa, N. *Metallocene Catalysts. Polymer* **2004**, *45* (9), 2883–2888.
- (67) Zhou, Z.; Stevens, J. C.; Klosin, J.; Kümmerle, R.; Qiu, X.; Redwine, D.; Cong, R.; Taha, A.; Mason, J.; Winniford, B.; et al. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 2291–2294.
- (68) Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Vacatello, M.; Segre, A. L. *Macromolecules* **1997**, *30* (20), 6251–6263.
- (69) Grassi, A.; Zambelli, A.; Resconi, L.; Albizzati, E.; Mazzocchi, R. *Macromolecules* **1988**, *21* (3), 617–622.
- (70) Raith, A.; Altmann, P.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (5), 608–634.
- (71) Schrock, R. R.; Bonitatebus, P. J.; Schrodi, Y. *Organometallics* **2001**, *20* (6), 1056–1058.
- (72) Zuccaccia, C.; Tensi, L.; Kuhlman, R. L.; Gies, A. P.; Macchioni, A. *Complexes. ACS Catal.* **2017**, *7* (1), 563–567.
- (73) Bertuleit, A.; Fritze, C.; Erker, G.; Fröhlich, R. *Organometallics* **1997**, *16* (13), 2891–2899.
- (74) Chen, P.; Hinderling, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *195–196*, 377–383.
- (75) Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562* (2), 153–181.
- (76) Kumawal, J.; Kumar Gupta, V. *ACS Catal.* **2020**, 1704–1715..
- (77) Theurkauff, G.; Bader, M.; Marquet, N.; Bondon, A.; Roisnel, T.; Guegan, J.-P.; Amar, A.; Boucekkine, A.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. *Organometallics* **2016**, *35* (2), 258–276.
- (78) Bohnen, H. D.; Fritze, C. D.; Küber, F. D. Procédé de préparation d'un système catalytique à base de métallocène. EP0856523A1, August 5, 1998.
- (79) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179.
- (80) Ciancaleoni, G.; Fraldi, N.; Budzelaar, P. H. M.; Busico, V.; Macchioni, A. *Dalton Trans.* **2009**, *0* (41), 8824–8827.

---

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Les travaux de recherche de ce manuscrit avaient pour objectif de déterminer les causes de la productivité moindre des précatalyseurs de type {Cp/Flu} de symétrie  $C_1$  par rapport aux précatalyseurs de type {SBI} pour la polymérisation isosélective du propylène. Les hypothèses de travail qui ont orienté ces recherches sont : 1) les précatalyseurs {SBI} sont plus productifs que les précatalyseurs {Cp/Flu} car ils génèrent plus d'espèces actives, et 2) les régioerreurs 2,1– conduisent les catalyseurs {Cp/Flu} dans un état dormant réduisant ainsi leur productivité. Bien que les résultats de ces travaux ne permettent pas de répondre totalement à la problématique, ils apportent des éclaircissements sur les comportements de ces catalyseurs.

Les investigations cinétiques en polymérisation du 1-héxène ont révélé qu'il n'y a pas de tendance claire concernant un taux supérieur d'espèces actives pour les complexes {SBI} par rapport aux complexes {Cp/Flu} étudiés. De plus, ces derniers se sont révélés intrinsèquement beaucoup plus actifs, avec de constantes de propagation  $k_p$  supérieures à celles des systèmes {SBI}, quelles que soient les conditions d'activation testées. Certains précatalyseurs {Cp/Flu} présentent une baisse de la quantité de sites actifs, et de productivité, avec des temps d'activation longs. Ce phénomène peut être rapproché de résultats obtenus précédemment dans notre laboratoire qui indiquent la formation d'adduit hétérobimétalliques Zr-Al, par capture de triméthylaluminium, inactifs en polymérisation, à des temps d'activation comparables. Cette correspondance de faits tend à indiquer que la formation de ces adduits pourrait être responsable de la baisse du nombre de sites actifs et donc de la productivité. Cette tendance à la désactivation semble pouvoir être reliée à la structure des complexes. Ainsi, l'implémentation d'un pont diphényléméthylène (CPh<sub>2</sub>)

## Conclusion Générale

---

et des substituants sur les positions 2- et 7- du fragment fluorényle dans la structure d'un précatalyseur {Cp/Flu} permettent de maintenir une bonne activité.

Cette substitution particulière et l'encombrement stérique résultant pourrait prévenir la formation de tels adduits hétérobimétalliques.

Des études sur des structures apparentées permettraient de confirmer cette tendance. La principale difficulté rencontrée ici tient à la réalisation des études cinétiques en elles-mêmes, très chronophages et nécessitant plusieurs réalisations d'une même série de conditions pour consolider la reproductibilité et la signification des résultats. L'amélioration de la reproductibilité (étalon interne directement dans le milieu de polymérisation, etc.) permettrait ainsi d'assurer une évaluation plus rapide voire de transformer ce type d'étude en routine d'évaluation pour chaque nouvelle structure synthétisée. Sous une autre approche, il serait intéressant de tester ou d'adapter l'une des méthodes cinétiques décrites au Chapitre 1, tolérant le MAO, pour vérifier si l'on retrouve des proportions similaires d'espèces actives. À ce sujet la récente méthode publiée par Yu *et al* semble appropriée.

Le développement de nouvelles structures {Cp/Flu}, planifiés pour limiter les régioerreurs 2,1-, a permis l'obtention de plusieurs nouveaux complexes. Les tests de polymérisation avec le propylène ont alors révélé que l'implémentation de groupements stériquement encombrants sur le cyclopentadiényle ou le fragment fluorényle ne permet pas d'améliorer la productivité. Dans les cas le plus défavorables, cette modification entraîne même la recrudescence des stéréoerreurs, une chute de productivité, voire la désactivation complète du catalyseur. Pour un cas, avec des substituants à longues chaînes alkyle, un probable processus de C-H activation a été mis en lumière, ce qui n'est pas une véritable surprise. En outre, l'implémentation d'un pont diphénylsilylène (Ph<sub>2</sub>Si) n'aboutit qu'à une dégradation de la productivité et de la sélectivité.

## Conclusion Générale

---

L'analyse des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des iPP issus de plusieurs complexes {Cp/Flu}, dont ceux développés pendant ces travaux, ne montre pas de tendance(s) claire(s) pouvant relier l'apparition des régioerreurs, qu'elles soient de type 2,1- ou 1,3-, avec la baisse de productivité. Au contraire, la majorité de ces catalyseurs privilégient le mécanisme de  $\beta$ -H élimination plutôt que la formation de sites dormants à la suite d'une insertion 2,1-.

Ces résultats contrastent donc avec ceux obtenus précédemment au sein du laboratoire sur la réactivation d'un système {Cp/Flu} par le dihydrogène ou l'éthylène, montrant la très probable implication directe des insertions 2,1- dans le processus de désactivation. Avec les résultats décrits dans ce manuscrit, l'impact des insertions 2,1- sur la polymérisation du propylène par les complexes {Cp/Flu} paraît moins évident et révèle la complexité de ce sujet, où il n'est pas établi qu'il existe de tendances générales même au sein d'une famille de complexes structurellement très proches, tant les phénomènes possibles sont nombreux.

De fait, les travaux de ce manuscrit ont permis de montrer la sensibilité des {Cp/Flu} à certaines modifications structurelles minimales, ce qui limite -à ce stade- les possibilités de perfectionnement de ces derniers. En ce sens, les résultats obtenus ont permis de refermer plusieurs portes quant à certaines voies d'amélioration de la régiosélectivité des précatalyseurs {Cp/Flu}. D'après les études cinétiques, et l'implication apparente des adduits hétérobimétalliques, la modification des conditions de polymérisation, notamment de la proportion de TMA, pourrait permettre une meilleure augmentation de la productivité que des modifications directes de la structure.

## Conclusion Générale

---

Enfin il est à rappeler que ces comportements sont valables dans les conditions homogènes et sont susceptibles de varier (grandement) lorsque ces catalyseurs sont employés en catalyse hétérogène (greffés sur un support).

---

## Partie expérimentale

---

**Partie expérimentale :**

**General Considerations.** All manipulations were performed under a purified argon atmosphere using standard Schlenk techniques or in a glovebox. Solvents were distilled from Na/benzophenone (THF, Et<sub>2</sub>O) and Na/K alloy (toluene, hexane, and pentane) under nitrogen, degassed thoroughly and stored under nitrogen prior to use. Deuterated solvents (benzene-*d*<sup>6</sup>, toluene-*d*<sup>8</sup>, THF-*d*<sup>8</sup>; >99.5% D, Deutero GmbH and Euroisotop) was vacuum-transferred from Na/K alloy into storage tubes. CDCl<sub>3</sub> and CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were dried and kept over molecular sieves 4Å and vacuum-transferred before use. The ligand precursors 3,6-di-*tert*-butyl-fluorene, 2,7-di-*tert*-butyl-fluorene were generously provided by Total Petrochemicals or synthesized according to literature protocols<sup>1</sup>. The precursors 6,6'-dimethylfulvene<sup>2</sup>, 3-*tert*-butyl-6,6'-diphenyl-fulvene<sup>3,4</sup>, *tert*-butyl-cyclopentadiene(mixture of isomers)<sup>3,4</sup>, (2,7-(*t*Bu)<sub>2</sub>fluorenyl)chlorodiphenylsilane<sup>5</sup>, 2,7-(cumyl)<sub>2</sub>-fluorene and 2,7-(mesityl)<sub>2</sub>-fluorene were prepared according to literature protocols<sup>6</sup>. 6,6'-di-(*n*-butyl)fulvene was synthesized according to patent literature<sup>7</sup>. Hex-1-ène (99%) was purchased from Aldrich, distilled over sodium before use and kept over molecular sieves 4Å. Other starting materials were purchased from Acros, Alfa, Strem and Aldrich, and used as received. MAO (30 wt.% solution in toluene, Albermale; contains *ca.* 10 wt.% of free AlMe<sub>3</sub>) was used as received.

**Instruments and Measurements.** NMR spectra of complexes were recorded on Bruker AM-400 and AM-500 spectrometers in Teflon-valved NMR tubes at 25 °C, unless otherwise indicated. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si NMR chemical shifts are reported in ppm vs. SiMe<sub>4</sub> (0.00), as determined by reference to the residual solvent peaks. <sup>19</sup>F chemical shifts were determined by external reference to aqueous solutions of NaBF<sub>4</sub>. <sup>11</sup>B NMR spectra were referenced to external BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>. Assignment of resonances from 2D <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQC and HMBC NMR experiments. Coupling constants are given in Hertz.

Elemental analyses (C, H, N) were performed using a Flash EA1112 CHNS Thermo Electron apparatus and are the average of two independent determinations. DSC measurements were performed on a SETARAM Instrumentation DSC 131 differential scanning calorimeter at heating rate of 10 °C/min; first and second runs were recorded aftercooling to 30 °C; the reported melting temperatures correspond to the second run. GPC analyses of iPP samples were carried out in 1,2,4-trichlorobenzene at 135 °C at the Total Petrochemicals research center in Feluy (Belgium), using polystyrene standards for universal calibration. <sup>13</sup>C NMR analyses of iPP samples were run on a AM-500 Bruker spectrometer (Total Petrochemicals, Feluy, Belgium) as follows: solutions of ca.200 mg of PP polymer in trichlorobenzene/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mixture at 135 °C in 10 mm tubes, inverse gated experiment, pulse angle 90°, delay 11 sec, acquisition time 1.25 sec, number of scans 6000.

**Typical monitoring of kinetic experiments.** A solution of MAO (2.2 mL of a 30% wt. solution in toluene, 10mmol) was added to an oven dried-Schlenk in the glovebox. To the flask, toluene was added (36mL) under argon and the solution was heated up to the desired temperature. A solution of metallocene precatalyst (0.010 mmol) in toluene (2.0 mL) prepared in the glovebox was added onto the MAO and toluene solution. After the indicated aging time, 1-hexene (10.0 mL, 0.0806 mol) was added rapidly via a syringe. The polymerization reaction was kept under vigorous magnetic stirring for the indicated time and was sampled at regular intervals. The aliquot (0.5mL) were injected into a vial containing 2.0 mL of a standard solution of pentamethylbenzene in THF-MeOH-HCl (35 mg; 100:1:1 v/v). Samples for NMR analysis were filtered and analyzed immediately while samples for GPC measurement were evaporated to dryness in air, re-dissolved in THF and filtrated before analysis.

**Typical propylene polymerization experiment:** Polymerizations were performed in a 300 mL high-pressure glass reactor equipped with a mechanical stirrer (Pelton turbine) and externally heated with a double mantle with a circulating water bath.

The reactor was filled with toluene (150mL) and the desired quantity of MAO (30% wt. solution in toluene). The reactor was thermally equilibrated at the desired temperature for 30 min and vented with propylene. A solution of the catalyst precursor in toluene (ca.2mL) was added by syringe and the reactor pressurized at 5 atm of propylene (Air Liquide, 99.99%). The propylene pressure was immediately increased to 5 atm (kept constant with a back regulator) and the solution was stirred for the desired time (typically 30 min). The temperature inside the reactor was monitored using a thermocouple. The polymerization was stopped by venting the vessel and quenching with a 10% HCl solution in methanol (ca. 3 mL). The polymer was precipitated in methanol (ca.400mL), and 35% aqueous HCl (ca.1mL) was added to dissolve possible catalyst residues. The polymer was collected by filtration, washed with methanol (ca. 200 mL), and dried under vacuum overnight.

**Crystal Structure Determination of 2a-c, e-k and 3b-d,f,h,i.** Diffraction data were collected at 150 K with a D8 VENTURE Bruker AXS diffractometer equipped with a (CMOS) PHOTON 100 detector, [Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , multilayer monochromator). The structure was solved by dual-space algorithm using the SHELXT program<sup>8</sup>, and then refined with full-matrix least-squares methods based on F2 (SHELXL)<sup>9</sup>. For **3c,f** and **h**, the contribution of the disordered solvents to the calculated structure factors was estimated following the BYPASS algorithm<sup>10</sup>, implemented as the SQUEEZE option in PLATON<sup>11</sup>. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. H atoms were finally included in their calculated positions and treated as riding on their parent atom with constrained thermal parameters. Crystal data and details of data collection and structure refinement for the different compounds are given in **Tableau S1** and **S2**.

**Synthesis of Proligand Ph<sub>2</sub>C (3-*t*Bu-Cp)(2,7-*t*Bu<sub>2</sub>-Flu) (2a)**

*n*-BuLi (1.9 mL of a 2.2 M solution in hexanes) was added dropwise to a solution of 2,7-*t*Bu<sub>2</sub>Fluorene (1.06g, 3.8 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20mL) at 0°C. The resulting yellow solution was stirred overnight and a solution of **1a** (1.2g, 4.2 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) was added dropwise. The resulting mixture was stirred one week at 90°C (autoclave conditions). The reaction was cooled to RT and diluted with Et<sub>2</sub>O (30mL) and concentrated NH<sub>4</sub>Cl (30mL). The aqueous phase was extracted two times with Et<sub>2</sub>O (2 × 30mL). The combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub>, evaporated under reduced pressure to give sticky foam which was triturated in MeOH. The resulting powder was stirred in refluxing MeOH for 30 minutes then collected by filtration, washed with MeOH and dried under vacuum. **2a** was obtained as an off-white powder (1.58 g, 74 %). <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 7.6-6.8 (16H, m br, H<sub>arom</sub>), 6.5-5.5 (br m, 3H, H<sub>Cp</sub>, and H<sub>9Flu</sub>), 3.5-2.0 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>(Cp)), 1.25-0.75 (27H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Cp and -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Flu). <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100MHz, 25°C). Some carbons are not observed, the list here is non-exhaustive. δ: 149.1 (C<sup>IV</sup>), 148.9 (C<sup>IV</sup>), 145.4(C<sup>IV</sup>), 144.9 (C<sup>IV</sup>), 139.88 (C<sup>IV</sup>), 139.7 (C<sup>IV</sup>), 130.5 (C<sup>IV</sup>), 130.3 (C<sup>IV</sup>), 127.6 (C<sup>IV</sup>), 126.9 (C<sup>IV</sup>), 126.2 (C<sub>arom</sub>), 124.9 (C<sub>arom</sub>), 124.0 (C<sub>arom</sub>), 123.9 (C<sub>arom</sub>), 122.1, 118.4 (C<sub>arom</sub>) 118.3 (C<sub>arom</sub>), 59.9 (Ph<sub>2</sub>CCpFlu), 35.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.8 (br), 29.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). ASAP-MS (160°C, m/z) [M+H]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>43</sub>H<sub>49</sub>]<sup>+</sup>: 565.38288. Found: 565.3638. Anal. *calcd* for (C<sub>43</sub>H<sub>48</sub>): C (%) 91.43, H (%) 8.57; found: C (%) 91.54, H (%) 8.53.

**Synthesis of zirconium complex {Ph<sub>2</sub>C (2,7-*t*Bu<sub>2</sub>-Flu)(3-*t*Bu-Cp)}ZrCl<sub>2</sub> (3a)**

A 100 mL Schlenk was charged with Ph<sub>2</sub>C(3-*t*Bu-Cp)(2,7-*t*Bu<sub>2</sub>-Flu) (0.98g, 1.73 mmol) was in Et<sub>2</sub>O (20 mL) and cooled to 0°C before *n*-Buli (1.55 mL of a 2.25 M solution in hexanes, 3.46 mmol) was syringed in dropwise and the mixture was stirred overnight. ZrCl<sub>4</sub> (0.405 g, 1.74 mmol) was added, and the mixture became pink after several hours. After 6 days of stirring, the solvent was evaporated. The residue was taken up in dichloromethane and filtrated over celite. *n*-heptane (10 mL) was added, and the dichloromethane was evaporated under vacuum.

The complex was let to crystalize in heptane for one night. The solvent was evacuated, and the crystals washed with heptane then dried in vacuum for two days. The desired complex was obtained as an orange powder (503 mg, 39%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C)  $\delta$ : 8.06-8.04 (m, 3H, 1  $\text{H}_{\text{Ph}}$  (overlapped) +2  $\text{H}_{\text{Flu}}$ ), 7.98 (d,  $J = 7.8$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.89 (2H, t,  $J = 7.0$ ,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.64 (1H, dd  $J = 8.8$ ,  $J = 1.5$ ,  $\text{H}_{\text{Flu}}$ ), 7.61 (dd  $J = 8.8$ ,  $J = 1.5$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Flu}}$ ), 7.49 (2H, qd,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.0$ ,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.37 (t,  $J = 7.5$ , 3H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.33-7.28 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.31(s, 2H,  $\text{H}_{\text{Flu}}$ ), 6.19 (t,  $J = 2.9$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.64 (t,  $J = 2.9$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.55 (t,  $J = 2.9$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 1.17 (s, 3H,  $(\text{tBu})_{\text{Cp}}$ ), 1.03 (s, 9H,  $(\text{tBu})_{\text{Flu}}$ ), 1.02 (s, 9H,  $(\text{tBu})_{\text{Flu}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$ : 150.8 ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Flu}}$ ), 150.7 ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Flu}}$ ), 146.1 ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Cp}}$ ), 145.5 ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Ph}}$ ), 145.4 ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Ph}}$ ), 130.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 129.5( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 129.4( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 129.4( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 129.3( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 127.5( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 127.4 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 127.2 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 126.9 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 125.0( $\text{C}_{\text{Flu}}$ ), 124.9 ( $\text{C}_{\text{Flu}}$ ), 124.4, 124.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 121.9 ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Flu}}$ ), 121.7( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Flu}}$ ), 121.6 ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Flu}}$ ), 121.1 ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Flu}}$ ), 120.6 ( $\text{C}_{\text{Flu}}$ ), 119.8 ( $\text{C}_{\text{Flu}}$ ), 114.6 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 108.9 ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Cp}}$ ), 105.2 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 100.6 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 77.6( $\text{C}_9\text{-Flu}$ ), 58.02  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})$ , 35.3( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.2( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). iASAP-MS (toluene,  $m/z$ )  $[\text{M}]^+$  *calcd* for  $[\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{Zr}]^+$ : 722.20236, found: 722.2022. Anal. *Calcd* for  $(\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{Zr})$ : C(%) 71.24, H(%) 6.40; found: C(%) 70.65 H(%) 6.58.

### Synthesis of (6, 6'-methyl-(*tert*-butyl)-fulvene)

A 1L round bottom flask was charged with cyclopentadiene (45 mL, 0.54 mol), sodium methoxide (34 g, 0.63 mol) and 3-dimethylbutan-2-one (80 mL, 0.63 mol). The resulting brown slurry was stirred thoroughly for three days. HCl 37% (20mL) and water (100mL) were added under ice cooling. The resulting mixture was diluted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (100mL) and the aqueous layer was extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 100mL). The combined organic phases were washed with  $\text{NaHCO}_3$ , dried with  $\text{MgSO}_4$ , and evaporated under vacuum. The crude orange oil was distilled twice under reduced pressure (3 Torr, 45-50 °C) to yield the desired fulvene (**2a**) as a bright orange oil (29.0 g, 36 %).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, 25°C)  $\delta$ : 6.77 (d,  $J = 5.4$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.57 (dt,  $J = 5.4$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.49 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.40 (1H, d (br)  $J = 5.4$ ,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 2.28 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 162.5 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 141.6 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ) 131.0 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) 123.2 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) 122.2 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 39.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.2( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.3( $\text{CH}_3$ ). ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  90/10,  $m/z$ )  $[\text{M}+\text{H}]^+$  *calcd* for  $[\text{C}_{11}\text{H}_{17}]^+$  :149.13303; found: 149.1325.

### Synthesis of 1-(dimethyl-*tert*-butyl)-cyclopentadiene

To a solution of **1b** (15.3 g, 0.1 mol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (200 mL) was added dropwise MeLi (98 mL of a 1.6 M solution in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.16 mol) at  $0^\circ\text{C}$ . The resulting solution was stirred overnight. The white suspension obtained was hydrolyzed with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (50 mL) water (100mL) and diluted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (100mL). The aqueous phase was extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (100mL) and the combined organic phases were dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and evaporated under reduced pressure. The crude product was distilled under vacuum (0.8 Torr,  $45^\circ\text{C}$ ) to yield the desired cyclopentadiene as a bright yellow oil (6.58 g (mix of isomer), 39%) with traces of cyclopentadiene.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 6.05-6.72 (3H, multiple signals,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 3.04-2.96 (2 s, 2H,  $\text{CH}_2(\text{Cp})$ ), 1.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.89 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  (isomer 1): 154.06 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 135.7 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 131.3 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 127.0 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 40.8 ( $\text{CH}_2$ ), 40.5 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 35.8 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ).  $\delta$  (isomer 2): 156.9 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 130.6 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 126.7 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 44.1 ( $\text{CH}_2$ ), 41.4 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 36.3 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ) and both isomers: 26.6 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 23.9 ( $-\text{CH}_3$ ).

### Synthesis of 6, 6'-diphenyl-(2-dimethyl-*tert*-butyl)fulvene (**1b**).

To a solution of 1-(dimethyl-(*tert*-butyl))-cyclopentadiene (6.5 g, 39.5 mmol) was added n-Buli (23 mL of a 2.3 M solution in hexanes) at  $0^\circ\text{C}$ . The resulting suspension was stirred for 2h at RT. A solution of benzophenone (7.55 g, 42 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) was then added dropwise and the stirring continued overnight. The orange reaction was hydrolyzed with 20% aqueous HCl (50mL) and stirred for two additional hours. The aqueous phase was extracted with ether (2 x 50 mL) and the combined organic phases were washed with  $\text{NaHCO}_3$  dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and evaporated under reduced pressure. The red oil obtained crystalized upon cooling and was later recrystallized from methanol.

After drying under vacuum 6,6'-diphenyl-(2-dimethyl-(*tert*-butyl))fulvene was obtained as an orange powder (5.77 g, 44%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C)  $\delta$ : 7.43-7.30 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.65 (dd  $J = 6.0$ ,  $J = 2.0$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.20 (dd,  $J = 6.0$ ,  $J = 2.0$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.00 (t,  $J = 2.0$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 1.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$ : 156.4 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 149.2 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 144. ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 142. ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 135.6 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 132.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 132.2 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 128.7( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 128.8( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 128.2( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 128.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 123.3 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 119.7 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 41.2( $\text{CMe}_2\text{tBu}$ ), 36.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 23.8 (2C,  $\text{CH}_3$ ).

### Synthesis of proligand $\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-(Me}_2\text{tBu)C-Cp})(\text{2,7-tBu}_2\text{-Flu})$ (**2b**)

*n*-BuLi (1.98 mL of a 2.3 M solution in hexanes, 4.54 mmol) was added dropwise at 0°C to a solution of 2,7-di-(*tert*-butyl)-fluorene (1.15 g, mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) and the resulting yellow solution was stirred overnight. A solution of **1b** (1.38, 4.2mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10mL) was added dropwise to this mixture and then resulting solution was stirred at 90°C for one week. After addition of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (50 mL), water (50mL) and  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL), the aqueous layer was extracted with ether (2x20mL) and the combined organic phases were dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and evaporated under reduced pressure. The sticky foam obtained was stirred in refluxing methanol for one hour and cooled down to RT. The vacuum-dried pro-ligand **2b** was obtained as an off-white powder (1.71g, 68 %). X-Ray quality crystals were grown from acetone and analyzed.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, 25°C)  $\delta$ : 8.12-6.58 (br, m, 16H), 6.53-5.42 (br m, 3H, (2  $\text{H}_{\text{Cp}}$ +1 $\text{H}_{\text{Flu}}$ )), 3.36-2.21(br m, 2H, ( $\text{CH}_2$ )), 1.30 - 0.49 (br m, 33H, ( $(\text{CH}_3)_3$ ) +  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25°C). Some carbons are not observed  $\delta$ : 149.10 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 148.9 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 145.4( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 139.8( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 139.7( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 131.4, 130.3, 127.6, 126.23, 126.1, 125.0, 124.0, 123.9, 118.5, 59.5  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})$ , 35.9, 35.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.4, 26.7( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.6, 23.9. ESI ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $m/z$ )  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  *calcd* for  $[\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{Na}]^+$  : 629.41177, found: 629.4118. Anal. *calcd* for ( $\text{C}_{46}\text{H}_{54}$ ): 91.03, H (%) 8.97, found: C (%) 91.68, H(%) 8.87

**Synthesis of zirconium complex {Ph<sub>2</sub>C(3-(Me<sub>2</sub>tBu)C-Cp)(2,7-(tBu)<sub>2</sub>-Flu)}ZrCl<sub>2</sub> (3b)**

The proligand **2b** (1.0g, 1.65 mmol) was solved in ether (15mL) and *n*-BuLi (1.52 ml of 2.3M solution in hexanes, 2.89 mmol) was added dropwise under ice-cooling. The resulting orange/brown mixture was stirred overnight then ZrCl<sub>4</sub> (0.384 g, 3.3 mmol) was added and after 4 hours the reaction turned into a pink suspension. After one night of stirring, ether was removed, and dichloromethane (15mL) was added. The resulting suspension was filtrated by cannula, *n*-heptane (5mL) was added, and the dichloromethane was slowly evaporated. Suitable crystals for X-ray diffraction were grown and analyzed. The solvent was removed, and the rest of the crystals dried under vacuum. The complex was obtained as a red/orange microcrystalline powder (1.2 g, 95%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 8.05 (t, *J* = 9.0, 2H, H<sub>Flu</sub>), 8.01 (d, *J* = 7.1, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.92-7.87 (m, 3H, 2 H<sub>Flu</sub> + H<sub>Ph</sub>), 7.65 (dd, *J* = 1.6, *J* = 8.8, 2H, H<sub>Flu</sub>), 7.60 (dd, 1H, *J* = 8.8, *J* = 1.6, H<sub>Flu</sub>), 7.50-7.46 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.40-7.35 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.33-7.29 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 6.32 (s, 2H, H<sub>Ph</sub>), 6.20 (t, *J* = 3.0, 1H, H<sub>Cp</sub>), 5.62 (t, *J* = 3.0, 1H, H<sub>Cp</sub>), 5.56 (t, *J* = 3.0, 1H, H<sub>Cp</sub>), 1.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 9H, (tBu)<sub>Flu</sub>), 1.03 (s, 9H, (tBu)<sub>Flu</sub>), 0.84 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz, 25°C) δ: 151.0 (C<sup>IV</sup>), 145.8 (C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 145.5 (C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 144.1 (C<sup>IV</sup>), 130.3 (C<sub>Ph</sub>), 129.9 (C<sub>Ph</sub>), 129.7 (C<sub>Ph</sub>), 129.6 (C<sub>Ph</sub>), 129.5 (C<sub>Ph</sub>), 129.4 (C<sub>Ph</sub>), 127.7 (C<sub>Ph</sub>), 127.7 (C<sub>Ph</sub>), 127.2 (C<sub>Ph</sub>), 127.0 (C<sub>Ph</sub>), 125.2 (C<sub>Flu</sub>), 125.1 (C<sub>Flu</sub>), 124.7 (C<sub>Flu</sub>), 124.2 (C<sub>Flu</sub>), 122.2 (C<sup>IV</sup>), 121.9 (C<sup>IV</sup>), 121.7 (C<sup>IV</sup>), 121.2 (C<sup>IV</sup>), 121.0 (C<sub>Flu</sub>), 119.6 (C<sub>Flu</sub>), 116.5 (C<sub>Cp</sub>), 108.3 (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 104.5 (C<sub>Cp</sub>), 103.6 (C<sub>Cp</sub>), 78.0 (C<sub>9</sub>-Flu), 57.8 (Ph<sub>2</sub>CC<sub>P</sub>Flu), 41.8 (C<sup>IV</sup>), 38.2 (C<sup>IV</sup>), 35.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Flu), 35.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Flu), 30.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Flu), 30.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Flu), 26.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 19.7 (CH<sub>3</sub>). iASAP-MS (*m/z*) [M]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>2</sub>Zr]<sup>+</sup> 764.24931, found 764.2490. Anal. Calcd for (C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>2</sub>Zr): C(%) 72.03, H(%) 6.58; found: C(%) 72.27, H(%) 7.30

**Synthesis of 1-(tri-butyl)cyclopentadiene**

In a 1L flask 6,6'-dibutylfulvene (31g, 0.16 mol) was diluted in Et<sub>2</sub>O (200 mL) and cooled to 0°C. MeLi (80mL of a 2.2M solution in Et<sub>2</sub>O) was added dropwise at 0°C. After one night of stirring, the mixture was hydrolyzed with saturated NH<sub>4</sub>Cl (50mL) at 0°C, then diluted with water (100mL) and

Et<sub>2</sub>O (100mL). The aqueous phase was extracted twice with ether (2 × 50mL) and the combined organic phases were dried successively with brine and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation, the yellow oil was distilled under reduced pressure to afford the desired cyclopentadiene as a yellow liquid. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz, 25°C). At least two sets of H<sub>Cp</sub> signals/isomers were detected. As the signals of isomers are overlapping, all the chemical shift are given hereafter δ: 6.56-6.51, 6.50-6.46, 6.45-6.38, 6.30-6.26, 6.16, 5.97 (m, 3H, H<sub>Cp</sub>), 2.97 (d, *J* = 1.1) and 2.83 (d, *J* = 1.1) (2H, CpCH<sub>2</sub>), 1.49-1.44 (6H, m, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.22 (6H, m, CH<sub>2</sub>), 1.11-1.02 (6H, m, CH<sub>2</sub>), 0.91-0.86 (9H, m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 25°C) (only major isomer shifts are given) δ: 154.1 (C<sup>IV</sup>), 133.1 (C<sub>Cp</sub>), 132.8 (C<sub>Cp</sub>), 125.7(C<sub>Cp</sub>), 40.9 (C(nBu)<sub>3</sub>), 37.3 (CH<sub>2</sub> Cp) 36.1 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>).

### Synthesis of 6, 6'-diphenyl-2-(tributyl)-fulvene (1c)

*n*-Buli (11.3 mL of 2.5 M solution in hexanes, 28 mmol) was added dropwise to a solution of 1-(tributyl)-cyclopentadiene (6.4 g, 25.8 mmol) in Et<sub>2</sub>O (100mL) and stirred one night at RT. A solution of benzophenone (5.2g, 28.3 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20mL) was added, the reaction turned orange after some minutes and the stirring was continued overnight. HCl 10% (20mL) was added and the mixture stirred for one additional night. The aqueous phase was extracted one time with Et<sub>2</sub>O (50mL), and the combined organic phases washed with saturated NaHCO<sub>3</sub>, brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was then evaporated, and methanol was added to the resulting red oil. An orange powder precipitated, was washed with methanol and dried under vacuum to yield the expected fulvene (3.6g, 34%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 7.41-7.36 (m, 6H, H<sub>Ph</sub>), 7.34-7.28 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>), 6.59 (dd, *J* = 5.5, *J* = 2.0, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.59 (dd, *J* = 5.5, *J* = 2.0, H<sub>Cp</sub>), 5.93 (t, *J* = 2.0, 1H, H<sub>Cp</sub>), 1.49-1.45 (m, 6H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.27 (hex, *J* = 7.3, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.16-1.08 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, *J* = 7.3, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100MHz, 25°C) δ: 156.8 (C<sup>IV</sup>), 148.3 (C<sup>IV</sup>), 144.5 (C<sup>IV</sup>), 142.1 (C<sub>Ph</sub>), 142.0 (C<sub>Ph</sub>), 132.9 (C<sub>Cp</sub>), 132.2 (C<sub>Ph</sub>), 132.2 (C<sub>Ph</sub>), 128.7 (C<sub>Ph</sub>), 128.6 (C<sub>Ph</sub>), 128.1 (C<sub>Ph</sub>), 128.0 (C<sub>Ph</sub>), 125.1 (C<sub>Cp</sub>), 118.6 (C<sub>Cp</sub>), 41.7(C(nBu)<sub>3</sub>), 36.3 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 26.3 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 23.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>).

**Synthesis of proligand Ph<sub>2</sub>C(3-(*n*Bu)<sub>3</sub>-Cp)(2,7-(*t*Bu)<sub>2</sub>-Flu) (2c)**

*n*-BuLi (1.72 mL of 2.3 M solutions in hexanes) was added dropwise to a solution of 2,7-(*t*Bu)<sub>2</sub>fluorene (1.0 g, 3.6 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10mL) at 0°C. After one night of stirring, a solution of **1c** (1.49 g, 3.6 mmol) in diethylether (10mL) was cannulated in and the resulting mixture was stirred for 7 days at 90°C. The reaction was quenched with NH<sub>4</sub>Cl (50mL) and diluted with water and Et<sub>2</sub>O (50mL). The aqueous phase was extracted with diethyl ether (2x20mL). The organic phases were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The solid foam obtained after drying was stirred in refluxing methanol for 30 minutes. After filtration and drying under vacuum 1.78g (72%) of **2c** were obtained as an off-white powder. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 8.22-6.22 (br m, 16H, H<sub>arom</sub>), 6.10-5.37 (br m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 5.00-4.75 (br s, 1 H, H<sub>Flu</sub>), 3.46-2.16 (2H, br m, -CH<sub>2</sub>(Cp)), 1.41-0.57 (br m, 45H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Flu, 6 -CH<sub>2</sub>-, 3 -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100MHz, 25°C) δ: 149.1, 145.8, 140.1, 130.7 (br), 130.2 (br), 128.3(br), 126.4, 125.1 (br), 124.0, 118.7, 59.6(br) Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu), 37.03 (br), 35.2, 31.8 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 26.0 (br), 24.0, 14.6(CH<sub>3</sub>). ESI-MS (CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90/10), *m/z*) [M+Na]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>Na]<sup>+</sup>: 713.5056, found: 713.5059. Anal. *calcd* for (C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>): C(%) 90.37 H (%) 9.63, found: C(%) 90.29 H(%) 9.68.

**Synthesis of zirconium complex {Ph<sub>2</sub>C(3-(*n*Bu)<sub>3</sub>C-Cp)(2,7-(*t*Bu)<sub>2</sub>-Flu)}ZrCl<sub>2</sub> (3c)**

A Schlenk was charged with **3c** (1.08g, 1.56 mmol) and ether (15mL). *n*-BuLi (1.3 mL, 2.3M solution in hexanes) was added dropwise under ice-cooling and the resulting orange/brown mixture stirred overnight. ZrCl<sub>4</sub> (384mg, 1.65 mmol) was added and after 4 hours the reaction turned into an orange suspension. After one night of stirring, the solvent was evaporated, dichloromethane (15mL) was syringed in and the LiCl was removed by cannula filtration. *n*-Heptane (5mL) was added to the solution and the dichloromethane was slowly evaporated. Crystals suitable for X-ray diffraction were grown and were analyzed. The complex was isolated as a pink microcrystalline powder (311 mg, 25%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 8.02 (d, *J* = 8.8, 2H, H<sub>Flu</sub>), 7.97 (d, *J* = 8.0, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.93 (d, *J* = 8.0, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.88 (t, *J* = 7.0, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.64 (dd, *J* = 8.8, *J* = 1.6, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.59 (1H,

dd,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.6$ ,  $H_{Flu}$ ), 7.48 (tt,  $J = 7.7$ ,  $J = 1.6$ , 2H,  $H_{Ph}$ ), 7.40-7.5 (m, 2H,  $H_{Ph}$ ), 7.33-7.28 (m, 2H,  $H_{Ph}$ ), 6.31 (s, 2H,  $H_{Flu}$ ), 6.16 (t,  $J = 3.0$ , 1H,  $H_{Cp}$ ), 5.64 (t,  $J = 3.0$ , 1H,  $H_{Cp}$ ), 5.53 (t,  $J = 3.0$ , 1H,  $H_{Cp}$ ), 1.63-1.55 (2 H, m,  $-CH_2-$ ), 1.49-1.41 (m, 2H,  $-CH_2-$ ), 1.27-1.10 (m, 12H,  $-CH_2-$ ), 1.04 (s, 9H,  $(tBu)_{Flu}$ ), 1.03 (9H,  $(tBu)_{Flu}$ ), 0.85 (t,  $J = 7.0$ , 9H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 100 MHz, 25°C)  $\delta$ : 150.7 ( $CC(CH_3)_3$ ), 150.6 ( $CC(CH_3)_3$ ), 145.6 ( $C^{IV}$ ), 145.5 ( $C^{IV}$ ), 144.4 ( $CC(nBu)_3$ ), 130.0 ( $C_{Ph}$ ), 129.9 ( $C_{Ph}$ ), 129.5 ( $C_{Ph}$ ), 129.4 ( $C_{Ph}$ ), 129.3 ( $C_{Ph}$ ), 129.2 ( $C_{Ph}$ ), 127.5 ( $C_{Ph}$ ), 127.5 ( $C_{Ph}$ ), 127.0 ( $C_{Ph}$ ), 126.9 ( $C_{Ph}$ ), 125.1 ( $C_{Flu}$ ), 124.9 ( $C_{Flu}$ ), 124.5 ( $C_{Ph}$ ), 124.0 ( $C_{Ph}$ ), 122.3 ( $C^{IV}$ ), 121.8 ( $C^{IV}$ ), 121.3 ( $C^{IV}$ ), 121.2 ( $C^{IV}$ ), 120.6 ( $C_{Flu}$ ), 119.8 ( $C_{Flu}$ ), 116.8 ( $C_{Cp}$ ), 108.7 ( $C^{IV}_{Cp}$ ), 104.5 ( $C_{Cp}$ ), 101.9 ( $C_{Cp}$ ), 77.4 ( $C_{9-Flu}$ ), 57.6 ( $Ph_2C(Cp)(Flu)$ ), 42.8 ( $C(nBu)_3$ ), 37.7 ( $CH_2$ ), 35.3 ( $C(CH_3)$ ), 35.2 ( $C(CH_3)$ ), 30.8 ( $C(CH_3)$ ), 30.7 ( $C(CH_3)$ ), 26.8 ( $CH_2$ ), 23.9 ( $CH_2$ ), 14.31 ( $CH_3$ ). iASAP-MS (m/z)  $[M+H]^+$  calcd for  $[C_{52}H_{64}Cl_2Zr]^+$ : 848.34321, found 848.3426.

### Synthesis of zirconium complex $\{Ph_2C(3-(nBu)_3C-Cp)(2,7-(tBu)_2-Flu)\}ZrMe_2$ (**3c-Me**)

To a solution of **3c** (282 mg, 0.33 mmol) in toluene (20 mL) was added MeMgBr (0.41 mL of a 2.85 M in Et<sub>2</sub>O, 3.5 eq) and the mixture was heated for 4 h at 80°C. The reaction was cooled down and evaporated to dryness. The yellow residue was dissolved in heptane (4 x 10 mL) and filtrated by cannula. The filtrate was evaporated to dryness affording compound **3d** as a yellow powder (160 mg, 60%).  $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ , 500 MHz, 25°C)  $\delta$ : 8.16 (dt  $J^{ortho} = 8.0$   $J^{meta} = 1.5$ , 1H,  $H_{Ph}$ ), 8.07 (dt  $J^1 = 8.0$   $J^2 = 1.5$ , 1H,  $H_{Ph}$ ), 8.03 (d,  $J^{ortho} = 8.7$ , 1H, Flu-H<sub>5</sub>), 8.01 (d,  $J = 8.7$ , 1H, Flu-H<sub>5</sub>), 7.73 (, dt  $J^1 = 8.0$ ,  $J^2 = 1.5$ , 1H,  $H_{Ph}$ ), 7.68 (1H, dt  $J = 8.0$ ,  $J = 1.5$ ,  $H_{Ph}$ ), 7.52 (1H, dd,  $J^{ortho} = 8.7$   $J^{meta} = 1.7$ , Flu-H<sub>3</sub> / Flu-H<sub>6</sub>), 7.46 (dd,  $ortho J = 8.7$ ,  $meta J = 1.7$ , 1H, Flu-H<sub>3</sub> / Flu-H<sub>6</sub>), 7.24 (td,  $^3J = 7.7$ ,  $J = 1.5$ , 1H,  $H_{Ph}$ ), 7.13 (td  $^3J = 7.7$ ,  $^3J = 1.5$ , 1H,  $H_{Ph}$ ), 7.05 (2H,  $H_{Ph}$ ), 6.95 (2H, m,  $H_{Ph}$ ), 6.49 (d,  $J = 1.5$ , 1H, Flu-H<sub>1</sub> / Flu-H<sub>8</sub>), 6.42 (d,  $^3J = 1.5$ , 1H, Flu-H<sub>1</sub> / Flu-H<sub>8</sub>), 6.26 (t  $J = 2.7$ , 1H,  $H_{Cp}$ ), 5.69 (1H, t  $J = 2.7$ ,  $H_{Cp}$ ), 5.60 (t,  $^3J = 2.7$ , 1H,  $H_{Cp}$ ), 1.69 (m, 6H,  $-CH_2-CH_2-$ ), 1.41 (m, 6H,  $-CH_2-CH_2-$ ), 1.31 (h,  $^3J = 7.3$ , 6H,  $-CH_2-CH_3$ ), 0.95 (t,  $^3J = 7.3$ , 9H,  $-CH_2-CH_3$ ), -0.99 (3H, s, Zr-Me), -1.09 (3H, s, Zr-Me).  $^{13}C$  NMR ( $C_6D_6$ , 125 MHz, 25°C)  $\delta$ : 148.5 ( $C-C(CH_3)_3$ ), 148.4 ( $CC(CH_3)_3$ ), 146.7 ( $C_{quat Ph}$ ),

146.5 ( $C^{IV}_{Ph}$ ), 137.6 ( $C^{IV}_{Cp}$ ), 130.3 ( $C_{Ph}$ ), 130.2 ( $C_{Ph}$ ), 128.9 ( $C_{Ph}$ ), 128.7 ( $C_{Ph}$ ), 128.6 ( $C_{Ph}$ ), 127.0 ( $C_{Ph}$ ), 126.8 ( $C_{Ph}$ ), 126.7 ( $C_{Ph}$ ), 126.6 ( $C_{Ph}$ ), 124.0 ( $C_{Flu}$ ), 123.7 ( $C^{IV}_{Flu}$ ), 123.6 ( $C_{Flu}$ ), 123.1 ( $C^{IV}_{Flu}$ ), 121.64 ( $C_{Flu}$ ), 121.58 ( $C_{Flu}$ ), 120.18 ( $C_{Flu}$ ), 119.3 ( $C_{Flu}$ ), 119.1 ( $C^{IV}_{Flu}$ ), 118.2 ( $C^{IV}_{Flu}$ ), 111.4 ( $C_{Cp}$ ), 103.5 ( $C_{Cp}$ ), 103.3 ( $C_{Cp}$ ), 101.4 ( $C_{Cp}$ ), 75.1 ( $C_9$ -Flu), 57.6 ( $Ph_2C(Cp)(Flu)$ ), 42.6 ( $C(nBu)_3$ ), 38.7 ( $-CH_2-CH_2$ ), 37.3 ( $Zr-CH_3$ ), 35.2 ( $C(CH_3)_3$ ), 35.1 ( $C(CH_3)_3$ ), 33.3 ( $Zr-CH_3$ ), 31.3 ( $C(CH_3)_3$ ), 31.2 ( $C(CH_3)_3$ ), 27.2 ( $-CH_2-CH_2-$ ), 24.0 ( $-CH_2-CH_3$ ), 14.5 ( $CH_3$ ). iASAP-MS and EA could not be obtained for this compound.

### Synthesis of the proligand $Ph_2C(3-(nBu)_3C-Cp)(3.6-(tBu)_2-Flu)$ (**2d**)

In a similar protocol than for pro-ligand **2c**, compound **2d** was synthesized from 3,6-(di-*tert*-butyl)fluorene (1.25 g, 4.5 mmol), *n*-BuLi (2.2 mL of 2.3 M in hexanes, 4.9 mmol) and **1c** (1.97 g, 4.8 mmol). The product was isolated as pale orange powder (2.05 g, 66%).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25°C)  $\delta$ : 7.80-6.58 (br m, 16H,  $H_{Ph}$ ), 6.52-6.37 (br m, 3H,  $2H_{Cp} + H_9$ -Flu), 1.48-1.02 (br m + br s, 36 H,  $CH_2 + C(CH_3)_3$ ), 0.98-0.78 (m, 9H,  $(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$  (100 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25°C) (some carbons not observed or very broad, the signals of carbons from the butyl arms are somehow doubled)  $\delta$ : 153.8 ( $C^{IV}$ ), 150.7 ( $C^{IV}$ ), 150.4 ( $C^{IV}$ ), 143.3 ( $C^{IV}$ ), 142.6 ( $C^{IV}$ ), 142.6 ( $C^{IV}$ ), 130.8 ( $C^{IV}$ ), 130.7 ( $C^{IV}$ ), 130.2 ( $C^{IV}$ ), 128.3, 128.2, 127.0, 126.2, 126.1 ( $C^{IV}$ ), 125.2, 123.8, 123.6, 116.1, 116.0, 60.8 ( $Ph_2C(Cp)(Flu)$ ), 59.5, 53.9 ( $C^9$ -Flu), 42.3 ( $C^{IV}$ ), 41.5 ( $C^{IV}$ ), 37.2 ( $CH_2$ ), 36.1 ( $CH_2$ ), 35.1 ( $C(CH_3)_3$ ), 35.1 ( $C(CH_3)_3$ ), 31.9 ( $C(CH_3)_3$ ), 31.8 ( $C(CH_3)_3$ ), 26.4 ( $CH_2$ ), 26.2 ( $CH_2$ ), 24.1 ( $CH_2$ ), 24.0 ( $CH_2$ ), 14.6 ( $CH_3$ ), 14.6 ( $CH_3$ ). ASAP-MS (160°C,  $m/z$ )  $[M+H]^+$  *calcd* for  $[C_{52}H_{67}]^+$ : 69152373, found: 691.5234. Anal. *calcd* for  $C_{52}H_{66}$ : C (%) 90.37 H (%) 9.63, found: C (%) 90.63, H (%) 9.56.

### Synthesis of zirconium complex $\{Ph_2C(3-(nBu)_3C-Cp)(3.6-tBu_2-Flu)\}ZrCl_2$ (**3d**)

A Schlenk was charged with **2d** (1.5 g, 2.1 mmol) and diethylether (25 mL). *n*-BuLi (2.0 mL, 2.3 M solution in hexanes, 4.6 mmol) was added dropwise under ice-cooling and the resulting orange/red mixture was stirred overnight.  $ZrCl_4$  (0.505 g, 2.17 mmol) was added and after 4 hours the reaction

turned into an orange suspension. After 4 days of stirring, the solvent was evaporated, dichloromethane (15mL) was syringed in and the LiCl was removed by cannula filtration. n-heptane (5mL) was added to the solution and dichloromethane was slowly evaporated. The red powder which precipitated was filtrated and the filtrate cooled down to  $-30^{\circ}\text{C}$ . From the latter, crystals suitable for X-ray diffraction were grown and analyzed. The rest of the red crystals were dried under vacuum. to yield the desired complex (138 mg, 7%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$ : 8.33 (d,  $J^{\text{meta}} = 2.1$ , 1H, H5/H4<sub>Flu</sub>), 8.32 (dd,  $^{\text{meta}}J = 2.1$ , H5/H4<sub>Flu</sub>, 1H), 8.14 (dt,  $^3J = 8.0$ ,  $^3J = 1.5$ , 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.96 (dt,  $^3J = 8.0$ ,  $J = 1.5$ , 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.76 (dt,  $J = 8.0$ ,  $J = 1.5$ , 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.72 (dt,  $^3J = 8.0$ ,  $J = 1.5$ , 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.26 (td,  $J = 7.7$ ,  $J = 1.4$ , 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.13 (td,  $J = 7.7$ ,  $J = 1.4$ , 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.07-7.02 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.00 - 6.95 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 6.92 (dt,  $J = 9.1$ ,  $J = 2.1$  2H, H1+H8<sub>Flu</sub>), 6.59 (d,  $J = 9.1$ , 1H, H2/H7<sub>Flu</sub>), 6.47 (d,  $J = 9.1$ , 1H, H2/H7<sub>Flu</sub>), 6.34 (t,  $J = 3.0$ , 1H, H<sub>Cp</sub>), 5.89 (t,  $^3J = 3.0$ , 1H, H<sub>Cp</sub>), 5.84 (t,  $J = 3.0$ , 1H, H<sub>Cp</sub>), 1.86-1.64 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 1.49-1.37 (6H, m, CH<sub>2</sub>), 1.34 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.33 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.31-1.24 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t,  $^3J = 7.2$ , 9H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$ : 150.8 (C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 150.5 (C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 146.0 (C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 145.9 (C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 143.8(C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 130.1(C<sub>Ph</sub>), 130.0 (C<sub>Ph</sub>), 129.4(C<sub>Ph</sub>), 129.3(C<sub>Ph</sub>), 129.1(C<sub>Ph</sub>), 128.9(C<sub>Ph</sub>), 127.9(C<sub>Flu</sub>), 127.8(C<sub>Flu</sub>), 127.4(C<sub>Ph</sub>), 127.2(C<sub>Ph</sub>), 126.9(C<sub>Ph</sub>), 126.8(C<sub>Ph</sub>), 124.3(C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 124.1(C<sub>Flu</sub>), 123.5(C<sub>Flu</sub>), 123.3(C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 121.0(C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 120.1(C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 120.1(C<sub>Flu</sub>), 119.5(C<sub>Flu</sub>), 117.3(C<sub>Cp</sub>), 109.9(C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 105.0(C<sub>Cp</sub>), 102.6(C<sub>Cp</sub>), 78.0(C<sub>9-Flu</sub>), 58.1 (Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)), 43.0(C(nBu)<sub>3</sub>), 38.1(CH<sub>2</sub>), 35.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>), 24.0 (CH<sub>2</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>). iASAP-MS (m/z) [M]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>52</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>2</sub>Zr]<sup>+</sup>: 848.34321, found: 848.3432. Anal. *Calcd* for (C<sub>43</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>Zr): C(%) 73.37, H(%) 7.58; found: C(%) 73.73 H(%) 7.82.

### Synthesis of 1-(cyclohexyl-methyl-cyclopentadiene)

MeLi (100mL of a 1.6M solution in Et<sub>2</sub>O, 0.16 mol) was added dropwise at  $0^{\circ}\text{C}$  on a solution of 6,6'-cyclohexylfulvene (24g, 0.16 mol) in diethyl ether (250mL) and the resulting solution was slowly warmed up at RT.

After one night of stirring, the mixture was slowly hydrolyzed under ice cooling with sat.NH<sub>4</sub>Cl (50mL). The aqueous phase was extracted with diethylether (2×50mL) and the combined organic phases were washed with brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduce pressure. The yellow liquid obtained was distilled under reduced pressure (80°C, 1 Torr) to yield the product as a yellow oil (9.4g, 35%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz, 25°C) at least two isomers detected, (as the isomers signals are overlapping, the chemicals shifts for both isomers are given hereafter) δ: 6.62-659 , 6.47-6.42 , 6.29-6.27, 6.21-6.20 and 6.03-6.01(m, 3H, H<sub>Cp</sub>), 2.98 and 2.93 (2 q, *J*=1.5, 2H, CH<sub>2Cp</sub>) , 1.80-1.75 (m, 2H, CH<sub>2Cyclo</sub>), 1.56-1.35 ( m, 8H, CH<sub>2Cyclo</sub>), 1.11 and 1.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz,25°C) δ 158.9 and 156.0 (C<sup>IV</sup>) 133.5 (C<sub>Cp</sub>), 132.8 C<sub>Cp</sub>), 132.3 130.3 124.8 123.9(C<sub>Cp</sub>), 41.2 and 39.9 (CH<sub>2Cp</sub>) , 38.4 and 37.5 (2C,CH<sub>2</sub>), 29.4 and 27.7 (br CH<sub>3</sub>),26.6 and 26.5 (CH<sub>2</sub>), 22.8 and 22.7 (2C, CH<sub>2</sub>), aliphatic quaternary carbon not observed. ASAP-MS (50°C, m/z) [M+H]<sup>+</sup> calcd for [C<sub>12</sub> H<sub>19</sub>]<sup>+</sup> 163.14813, found:163.1482.

### Synthesis of 6,6'-diphenyl-(2-cyclohexyl-methyl)fulvene (1e)

n-BuLi (24 mL of a 2.5M solution in hexanes, 0.061 mol) was added dropwise to a yellow solution of 1-(cyclopenta-1,4-dien-1-yl)-1-methylcyclohexane (9.0g, 0.056mol) in Et<sub>2</sub>O (250mL) at 0°C. The solution turned progressively to a white suspension. After 4h of stirring, a solution of benzophenone (11.2 g, 6.1 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20 mL) was added dropwise and the resulting orange mixture was stirred overnight. HCl 20% (50 mL) was then added and the resulting biphasic mixture was stirred for two additional hours. The organic phase was washed successively with sat.NaHCO<sub>3</sub> and brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under vacuum. The resulting highly viscous red oil was stirred with MeOH. The orange solid which precipitated was filtrated and washed several times with MeOH, then dried under vacuum to give the expected fulvene as an orange powder (6.8 g, 37 %). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 7.39-7.29 (m, 10H, H<sub>Ph</sub>), 6.64 (dd, *J* = 5.4, *J* = 1.7, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.27 (dd, *J* = 5.4, *J* = 1.7, 1H, H<sub>Cp</sub>), 1.82-1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.46(m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz, 25°C) δ: 157.9 (C<sup>IV</sup>), 148.9 (C<sup>IV</sup>), 144.2 (C<sup>IV</sup>), 141.8 (C<sup>IV</sup>), 141.7 (C<sup>IV</sup>), 132.4 (C<sub>Cp</sub>),

132.1(C<sub>Ph</sub>), 132.0 (C<sub>Ph</sub>), 128.4 (C<sub>Ph</sub>), 128.3 (C<sub>Ph</sub>), 127.8 (C<sub>Ph</sub>), 127.7(C<sub>Ph</sub>), 125.2 (C<sub>Cp</sub>), 116.2 (C<sub>Cp</sub>) 37.3 (2C, CH<sub>2</sub>), 35.9 (C<sup>IV</sup>), 27.5 (CH<sub>3</sub>), 26.5 (1C, CH<sub>2</sub>), 22.8 (2C, CH<sub>2</sub>). ASAP-MS (95°C, m/z) [M+H]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>]<sup>+</sup>: 327.21073 found: 327.2103.

### Synthesis of proligand Ph<sub>2</sub>C(3-(MeCyclo)C-Cp)(2,7-*t*Bu<sub>2</sub>-Flu) (2e)

Using a similar protocol for the synthesis of **2b**, **2f** was synthesized from nBuLi (2.4 mL of a 2.5 M solution in hexanes, 5.6 mmol), 2,7-(di-*tert*-butyl)fluorene (1.55 g, 5.6 mmol) and **1e** (2.0 g, 6.1 mmol). The product was obtained as an off-white powder (2.17g, 63%). Suitable crystals for X-ray diffraction analysis were grown from acetone. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 8.10-6.58 (br m, 16H, H<sub>arom</sub>), 6.51-5.37 (br s, 3H, H<sub>Cp</sub>), 5.23-4.71 (br, 1H, H<sub>Flu</sub>), 3.31-2.12 (br m, 2H, CH<sub>2</sub> (Cp)), 1.78-0.60 (br m, 31H, CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100MHz, 25°C) (some carbons are not observed) δ: 148.9 (C<sup>IV</sup>), 145.4, 139.8, 130.2, 128.6, 126.2, 124.9, 123.8, 118.4, 59.7(Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)), 38.3(CH<sub>2</sub>), 36.7 (C<sup>IV</sup>), 35.0 (C<sup>IV</sup>), 31.5 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>). ASAP-MS (210°C, m/z) (C<sub>46</sub>H<sub>53</sub>) [M+H]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>46</sub>H<sub>53</sub>]<sup>+</sup> 605.41418, *found*: 605.4142. Anal. *calcd* for (C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>): C(%) 91.34, H(%) 8.66, *found*: C(%) 91.11, H(%) 8.49.

### Synthesis of zirconium complex {Ph<sub>2</sub>C(3-Me(Cyclo)-Cp)(2,7-*t*Bu<sub>2</sub>-Flu)}ZrCl<sub>2</sub> (3e)

**2e** (0.502 g, 0.83 mmol) was charged in a Schlenk with diethylether (20mL). n-BuLi (0.7 mL of a 2.5 solution in hexanes, 1.74 mmol) was added dropwise at 0°C and the mixture stirred at RT overnight. ZrCl<sub>4</sub> (0.211 mg, 0.91 mmol) was added and the resulting brown mixture slowly turned orange. After two days of stirring, the solvent was removed, and the orange residue extracted with dichloromethane (5 mL) and heptane (3×10mL). The solvent was reduced to 5 mL and the orange precipitate was washed with hot heptane (3×5mL). The bright orange powder recovered at the end was dried under vacuum and identified as complex **3f** (142 mg, 22%). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500MHz, 25°C) δ: 8.00 (dt, *J* = 8.0, *J* = 1.5, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.96 (d, *J* = 9.0, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.93 (d, *J* = 9.0, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.86 (dt, *J* = 8.0, *J* = 1.5, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.67 (dt, *J* = 8.0, *J* = 1.5, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.64 (dt, *J* = 8.0, *J* = 1.5, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.58 (td, *J* = 9.0

,  $J = 1.6$ , 2H, H<sub>Flu</sub>), 7.19-7.13 (m, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.09-7.04 (m, 2H, H<sub>arom</sub>), 6.98-6.95 (m, 2H, H<sub>arom</sub>), 6.53 (s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 6.50 (s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 6.29 (t,  $J = 2.9$ , 1H, H<sub>Cp</sub>), 5.84-5.82 (m, 2H, 2 H<sub>Cp</sub>), 1.80-1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.19 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.13 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 25°C)  $\delta$ : 150.4 (C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 150.0 (C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 147.3(C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 145.8 (C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 145.6 (C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 130.2 (C<sub>Ph</sub>), 129.9 (C<sub>Ph</sub>), 129.2 (C<sub>Ph</sub>), 129.1(C<sub>Ph</sub>), 129.0 (C<sub>Ph</sub>), 129.0 (C<sub>Ph</sub>), 127.1(C<sub>Ph</sub>), 127.1(C<sub>Ph</sub>), 127.0 (C<sub>Ph</sub>), 126.8 (C<sub>Ph</sub>), 124.9(C<sub>Flu</sub>), 124.9 (C<sub>Flu</sub>), 124.8 (C<sub>Flu</sub>), 124.5 (C<sub>Flu</sub>), 122.2 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 121.9 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 121.8 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 121.2 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 120.6 (C<sub>Flu</sub>), 119.8 (C<sub>Flu</sub>), 114.4 (C<sub>Cp</sub>), 109.1 (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 104.9 (C<sub>Cp</sub>), 100.0(C<sub>Cp</sub>), 77.8 (C<sub>9</sub>-Flu), 58.0 (Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)), 38.4(CH<sub>2</sub>), 37.2(CH<sub>2</sub>), 36.4(CC(CycloCH<sub>3</sub>)), 35.3(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.2 (-CH<sub>2</sub>-), 22.6(CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 22.4(CH<sub>2</sub>). iASAP-MS ( $m/z$ ) [M]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>Cl<sub>2</sub>Zr]<sup>+</sup> : 762.23366; found: 762.2336. Elemental analysis could not be obtained for this compound.

### Synthesis of pro-ligand Ph<sub>2</sub>C(3-*t*Bu-Cp)(Octyl-Flu) (2f)

Following the protocol established for compound **2b**, pro-ligand **2f** was obtained from octylfluorene (2.5g, 6.4 mmol), n-BuLi (5.4mL of 2.5M solution in hexanes, 13.4 mmol) and 6,6'-diphenyl-(2-*tert*-butyl)fulvene (2.04g, 7.1 mmol). The desired compound was obtained as a white powder (3.4g, 78%). X-ray quality crystals were grown from acetone and analyzed. <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C)(shows only broad signals)  $\delta$ : 7.97-5.37 and 5.27-4.66 (br m, 16+1H, H<sub>arom</sub>+H<sub>Cp</sub>+H<sub>9Flu</sub>), 3.32-2.16 (br m, 2H, CH<sub>2</sub>(Cp)), 1.73-1.55 (br m, 8H, CH<sub>2</sub> (Octyl)), 1.28 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>(Octyl)), 1.28 (br s, 6H, CH<sub>3</sub> (Octyl)), 1.21-0.55 (br m), CH<sub>3</sub>(*t*Bu), (9H) and CH<sub>3</sub>(octyl) (12H)). <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C) (some carbons are not observed): 143.8 142.6, 130.5, 128.2, 127.1, 126.3, 125.8, 125.2, 116.5, 60.3(Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)), 35.9(CH<sub>2</sub>), 35.7(CH<sub>2</sub>), 34.8 (C<sup>IV</sup>), 34.7 (C<sup>IV</sup>), 32.3(CH<sub>3</sub>), 32.3(CH<sub>3</sub>), 32.3(CH<sub>3</sub>), 32.0 (CH<sub>3</sub>). ASAP-MS (210°C,  $m/z$ ) [M+H]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>51</sub>H<sub>61</sub>]<sup>+</sup> 673.47678, found: 673.4770. Anal. *calcd* for (C<sub>51</sub>H<sub>60</sub>): C (%) 91.01, H (%) 8.99, found: C(%) 91.65, H (%) 8.94.

**Synthesis of zirconium complex {Ph<sub>2</sub>C(3-*t*Bu-Cp)(Octyl-Flu)}ZrCl<sub>2</sub> (3f)**

In a Schlenk **2f** (0.98, 1.5 mmol) was stirred at 0°C in diethylether (20 mL). *n*-BuLi (1.3 mL of a 2.5 M solution in hexanes, 3.1 mmol) was added dropwise and the mixture slowly warmed to RT. After one night of stirring, the mixture was cooled again to 0°C and ZrCl<sub>4</sub> (0.373 g, 1.6 mmol) was added in one portion. The brown mixture slowly turned deep red. The solvent was removed, and the red residue extracted with dichloromethane (5mL) and heptane (2 × 10mL). The mixture was concentrated to 5mL and the red precipitate was filtrated and washed with hot heptane (3×5mL). The red/pink powder obtained was dried under vacuum and identified as complex **3f** (140 mg, 12%). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500MHz, 25°C) δ: 8.40 (s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 8.40 (s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 8.01 (dt, *J* = 8.0, *J* = 1.5, 1H), 7.86 (dt, *J* = 8.0, *J* = 1.5, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.73 (td, *J* = 7.3, *J* = 6.6, 1.5, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.18-7.14 (m(overlap with solvent), 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.12 – 7.08 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.00 – 6.96 (q, *J* = 7.3, 2H, H<sub>Ph</sub>), 6.46 (s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 6.43 (s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 6.20 (t, *J* = 3.0, 1H, H<sub>Cp</sub>), 5.77 (t, *J* = 3, 1H, H<sub>Cp</sub>), 5.70 (t, *J* = 3.0, 1H, H<sub>Cp</sub>), 1.67-1.57 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 25°C) δ: 146.5 (C<sup>IV</sup><sub>Flu-octyl</sub>), 146.5 (C<sup>IV</sup><sub>Flu-octyl</sub>), 146.4 (C<sup>IV</sup><sub>Flu-octyl</sub>), 146.3 (C<sup>IV</sup><sub>Flu-octyl</sub>), 145.7 (2 C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 145.2 (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 130.1 (C<sub>Ph</sub>), 130.0 (C<sub>Ph</sub>), 129.2 (C<sub>Ph</sub>), 129.0 (C<sub>Ph</sub>), 127.1 (C<sub>Ph</sub>), 127.0 (C<sub>Ph</sub>), 126.9 (C<sub>Ph</sub>), 122.5 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 122.4 (C<sub>Flu</sub>), 122.4 (C<sub>Flu</sub>), 122.2 (C<sub>Flu</sub>), 121.8 (C<sub>Flu</sub>), 121.6 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 120.6 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 120.3 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 114.6(C<sub>Cp</sub>), 108.2 (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 104.2 (C<sub>Cp</sub>), 99.6(C<sub>Cp</sub>), 74.5 (C<sup>9</sup><sub>Flu</sub>), 57.8 (Ph<sub>2</sub>CCpFlu), 35.5 (br, 2CH<sub>2</sub>), 35.1(7) (C<sup>IV</sup><sub>octyl</sub>), 35.1(6) (C<sup>IV</sup><sub>octyl</sub>), 35.1(1)(CH<sub>2</sub>), 35.0(9)(CH<sub>2</sub>), 35.0(8)(C<sup>IV</sup><sub>octyl</sub>), 35.0(6)(C<sup>IV</sup><sub>octyl</sub>), 34.0(CH<sub>3</sub>), 33.9(CH<sub>3</sub>), 33.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.9 (CH<sub>3</sub>), 32.8 (CH<sub>3</sub>), 32.5 (CH<sub>3</sub>), 32.4 (CH<sub>3</sub>), 32.3 (CH<sub>3</sub>), 31.6 (CH<sub>3</sub>), 30.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). iASAP-MS (*m/z*) [M]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>51</sub>H<sub>58</sub>Cl<sub>2</sub>Zr]<sup>+</sup>: 830.29626, found: 830.2963. Elemental analysis could not be obtained for this compound.

**Synthesis of Pro-ligand Ph<sub>2</sub>C(3-*t*Bu)(2,7-(Cumyl)<sub>2</sub>-Flu) (2g)**

2,7-di-cumyl-fluorene (2.0 g, 5.0 mmol) was suspended in Et<sub>2</sub>O and cooled to 0°C; n-Buli (2.3 mL of a 2.5 M solution in hexanes, 5.5 mmol) was added dropwise and the mixture slowly warmed to RT. After one night of stirring, a solution of 6,6-diphenyl-2-(*tert*-butyl)fulvene (1.8 g, 6.5 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20mL) was cannulated in and the resulting suspension was stirred at 90°C for one week (autoclave conditions). The reaction was quenched with sat. NH<sub>4</sub>Cl (50mL) and the phases separated. The organic phase was washed with brine, dried over sodium sulphate and evaporated under vacuum. The resulting orange sticky solid was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Petroleum Ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80:20), R<sub>f</sub> = 0.4). (**2g**) was obtained as a light-yellow solid foam (1.39 g, 41%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 8.42-5.41 and 5.28-4.69 (br, 26+1H, H<sub>Arom</sub>+H<sub>Flu</sub>), 3.08-2.23 (br, 2H, CH<sub>2</sub>(Cp)), 1.84-0.62 (br m, 21H, CH<sub>3</sub>(cumyl) + *t*Bu(Cp)). <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100MHz, 25°C) (some carbons are not observed) δ: 151.6 (C<sup>IV</sup>), 148.9 (C<sup>IV</sup>), 148.8 (C<sup>IV</sup>), 130.5, 128.4, 128.4, 127.2, 126.3, 125.9, 125.7, 118.5, 59.9 (Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)), 43.4(2) (C<sup>IV</sup>), 43.3(7) (C<sup>IV</sup>), 31.1(5) (CH<sub>3</sub>), 31.0(5) (CH<sub>3</sub>), 31.0(6) (CH<sub>3</sub>), 30.9(6) (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.8(8) (CH<sub>3</sub>), 30.8(5) (CH<sub>3</sub>). ASAP-MS (250 °C, m/z) [M+H]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>53</sub>H<sub>54</sub>]<sup>+</sup>: 641.41473 *found*: 641.4141. Anal. *calcd* for (C<sub>53</sub>H<sub>52</sub>): C (%) 92.39, H (%) 7.61, *found*: C (%) 89.43, H (%) 7.61.

**Synthesis of zirconium complex {Ph<sub>2</sub>C(3-*t*Bu)(2,7-(cumyl)<sub>2</sub>-Flu)}ZrCl<sub>2</sub> (3h)**

In a similar protocol than for compound **3g**, complex **3h** was obtained from **2h** (0.2, 0.3 mmol), nBuli (2.4 mL of a 2.4M in hexanes, 0.72 mmol) and ZrCl<sub>4</sub> (74 mg, 0.4 mmol) as an orange powder. Despite extensive drying under vacuum at 80°C, the product was isolated as the heptane adduct (**3h**. heptane) (32 mg, 12%). Crystals were grown from a hot solution of heptane and analyzed by X-Ray analysis. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C) δ : 7.86 (dt, *J* = 8.0, *J* = 1.5, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.75 (s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.74 (s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.64 (dt, *J* = 8.0, *J* = 1.5, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.49 (dt, *J* = 8.0, *J* = 1.5, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.46 (dt, *J* = 8.0, *J* = 1.5, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.37 (dd, *J* = 8.8, *J* = 1.6, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.30 (dd, *J* = 8.8, *J* = 1.6, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.22-7.20 (m, 8H, H<sub>Ph</sub>), 7.09-7.06 (m, 2+1H, H<sub>Ph</sub>), 7.03-7.00 (td, *J* = 7.7, *J* = 1.3, 1H, H<sub>Ph</sub>), 6.97 (tt, *J* = 7.7, 1.8,

2H, H<sub>Ph</sub>), 6.90-6.85 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 6.47 (s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 6.30 (t,  $J = 3.0$ , 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.26 (s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 5.57 (t,  $^3J = 3.0$ , 1H, H<sub>Cp</sub>), 5.52 (t,  $^3J = 3.0$ , 1H, H<sub>Cp</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) 1.32 (s, 9H, (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)). <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125MHz, 25°C) δ: 150.6 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 150.3 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 150.3 (C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 150.0 (C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 145.6 (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 145.3 (C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 145.3 (C<sup>IV</sup><sub>Ph</sub>), 129.9(2 C<sub>Ph</sub>), 129.0 (C<sub>Ph</sub>), 128.9 (C<sub>Ph</sub>), 128.9 (C<sub>Ph</sub>), 128.8 (C<sub>Ph</sub>), 128.4 (2 C<sub>Ph</sub>), 128.3 (overlap with solv., 2C<sub>Ph</sub>), 127.5 (2 C<sub>Ph</sub>), 127.3 (2 C<sub>Ph</sub>), 127.2 (C<sub>Ph</sub>), 127.1(C<sub>Ph</sub>), 126.8(C<sub>Flu</sub>) 126.6 (C<sub>Ph</sub>), 126.5 (C<sub>Ph</sub>), 126.2(C<sub>Ph</sub>), 126.1(C<sub>Ph</sub>), 126.0 (C<sub>Flu</sub>), 124.7(C<sub>Flu</sub>), 124.4(C<sub>Flu</sub>), 122.6 (C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 122.1(C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 122.0(C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 121.5(C<sup>IV</sup><sub>Flu</sub>), 121.2(C<sub>Flu</sub>), 121.0(C<sub>Flu</sub>), 115.1 (C<sub>Cp</sub>), 109.6 (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 105.5 (C<sub>Cp</sub>), 100.6 (C<sub>Cp</sub>), 78.6 (C<sub>9</sub>-Flu), 58.0 (Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)), 43.7(C<sup>IV</sup><sub>Cumyl</sub>), 43.6 (C<sup>IV</sup><sub>Cumyl</sub>), 33.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.6(CH<sub>3</sub>), 30.6(CH<sub>3</sub>) 30.6(CH<sub>3</sub>) 30.5(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.3(CH<sub>3</sub>). iASAP-MS (m/z) [M]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>53</sub>H<sub>50</sub>Cl<sub>2</sub>Zr]<sup>+</sup>: 846.23366, found: 847.2337. Elemental analysis could not be obtained for this compound.

### Synthesis of proligand Ph<sub>2</sub>C(5-Me-3-*t*Bu-Cp)(2,7-(mesityl)<sub>2</sub>-Flu) (2h)

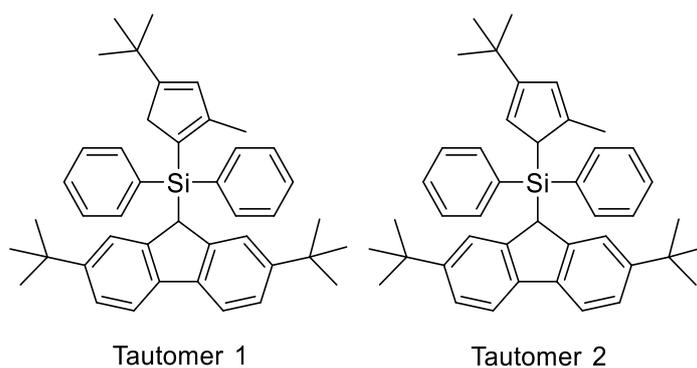
In a similar protocol than the one established for compound **2b** proligand **2h** was synthesized using 2,7-(mesityl)<sub>2</sub>-fluorene (0.78g, 1.9 mmol), nBuLi (0.85 mL of a 2.5M solution in hexanes, 2.1 mmol) and 6,6'-diphenyl-(2-*t*Bu-5-Me)-fulvene (0.81 g, 2.7 mmol). The desired pro-ligand was obtained after trituration in MeOH and extensive drying under vacuum with heating. (0.63 g, 48%). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 7.866.54 (br m, 21 H, H<sub>arom</sub>+H<sub>Cp</sub>), 5.91-5.60 (br m, 1H, H<sub>9</sub>-Flu), 3.07-2.61 (br m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.35-1.80 (br m, 21H), 1.04 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100MHz, 25°C) δ: 145.5, 140.0, 136.7, 136.3, 136.3, 128.5, 128.0, 119.1, 46.9, 33.4, 30.8, 21.3, 21.2, 21.1, 17.5. ASAP-MS (180°C, m/z) [M+H]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>54</sub>H<sub>55</sub>]<sup>+</sup>: 703.42983, found: 703.4308. Anal. *calcd* for (C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>): C (%) 92.26, H (%) 7.74; found C (%) 92.05 H (%) 7.49.

### Synthesis of Zirconium Complex {Ph<sub>2</sub>C((5-Me-3-*t*Bu-Cp)(2,7-Mesityl-Flu))ZrCl<sub>2</sub> (3h)

In a Schlenk, proligand **2h** (0.2g, 0.29 mmol) was solved in (10mL) of diethylether. n-BuLi (0.25mL of a 2.5 M solution in hexanes, 6.0 mmol) was added dropwise at 0°C and the mixture was stirred

over 2 days.  $ZrCl_4$  (75 mg, 0.31 mmol) was added at  $0^\circ C$  to the resulting orange suspension. After 24h of stirring the solvent was removed,  $CH_2Cl_2$  (5mL) was syringed in and the suspension filtered. The remaining orange solid was extracted with heptane ( $3 \times 2$  mL). The filtrate was then filtered two times from a precipitating powder and the complexes began to crystalize as small orange needles. After two days, a crystal was analyzed by X-ray and the rest were collected and dried under vacuum to yield the desired complex (19.6 mg, 8%).  $^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400MHz,  $25^\circ C$ ) (one aromatic proton overlap with the solvent peak)  $\delta$ : 7.98 (d,  $J = 8.5$ , 1H,  $H_{Flu}$ ), 7.90 (d,  $J = 8.5$ , 1H,  $H_{Flu}$ ), 7.85 (t,  $J = 8.6$ , 2H,  $H_{Ph}$ ), 7.61 (d,  $^3J = 8.2$ , 1H,  $H_{Ph}$ ), 7.34 (d,  $J = 8.0$ , 1H,  $H_{Ph}$ ), 7.27 (dd,  $J = 8.5$ ,  $J = 1.3$ , 1H,  $H_{Flu}$ ), 7.22 (dd,  $^3J = 8.5$ ,  $^3J = 1.3$ , 1H,  $H_{Flu}$ ), 7.04 (td,  $^3J = 7.6$ ,  $^3J = 1.3$ , 1H,  $H_{Ph}$ ), 6.99 (m, 2H,  $H_{Ph}$ ), 6.90 (td,  $^3J = 7.8$ ,  $^3J = 1.4$ , 1H,  $H_{Ph}$ ), 6.86-6.74 (m, 5H,  $H_{ph}+H_{flu}$ ), 6.45 (s, 1H,  $H_{Flu}$ ), 6.24 (d,  $J = 3.0$ , 1H,  $H_{Cp}$ ), 5.83(d,  $J = 3.0$ , 1H,  $H_{Cp}$ ), 2.40 (s, 3H,  $CH_{3Mes}$ ), 2.26 (s, 3H,  $CH_{3Mes}$ ), 2.20(s, 3H,  $CH_{3Mes}$ ), 2.11 (s, 6H, 2  $CH_{3Mes}$ ), 2.10 (s, 3H,  $CH_{3Mes}$ ), 1.79 (s, 3H,  $CH_{3Cp}$ ), 1.25 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400MHz,  $25^\circ C$ ) 147.9 ( $C^{IV}$ ), 145.5( $C^{IV}$ ), 144.6( $C^{IV}$ ), 141.4( $C^{IV}$ ), 139.1( $C^{IV}$ ), 138.9( $C^{IV}$ ), 136.9( $C^{IV}$ ), 136.8( $C^{IV}$ ), 136.6( $C^{IV}$ ), 136.6( $C^{IV}$ ), 135.8 ( $C^{IV}$ ), 135.6( $C^{IV}$ ), 135.5 ( $C^{IV}$ ), 129.8, 129.2, 128.7, 129.1 129.1 129.0 129.0 128.9, 128.6 128.5 128.4, 128.4, (128.0, 127.9) 127.2, 126.8, 126.1, 125.1 (2C), 125.0 ( $C^{IV}$ ), 124.7, 124.6 ( $C^{IV}$ ), 124.1 ( $C^{IV}$ ), 122.3 ( $C^{IV}$ ), 121.9 ( $C^{IV}$ ), 121.9 ( $C^{IV}$ ), 121.0, 120.9 ( $C_{Cp}$ ), 106.9 ( $C^{IV}_{Cp}$ ), 102.8 ( $C_{Cp}$ ), 80.8 ( $C_9-Flu$ ), 60.4 ( $Ph_2C(Cp)(Flu)$ ), 30.2 ( $C(CH_3)_3$ ), 29.5( $C(CH_3)_3$ ), 22.5 ( $CH_3$ ), 22.0( $CH_3$ ), 21.6( $CH_3$ ), 21.5( $CH_3$ ), 21.0( $CH_3$ ), 21.0( $CH_3$ ), 20.7( $CH_3$ ). Mass and Elemental analyses could not be obtained for this complex.

### Synthesis of proligand $Ph_2Si(5-Me-3-tBu-Cyclopentadiene)(2,7-tBu_2Fluorene)$ (**2i**)



A solution of 5-methyl-3-*tert*-butylcyclopentadiene (0.106 g, 0.78 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10mL) was cooled to 0°C and *n*-BuLi (32 mL, 2.3 M solution in hexanes) was syringed in dropwise. To the resulting white suspension, CuCN (28mg, 0.37mmol, 0.4eq) was added and the reaction turned black. After 10 min, a solution of chloro(2,7-di-*tert*-butyl-9H-fluoren-9-yl)diphenylsilane (0.35g, 0.71 mmol) and TMEDA (0.4mL, 2.7mmol) was cannulated in and the reaction was stirred for 3 days protected from light. The mixture was filtered on a silica pad and eluted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was removed and the resulting sticky solid was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Petroleum ether/DCM (90:10), R<sub>f</sub> = 0.4) to yield 0.22 g, (47%) of the desired compound. X-ray quality crystals were grown from slow evaporation in petroleum ether. <sup>1</sup>H NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) (at least two isomers were detected in a 1:1 ratio ) δ: 7.76-7.70 (m, 6H, HPh), 7.57 (s, 1H, HFlu), 7.49-7.23( m, 17H, HPh +HFlu), 7.22-7.16 (m, 2H, HPh), 7.11-7.06(m, 2H, 2H<sub>Flu</sub>+2H<sub>Ph</sub>), 6.95 (s, 2H, HFlu), 6.16 (s,1H, HCp), 6.10(s, 1H, HCp), 6.45 (s, 1H, H9-Flu), 4.57 (**2**) (s,1H, H9-Flu), 4.01 (s, 1H, Si-C<sub>Cp</sub>H), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.31 (s, 9H, *t*Bu-Flu), 1.24 (s, 9H, *t*Bu-Flu) 1.16 (s, 18H, *t*Bu-Flu), 1.00(1) (s, 9H, *t*Bu-Cp), 0.99(2) (s, 9H, *t*Bu-Cp) <sup>13</sup>C NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz, 25°C) δ:167.1(**1**) (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 158.0 (**2**) (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 157.4 (**1**) (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 149.4(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Flu), 149.3(2C<sup>IV</sup>), 149.3(C<sup>IV</sup>), 145.5(C<sup>IV</sup>), 145.1(C<sup>IV</sup>), 144.5(C<sup>IV</sup>), 144.4(C<sup>IV</sup>), 139.2(C<sup>IV</sup>), 139.0(C<sup>IV</sup>), 138.8(C<sup>IV</sup>), 136.6 (C<sup>IV</sup>),136.5 136.1, 136.0, 131.1(C<sup>IV</sup>), 130.9(C<sup>IV</sup>), 130.0 (**2**)(HC<sub>Cp</sub>), 129.9, 129.8, 129.6, 129.3 (**1**)(HC<sub>Cp</sub>), 128.5, 127.3, 127.1, 126.0 (**1**)(C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 123.4, 1231, 123.0, 1227, 122.4, 120.6 (**2**)(HC<sub>Cp</sub>), 119.3, 119.3, 119.2, 47.0(2) (Ph<sub>2</sub>Si-C<sub>Cp</sub>), 45.6 (1)(CH<sub>2</sub>), 40.9 (**1**)(C9-Flu), 40.8 (**2**)(C9-Flu), 35.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.7(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.5(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.0 (1)(Cp-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.2 (2)(Cp-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.2 (2)(CH<sub>3</sub>), 18.1 (**1**)(CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 80MHz, 25°C) ESI-MS (MeOH, m/z) [M+Na]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>43</sub>H<sub>50</sub>NaSi]<sup>+</sup> 617.3574, found 617.3574. Anal. *calcd* for (C<sub>43</sub>H<sub>50</sub>Si): C (%) 86.81, H (%) 8.47, found: C (%) 86.97, H (%) 8.42.

**Synthesis of Zirconium complex {Ph<sub>2</sub>Si(5-Me-3-tBu-Cp)(2,7-tert-butyl)<sub>2</sub>-fluorene}ZrCl<sub>2</sub> (3i)**

Proligand (**2i**) (0.28g, 0.46mmol) was solved in Et<sub>2</sub>O and nBuLi (0.4mL of a 2.5M in hexanes, 0.98mmol) was added dropwise. The resulting yellow solution was stirred overnight. ZrCl<sub>4</sub> (0.12g, 0.51 mmol) was added at RT and the mixture was stirred for one week. The resulting suspension was filtered, and the solvent removed. The yellow residue was triturated in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5mL) and the remaining solid was filtered off and washed with heptane (2x10mL). The solvent was slowly evaporated and the yellow powder that precipitated was washed with heptane (3x5mL) and dried under vacuum to yield 137mg (40%) of the desired complex. <sup>1</sup>H NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 8.11-8.08 (m, 2H, H<sub>P1</sub>), 8.00-7.97 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.95 (d, <sup>3</sup>J = 8.8, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.89(d, <sup>3</sup>J = 8.8, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>3</sup>J = 2.7, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.60 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>3</sup>J = 1.7, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.42 (br s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.26-7.17 (m, 6H, H<sub>Ph</sub>), 6.93 (br s, 1H, H<sub>Flu</sub>), 6.46 (d, <sup>3</sup>J = 2.5, 1H, H<sub>Cp</sub>), 5.87 (d, <sup>3</sup>J = 2.5, 1H, H<sub>Cp</sub>), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 9H, Cp-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.15 (s, 9H, Flu-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.09 (s, 9H, Flu-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 100 MHz, 25°C) δ: 153.1(C<sup>IV</sup>), 151.1(C<sup>IV</sup>) 150.4(C<sup>IV</sup>), 135.6(C<sup>IV</sup>), 135.4(2CPh) 134.7(2CPh), 132.4(C<sup>IV</sup>), 130.7(C<sup>IV</sup>), 130.6(CPh), 130.5(CPh), 130.0(C<sup>IV</sup>), 129.0(2CPh), 128.6(2CPh), 127.2 (C<sup>IV</sup>), 126.9(C<sup>IV</sup>), 126.4(CFlu), 126.1(CFlu), 124.8(CFlu), 124.5(CFlu), 124.0 (CFlu), 123.5(CCp), 120.2 (CFlu), 107.2(CCp), 96.0 (C<sub>Cp-Si</sub>), 63.2(C<sub>9Flu-Si</sub>) 35.3 (CCH<sub>3</sub>) 35.1 (CCH<sub>3</sub>) 34.05(CCH<sub>3</sub>), 31.06(CCH<sub>3</sub>), 30.92 (CCH<sub>3</sub>), 30.14 (CCH<sub>3</sub>), 19.18 (CH<sub>3</sub>). iASAP-MS (m/z) [M]<sup>+</sup> calcd for [C<sub>43</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>SiZr]<sup>+</sup>: 752.19494, found :752.1949. Elemental analysis could not be obtained for this compound.

**Synthesis of 6,6'-fluorenyl-4-(tert-butyl)-2-methylcyclopentadiene (9-(4-(tert-butyl)-2 methyl n-cyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)-9H-fluorene) (1j)**

n-BuLi (3.4 mL of 2.4M in Et<sub>2</sub>O, 8.1 mmol) is added to a solution of 3-methyl-tert-butylcyclopentadiene (1.0 g, 7.4 mmol) in THF (15mL) and stirred for two days at RT. A solution of fluorenone (1.4 g, 7.7 mmol) in THF (15mL) was added dropwise ad the reaction was heated at reflux for two days. HCl (30mL of a 10% solution) was poured in and the resulting mixture stirred for 4

hours. The dark brown organic phase was separated, and the aqueous phase extracted with Et<sub>2</sub>O (2 × 30 mL). The reunited organic phases were washed with sat. NaHCO<sub>3</sub> and brine and dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the solvent was removed under reduced pressure to give a dark/brown orange oil. The mixture was filtrated on silica pad (Pet ether: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 90:10) and after evaporation of the solvent, yielded 1.4g (70%) of a dark brown/orange tar identified as the desired fulvene. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C, 400 MHz): 7.95 (d, *J* = 7.4, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.92 (d, *J* = 7.9, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.68 (d, *J* = 7.4, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.38-7.24 (m, 6H, H<sub>Ph</sub>), 6.55 (p, *J* = 1.7, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.40 (d, *J* = 1.6, 1H), 2.36 (d, *J* = 1.6, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). δ <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz, 25°C) δ: 159.9 (C<sup>IV</sup>), 148.1(C<sup>IV</sup>), 142.6 (C<sup>IV</sup>), 142.4 (C<sup>IV</sup>), 142.0 (C<sup>IV</sup>), 140.5 (C<sup>IV</sup>), 137.4(C<sup>IV</sup>), 136.7 (C<sub>Cp</sub>), 132.4 (C<sup>IV</sup>), 130.0, 129.5, 129.1, 128.9, 127.9, 127.2, 120.4, 120.3, 115.1 (C<sub>Cp</sub>), 32.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.7 (CH<sub>3</sub>). ASAP-MS (110°C, m/z) [M+H]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>]<sup>+</sup> : 299.17943, found: 299.1791.

#### Synthesis of 9-(4-(tert-butyl)-2-methylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)-9H,9'H-9,9'-bifluorene (2j)

In a Schlenk, fluorene (0.55g, 3.3mmol) was solved in diethylether (20 mL) and n-BuLi (1.5 mL of a 2.4 M solution in Et<sub>2</sub>O, 3.6 mmol) was added at 0°C and the resulting yellow solution stirred overnight. A solution of fulvene **1j** (1.5 g, 5.0 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20mL) was added dropwise and the resulting brown solution was heated at 90°C for one week (autoclave conditions). The mixture was then hydrolyzed with sat. NH<sub>4</sub>Cl (30mL). The organic phase was separated, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The sticky orange oil was purified by chromatography (Pet ether: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 90:10), R<sub>f</sub> = 0.2. The product was isolated as a white powder (0.660 mg, 44%). Crystals suitable for X-Ray diffraction were grown from acetone and analyzed. The NMR shows only broad signals. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) δ: 8.07-5.43 (br m, 17H, 16 H<sub>Flu</sub> + H<sub>Cp</sub>), 5.30 (s, 1H, H<sub>9-Flu</sub>), 3.44-2.70 (br m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.41-0.78 (br m, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) (some aromatic carbons are not observed) δ:156.9 (C<sup>IV</sup>), 156.5(C<sup>IV</sup>), 141.1(C<sup>IV</sup>), 137.5(C<sup>IV</sup>), 136.9(C<sup>IV</sup>), 134.9(C<sup>IV</sup>), 130.8 (HC<sub>Cp</sub>), 127.8, 127.7, 127.1, 126.9, 125.8 (C<sup>IV</sup>), 125.5 (C<sup>IV</sup>), 120.1, 119.7, 59.5 (FluC(Cp)(Flu)), 54.2 (C<sub>9-Flu</sub>), 47.3 (CH<sub>2</sub>), 33.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.1 (CH<sub>3</sub>).

ASAP-MS (160°C, m/z) [M+H]<sup>+</sup> *calcd* for [C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>]<sup>+</sup> : 465.25768, *found*: 465.2577. Anal. *calcd* for (C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>): C (%) 93.06, H (%) 6.94, *found*: C (%) 92.96; H(%) 6.85.

### Synthesis of 9-(3-(tert-butyl)cyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)-9H-fluorene (1k)

n-BuLi (3.4mL of 2.4M in Et<sub>2</sub>O, 8.1 mmol) is added to a solution of *tert*-butyl-cyclopentadiene (0.90 g, 7.4 mmol) in THF (15mL) and stirred for two days at RT. A solution of fluorenone (1.4 g, 7,7 mmol) in THF (15mL) was added dropwise ad the reaction was heated at reflux for two days. HCl (30mL of a 10% solution) was poured in and the resulting mixture stirred for 4 hours. The dark brown organic phase was separated, and the aqueous phase extracted with Et<sub>2</sub>O (2 × 30 mL). The reunited organic phases were washed with sat. NaHCO<sub>3</sub> and brine. The After drying on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the solvent was removed under reduced pressure to give a dark/brown, orange oil. The mixture was filtrated on silica pad (Pet. ether/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 90/10) and the solvent removed to yield 0.56g (23%) of a dark brown/orange tar. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz, 25°C) δ: 8.09 (d, <sup>3</sup>J = 7.7, 1H, H<sub>Ph</sub>), 8.06 (d, <sup>3</sup>J = 7.7, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.69 (dt, <sup>3</sup>J = 7.5, 1H, H<sub>Flu</sub>), 7.40-7.35 (m, 2H, H<sub>Flu</sub>), 7.33-7.27 (m, 2H, H<sub>Flu</sub>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 5.5, <sup>3</sup>J = 2.2, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.79 (t, J = 1.7, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.79 (dd, <sup>3</sup>J = 5.5, <sup>3</sup>J = 1.7, 1H, H<sub>Cp</sub>), 1.29 (s, 9H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz, 25°C) δ: 161.7 (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 144.6 (C<sup>IV</sup><sub>Cp</sub>), 142.5 (C<sup>IV</sup>) 142.3 (C<sup>IV</sup>) 140.4(C<sup>IV</sup>), 139.3(C<sup>IV</sup>), 139.2 (C<sup>IV</sup>), 134.9(C<sub>Cp</sub>), 130.0 (C<sub>Flu</sub>), 129.9(C<sub>Flu</sub>), 128.0 (2 C<sub>Flu</sub>), 127.5 (C<sub>Flu</sub>), 127.4(C<sub>Flu</sub>), 123.8(C<sub>Cp</sub>), 120.4(2 C<sub>Flu</sub>), 113.8 (C<sub>Cp</sub>), 33.1(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### Synthesis of 9-(4-(tert-butyl)cyclopenta-1,4-dien-1-yl)-9H,9'H-9,9'-bifluorene (2k)

n-BuLi (0.8 mL of a 2.3 M solution in Et<sub>2</sub>O, 1.8 mmol) was added dropwise at 0°C to a solution of fluorene (0.28g, 1.7 mmol) in diethylether (10 mL) and the resulting yellow solution was stirred overnight. A solution of fulvene **1h** (0.55 g, 1.9 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10mL) was added dropwise and the resulting brown solution was heated at 80°C for two weeks. The mixture was then hydrolyzed with sat NH<sub>4</sub>Cl (30mL). The organic phase was separated, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The sticky orange oil was purified by chromatography (Pet ether: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 90:10)

$R_f = 0.2$ . The product was isolated as a white powder (0.141 mg, 20%). Crystals suitable for X-Ray diffraction were grown from acetone and analyzed.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) (At least two isomers are detected in approximately a 1:3 ratio)  $\delta$ : 7.61-7.57 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Flu}}$ ), 7.33-6.95 (br m, 14H,  $\text{H}_{\text{Flu}} + \text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.06 (min)/5.04 (maj) (s, 1H,  $\text{H}^9\text{-Flu}$ ), 3.41(min)/3.38 (maj) (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.26(min)/1.15(maj) (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) (peaks from both isomers are reported and identified when possible)  $\delta$ : 159.0(min)/156.6(maj) ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Cp}}$ ), 149.8(maj)/146.6(min) ( $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Cp}}$ ), 143.9 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 143.8 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 141.8 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 140.5 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 140.4 ( $\text{C}^{\text{IV}}$ ), 130.7(maj)/129.7 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 127.4, 127.3, 127.2, 126.7, 126.7, 126.1, 126.0, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 124.9, 123.0/ 121.3(maj) ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 119.7, 119.7, 119.1, 119.1 60.1(maj)/60.0 ( $\text{FluC}(\text{Cp})(\text{Flu})$ ), 54.9(maj)/54.8 ( $\text{C}^9\text{-Flu}$ ) 41.7(maj)/41.0 ( $\text{CH}_2$ ), 33.3/32.1(maj) ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.7(min)/29.3(maj) ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) . ASAP-MS ( $190^\circ\text{C}$ , m/z)  $[\text{M}+\text{H}]^+$  *calcd* for  $[\text{C}_{35}\text{H}_{31}]^+$ : 450.24203, found: 451.2421. Anal. *calcd* for ( $\text{C}_{35}\text{H}_{30}$ ): C (%) 93.29, H (%) 6.71, found: C(%) 93.09 ; H(%) 6.74.

### NMR scale generation of $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-(nBu)}_3\text{-Cp})(\text{2,7-tBu}_2\text{-Flu})\}\text{Zr}(\text{Me})(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

A teflon valved NMR tube was charged in the glovebox with  $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-(nBu)}_3\text{-Cp})(\text{2,7-tBu}_2\text{-Flu})\}\text{ZrMe}_2$  (**3c-Me**) (40mg, mmol) and  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (). Then, toluene- $\text{d}_8$  was condensed in at  $-50^\circ\text{C}$  and the NMR tube was rapidly introduced in the spectrometer (at  $-50^\circ\text{C}$ ) for analysis. The  $^1\text{H}$  analysis revealed that the activated ion pair formed quantitatively.  $^1\text{H}$  NMR (tol- $\text{d}_8$ , 500 MHz,  $-50^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 8.08 (d,  $J = 8.0$ , 2H), 7.7 (d,  $J = 8.8$ , 2H) 7.46-7.41 (br m, 2H), 7.31 (d,  $J = 8.9$ , 1H), 7.15 (s, 2H), 6.98-6.82 (br m, 7H), 6.30 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Flu}}$ ), 6.11 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Flu}}$ ), 5.61 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.30 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4.62(s, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 1.49-1.35 (br m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25-1.13 (br m, 10H,  $\text{CH}_2$ ) , 1.04 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.90 (br s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.80 (br s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), -0.22 (br s, 3H,  $\text{BCH}_3$ ), -0.38 (s, 3H,  $\text{Zr-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  (tol- $\text{d}_8$ , 125 MHz,  $-50^\circ\text{C}$ ) (many aromatic carbon signals are overlapped by solvent)  $\delta$ : 152.5, 150.2, 148.3 (br d,  $^1J = 246.7$ ,  $o\text{-C}_6\text{F}_5$ ), 143.6. 143.5, 143.5, 139.3 (br d,  $J = 249.1$ ,  $p\text{-C}_6\text{F}_5$ ), 137.4, 137.3 (br d,  $J = 255.0$ ,  $m\text{-C}_6\text{F}_5$ ), 126.3, 125.8, 125.6, 123.6, 123.4, 122.4, 121.6, 121.6, 119.3, 117.8, 108.7 , 105.2, 104.9,

101.5, 76.5 (C9-Flu), 57.2 (Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)), 47.8 (Zr-Me), 41.6, 36.9, 35.2, 35.0, 32.5, 30.4, 29.3, 26.9, 23.7, 14.4 (CH<sub>3</sub>).

## Références

- (1) Stigers, K. D.; Koutroulis, M. R.; Chung, D. M.; Nowick, J. S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (12), 3858–3860.
- (2) Stone, K. J.; Little, R. D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49* (11), 1849–1853.
- (3) Razavi, A. Polyolefin Production. WO2000049029A1, August 24, 2000.
- (4) Miller, S. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2006**, *25* (15), 3576–3592.
- (5) Patsidis, K.; Alt, H. G.; Milius, W.; Palackal, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509* (1), 63–71.
- (6) Alt, H. G.; Zenk, R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522* (1), 39–54.
- (7) Tohi, Y.; Okamoto, M.; Mori, R.; Nakagawa, T.; Ikenaga, S.; Marubayashi, H.; Nagahashi, K.; Otsuzuki, S. US20160280819A1, September 29, 2016.
- (8) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, *71* (1), 3–8.
- (9) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (1), 3–8.
- (10) van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46* (3), 194–201.
- (11) Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36* (1), 7–13.

---

# Annexes

---

## **Spectres et données additionnelles**

## Annexes

## Liste des Tableaux

<b>Tableau S1.</b> Sommaire des données cristallographique pour les ligands <b>2a-c, 2e and 2f</b> .....	<b>306</b>
<b>Tableau S2.</b> Sommaire des données d'ajustement cristallographique pour les ligands <b>2g,2j-k</b> .....	<b>307</b>
<b>Tableau S3.</b> Données d'ajustement cristallographique pour les complexes <b>3b-d, 3g et 3h</b> .....	<b>311</b>
<b>Tableau S4.</b> Données de polymérisation pour les précatalyseurs <b>3a-i</b> .....	<b>312</b>
<b>Tableau S5.</b> Données de polymérisation des précatalyseurs précédemment synthétisés .....	<b>313</b>

## Liste des Figures

Figure S1. Ajustement de courbe pour <b>{SBI}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{min}$ .....	221
Figure S2. Ajustement de courbe pour <b>{SBI}-2</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{min}$ .....	221
Figure S3. Ajustement de courbe pour <b>{SBI}-2</b> à $t_{\text{activ}}= 2\text{ min}$ .....	222
Figure S4. Ajustement de courbe pour <b>{Cp/Flu}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{min}$ .....	222
Figure S5. Ajustement de courbe pour <b>{Cp/Flu}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 10\text{min}$ .....	223
Figure S6. Ajustement de courbe pour <b>{Cp/Flu}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 2\text{min}$ .....	223
Figure S7. Ajustement de courbe pour <b>{Cp/Flu}-2</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{min}$ .....	224
Figure S8. Ajustement de courbe pour <b>{Cp/Flu}-2</b> à $t_{\text{activ}}= 10\text{min}$ .....	224
Figure S9. Ajustement de courbe pour <b>{Cp/Flu}-2</b> à $t_{\text{activ}}= 2\text{min}$ .....	225
Figure S10. Ajustement de courbe pour <b>{Cp/Flu}-3</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{min}$ .....	225
Figure S11. Ajustement de courbe pour <b>{Cp/Flu}-3</b> à $t_{\text{activ}}= 10\text{min}$ .....	226
Figure S12. Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour <b>{Cp/Flu}-3</b> à $t_{\text{activ}}= 2\text{ min}$ .....	226
Figure S13. Intégralité des suivis cinétiques $Y = f(t)$ pour <b>{Cp/Flu}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{ min}$ .....	227
Figure S14. Intégralité des suivis cinétiques $Y = f(t)$ pour <b>{Cp/Flu}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 10\text{ min}$ et.....	227
Figure S15. Suivi des masses molaires $M_n = f(t)$ pour <b>{Cp/Flu}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 10\text{ min}$ .....	228
Figure S16. Intégralité des suivis cinétiques $Y = f(t)$ pour <b>{Cp/Flu}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 2\text{ min}$ .....	228
Figure S17. Suivi de $M_n$ en fonction du temps pour <b>{Cp/Flu}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 2\text{ min}$ .....	229
Figure S18. Intégralité des suivis cinétiques $Y = f(t)$ pour <b>{Cp/Flu}-2</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{ min}$ .....	229
Figure S19. Intégralité des suivis cinétiques $Y = f(t)$ pour <b>{Cp/Flu}-2</b> à $t_{\text{activ}}= 10\text{ min}$ .....	230
Figure S20. Intégralité des suivis cinétiques $Y = f(t)$ pour <b>{Cp/Flu}-2</b> à $t_{\text{activ}}= 2\text{min}$ .....	230
Figure S21. Courbe de suivi cinétiques $Y = f(n(\text{Zr}))$ pour <b>{SBI}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{ min}$ .....	231
Figure S22. Courbe de suivi cinétiques $Y = f(n(\text{Zr}))$ pour <b>{SBI}-2</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{ min}$ .....	231
Figure S23. Courbes de suivis cinétiques $Y = f(n(\text{Zr}))$ pour <b>{Cp/Flu}-1</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{ min}$ .....	232
Figure S24. Courbes de suivis cinétiques $Y = f(n(\text{Zr}))$ pour <b>{Cp/Flu}-2</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{ min}$ .....	232
Figure S25. Courbe de suivi cinétiques $Y = f(n(\text{Zr}))$ pour <b>{Cp/Flu}-3</b> à $t_{\text{activ}}= 60\text{ min}$ .....	233
Figure S26. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2a</b> .....	234
Figure S27. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2a</b> .....	235
Figure S28. Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe <b>3a</b> .....	236
Figure S29. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe <b>3a</b> .....	237
Figure S30. Spectre RMN $^1\text{H}$ du <b>6-méthyl-6'-tert-butylfulvène</b> .....	238
Figure S31. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du <b>6-méthyle-6'-tert-butyle-fulvène (Cp2)</b> .....	239

## Annexes

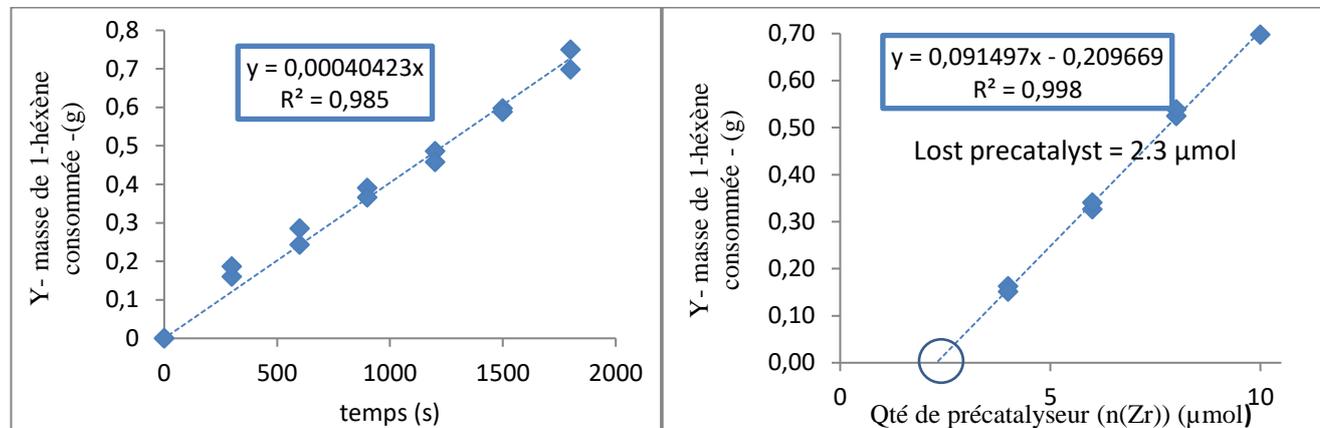
Figure S32. Spectre RMN $^1\text{H}$ du <b>2-(2,3,3-trimethylbutan-2-yl)cyclopenta-1,3-diène</b> .....	240
Figure S33. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du <b>2-(2,3,3-trimethylbutan-2-yl)cyclopenta-1,3-diène</b> .....	241
Figure S34. Spectre RMN $^1\text{H}$ du fulvène <b>1b</b> .....	242
Figure S35. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du fulvène <b>1b</b> .....	243
Figure S36. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2b</b> .....	244
<b>Figure S37.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2b</b> .....	245
<b>Figure S38.</b> Spectre RMN JMOD $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2b</b> .....	246
Figure S39. Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe <b>3b</b> .....	247
Figure S40. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe <b>3b</b> .....	248
Figure S41. Spectre RMN $^1\text{H}$ du <b>1-(tributyle)-cyclopentadiène (Cp3)</b> .....	249
Figure S42. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ of <b>1-(tributyle)-cyclopentadiène</b> .....	250
Figure S43. Spectre RMN $^1\text{H}$ du 6,6'-diphényl-2-( <i>n</i> Bu) <sub>3</sub> -fulvène <b>1c</b> .....	251
Figure S44. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du 6,6'-diphényl-2-( <i>n</i> Bu) <sub>3</sub> -fulvène <b>1c</b> .....	252
Figure S45. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2c</b> .....	253
Figure S46. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2c</b> .....	254
Figure S47. Spectre RMN JMOD $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2c</b> .....	255
Figure S48. Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe <b>3c</b> .....	256
Figure S49. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe <b>3c</b> .....	257
Figure S50. Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe <b>3c-Me</b> .....	258
Figure S51. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe <b>3c-Me</b> .....	259
Figure S52. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2d</b> .....	260
Figure S53. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2d</b> .....	261
Figure S54. Séquence $^{13}\text{C}$ DEPT 135 pour le proligand <b>2d</b> .....	262
Figure S55. Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe <b>3d</b> .....	263
Figure S56. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe <b>3d</b> .....	264
Figure S57. Spectre RMN $^1\text{H}$ du <b>1-(methyl-cyclohexyl)-cyclopentadiène (Cp4)</b> .....	265
Figure S58. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du <b>1-(methyl-cyclohexyl)-cyclopentadiène</b> .....	266
Figure S59. Spectre RMN $^1\text{H}$ du fulvène <b>1e</b> .....	267
Figure S60. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du fulvène <b>1f</b> .....	268
Figure S61. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2f</b> .....	269
Figure S 62. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2e</b> .....	270
Figure S63. Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe <b>3e</b> .....	271
Figure S64. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe <b>3e</b> .....	272
Figure S65. Séquence $^{13}\text{C}$ DEPT 135 du complexe <b>3e</b> .....	273
Figure S66. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2f</b> .....	274
Figure S67. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2f</b> .....	275
Figure S68. Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe <b>3f</b> .....	276
Figure S69. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe <b>3f</b> .....	277
Figure S70. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2g</b> .....	278
Figure S71. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2g</b> .....	279
Figure S72. Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe <b>3g</b> .....	280
Figure S73. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe <b>3g</b> .....	281
Figure S 74. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2h</b> .....	282
Figure S75. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2h</b> .....	283
Figure S76. Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe <b>3h</b> .....	284
Figure S77. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe <b>3h</b> .....	285
Figure S78. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2i</b> .....	286
Figure S79. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2i</b> .....	287
Figure S80. Spectre RMN $^1\text{H}$ du complexe <b>3i</b> .....	288
Figure S81. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe <b>3i</b> .....	289
Figure S82. Spectre RMN $^1\text{H}$ du fulvène <b>1j</b> .....	290

## Annexes

---

Figure S83. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ NMR du fulvène <b>1j</b> .....	291
Figure S84. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2j</b> .....	292
Figure S85. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du proligand <b>2j</b> .....	293
Figure S86. Spectre RMN $^1\text{H}$ du fulvène <b>1k</b> .....	294
Figure S87. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du fulvène <b>1k</b> .....	295
Figure S88. Spectre RMN $^1\text{H}$ du proligand <b>2k</b> .....	296
Figure S89. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ NMR du proligand <b>2k</b> .....	297
Figure S90. Spectre RMN $^1\text{H}$ de la paire d'ions <b>3c-Me/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b> .....	298
Figure S91. Spectre RMN $^{13}\text{C}$ NMR de la paire d'ion <b>3c-Me/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b> , .....	299
Figure S92. Spectre RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR de la paire d'ion <b>3c-Me/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b> après 24h à $T_{\text{amb}}$ , .....	300
Figure S93. Spectre RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de la paire d'ion <b>3c-Me/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b> après 24h à $T_{\text{amb}}$ .....	301
Figure S94. Agrandissement de l'expérience HSQC sur la paire d'ion <b>3c-Me/ B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b> après 24h à $T_{\text{amb}}$ .....	302
Figure S95. Structure cristalline de <b>2a</b> . .....	303
Figure S96. Structure cristalline du proligand <b>2b</b> . .....	303
Figure S97. Structure cristalline du proligand <b>2c</b> .....	304
Figure S98. Structure cristalline du proligand <b>2f</b> . .....	304
Figure S99. Structure cristalline du proligand <b>2g</b> .....	305
Figure S100. Structure cristalline du complexe <b>3b</b> .....	308
Figure S101. Structure cristalline du complexe ( <b>3c. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> ) .....	308
Figure S102. Structure cristalline du complexe <b>3d</b> .....	309
Figure S103. Structure cristalline du complexe <b>3e</b> .....	309
Figure S104. Structure cristalline du complexe <b>3g</b> .....	310
Figure S105. Structure cristalline du complexe ( <b>3h. (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)<sub>0.5</sub></b> ) .....	310
Figure S106. (a) Spectre de masse iASAP du complexe <b>3d</b> pur ; .....	314
Figure S107. (a) Spectre de masse iASAP du mélange du métallocène <b>3d</b> et de l'espèce inconnue .....	315

## Chapitre 2

Exemple de calcul de  $k_p^0$  et  $k_{p\text{corr}}^0$  pour {SBI}-1

(a)

(b)

(Conditions: réaction en Schlenk (batch) , toluène,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $[\text{M}]_0 = 1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $n^0 = 10 \mu\text{mol}$ ).

Avec  $[\text{M}]_0$  = concentration initiale en monomère, et  $n^0$  = qté de catalyseur initiale ( $\mu\text{mol}$ )

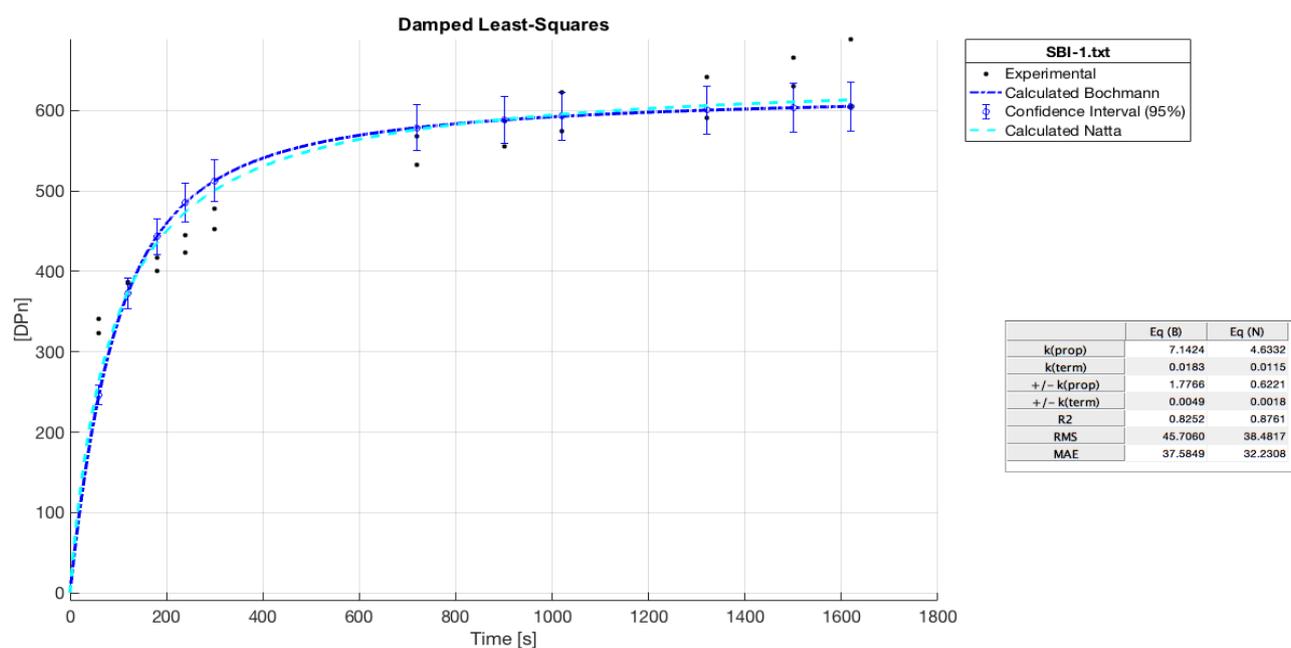
Pente de la droite sur la figure (a) =  $4.04 \times 10^{-4}$  .

Avec l'équation (2) :  $k_p^0 = \text{pente} / ([\text{M}]_0 \times M_M \times n^0) = 0.30 \text{ L}\cdot\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ .

En prenant en compte la quantité perdue de catalyseur (Figure (b)),  $C_m = 10 - 2.7 = 7.3 \mu\text{mol}$ , et donc

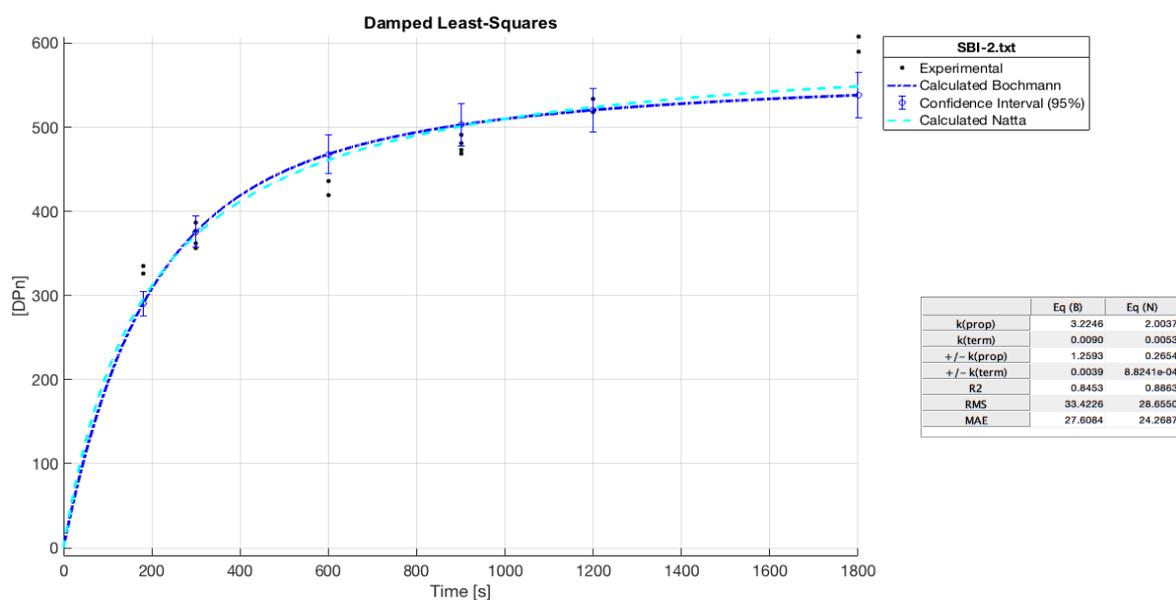
$k_{p\text{corr}}^0 = \text{pente} / ([\text{M}]_0 \times M_M \times C_m) = (0.39 \pm 0.4) \text{ L}\cdot\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ .

{SBI}–1 :

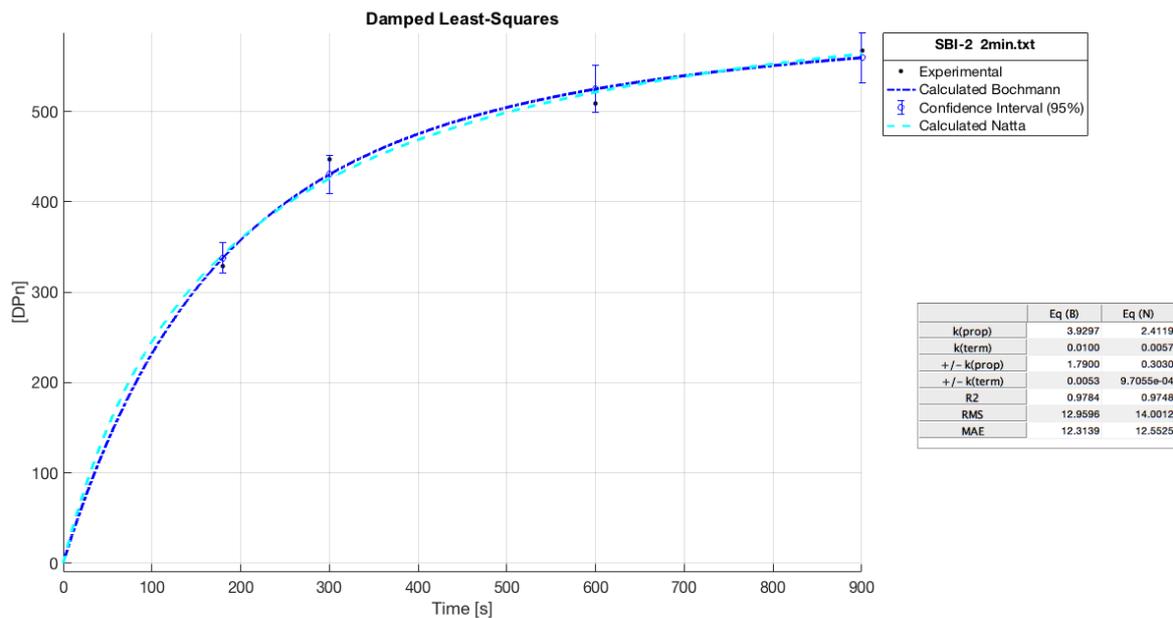


**Figure S1.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour {SBI}–1 à  $t_{\text{activ}} = 60\text{min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$

{SBI}–2 :

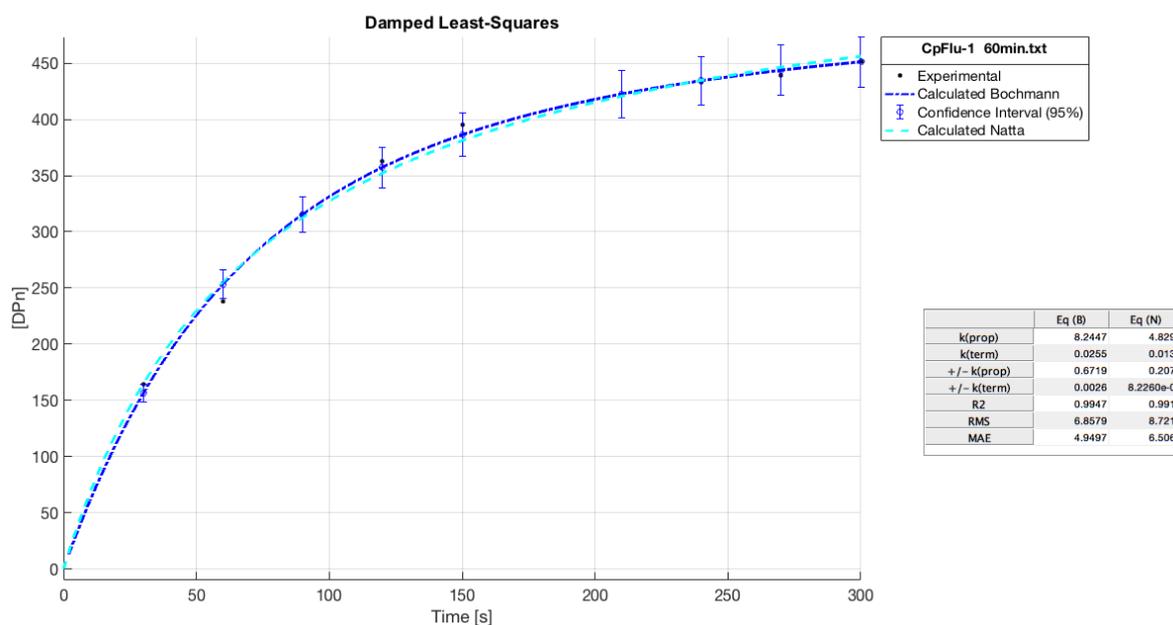


**Figure S2.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour {SBI}–2 à  $t_{\text{activ}} = 60\text{min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$

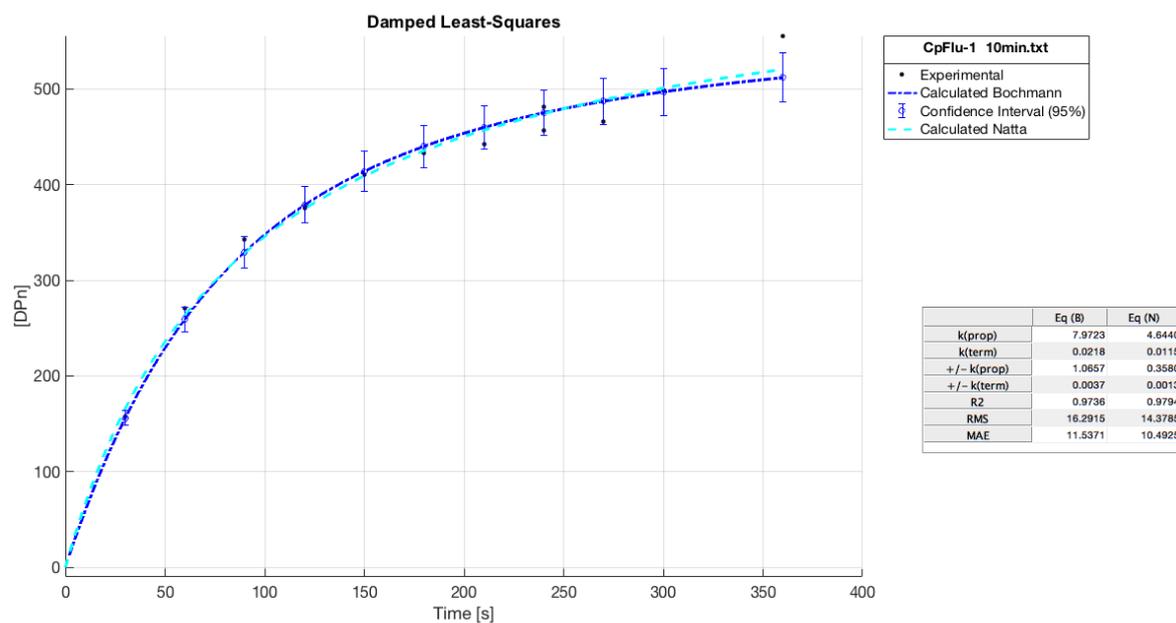


**Figure S3.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour {SBI}–2 à  $t_{\text{activ}} = 2 \text{ min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{aging}} = 30^\circ\text{C}$

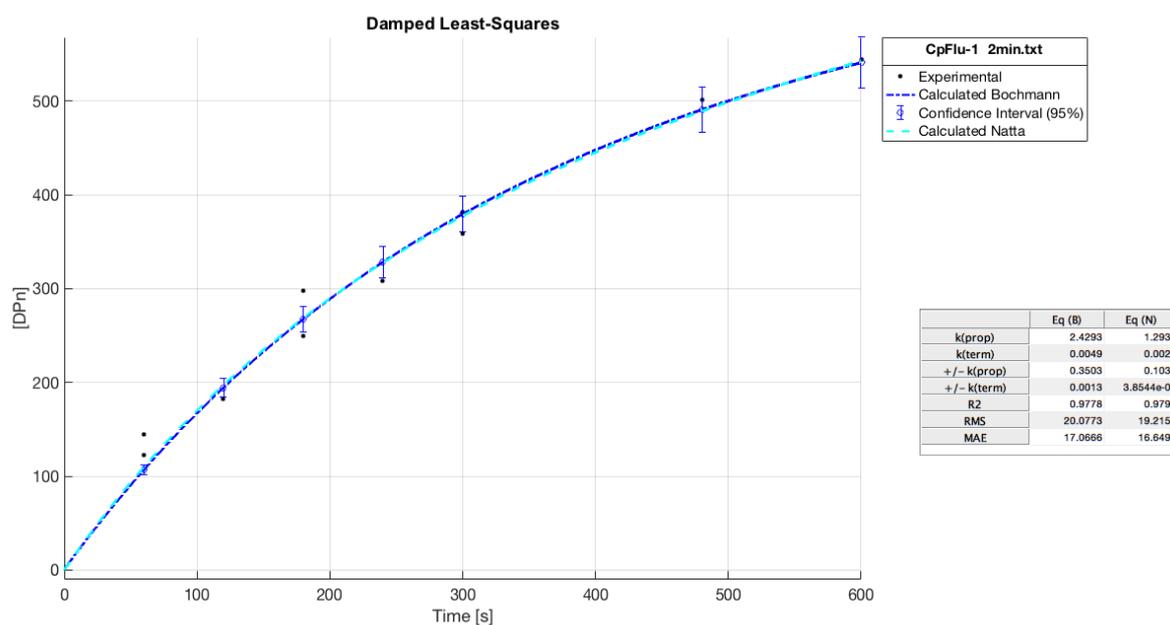
{Cp/Flu}–1 :



**Figure S4.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour {Cp/Flu}–1 à  $t_{\text{activ}} = 60 \text{ min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$

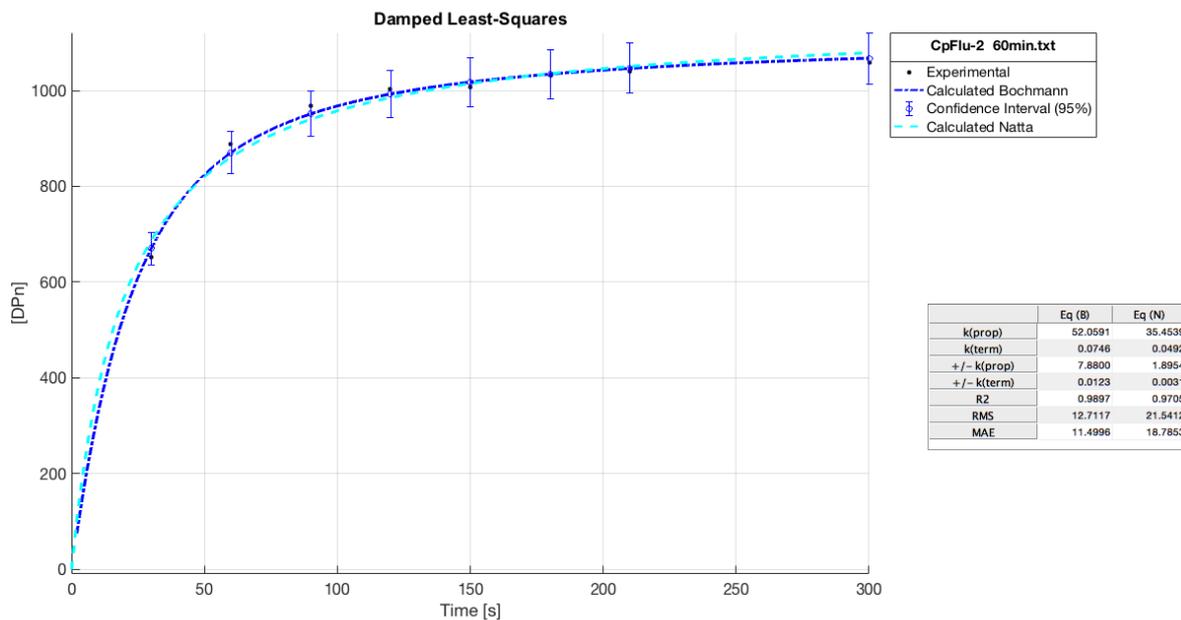


**Figure S5.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour {Cp/Flu}-1 à  $t_{\text{activ}} = 10\text{min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$

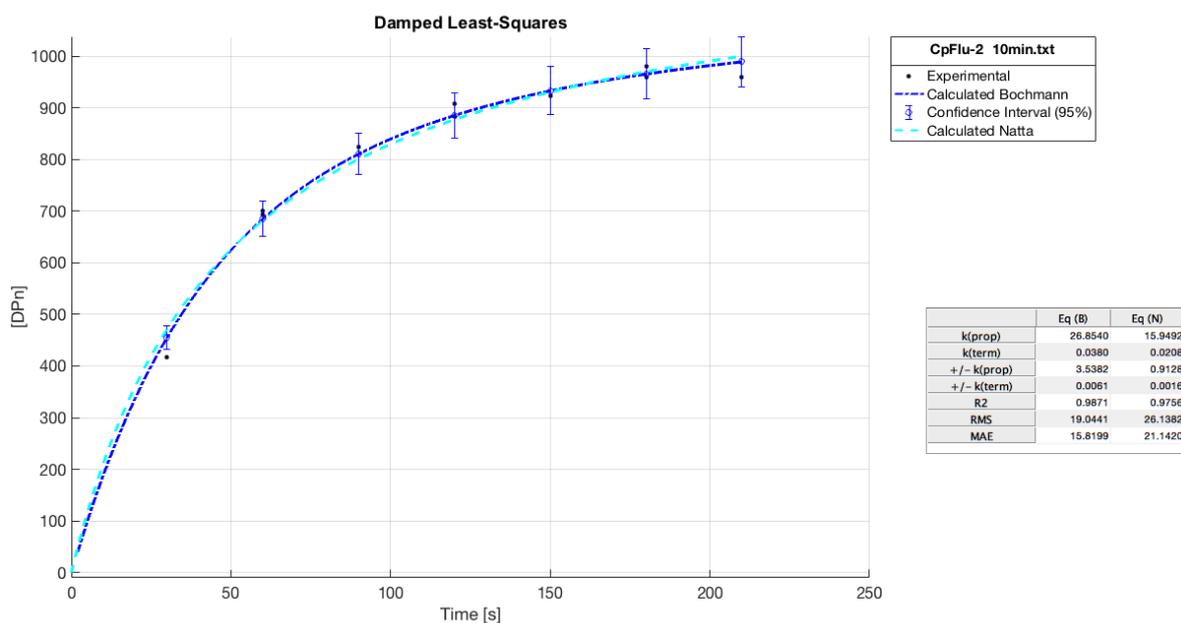


**Figure S6.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour {Cp/Flu}-1 à  $t_{\text{activ}} = 2\text{min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$

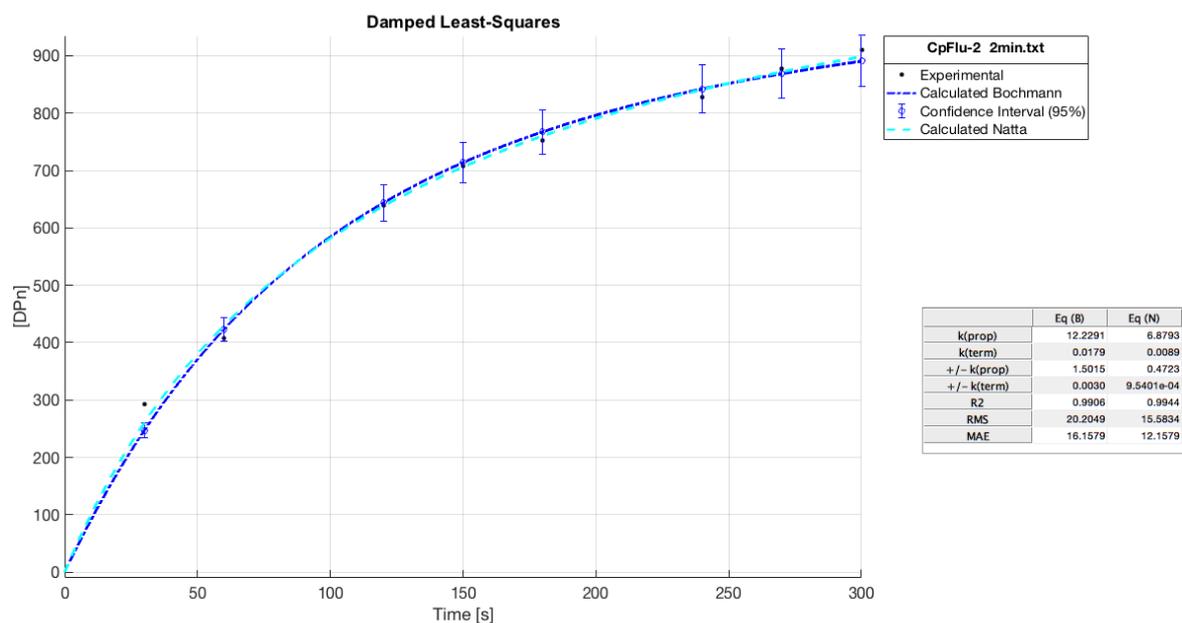
{Cp/Flu}-2 :



**Figure S7.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour {Cp/Flu}–2 à  $t_{\text{activ}} = 60\text{min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$

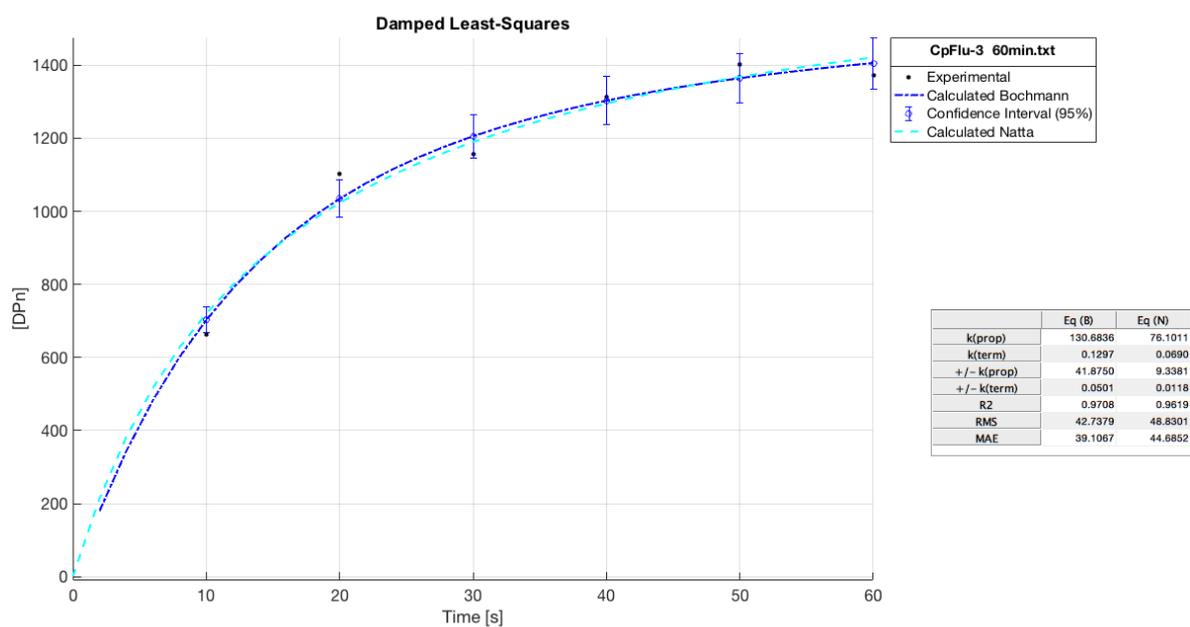


**Figure S8.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour {Cp/Flu}–2 à  $t_{\text{activ}} = 10\text{min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$

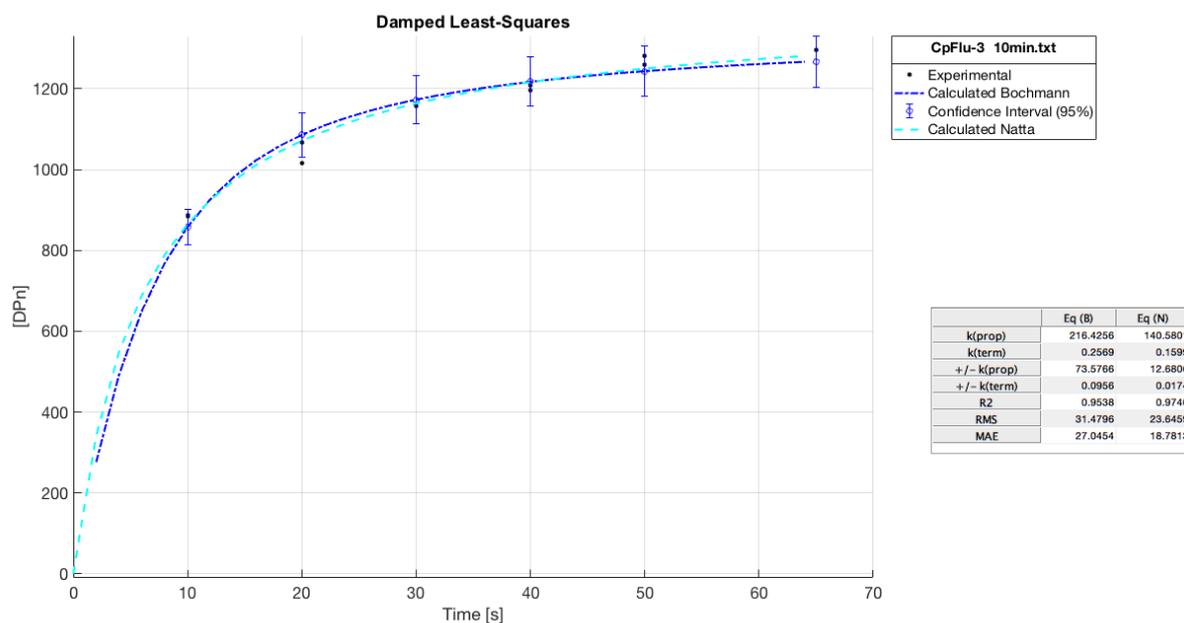


**Figure S9.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour  $\{\text{Cp/Flu}\}-2$  à  $t_{\text{activ}} = 2\text{min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$

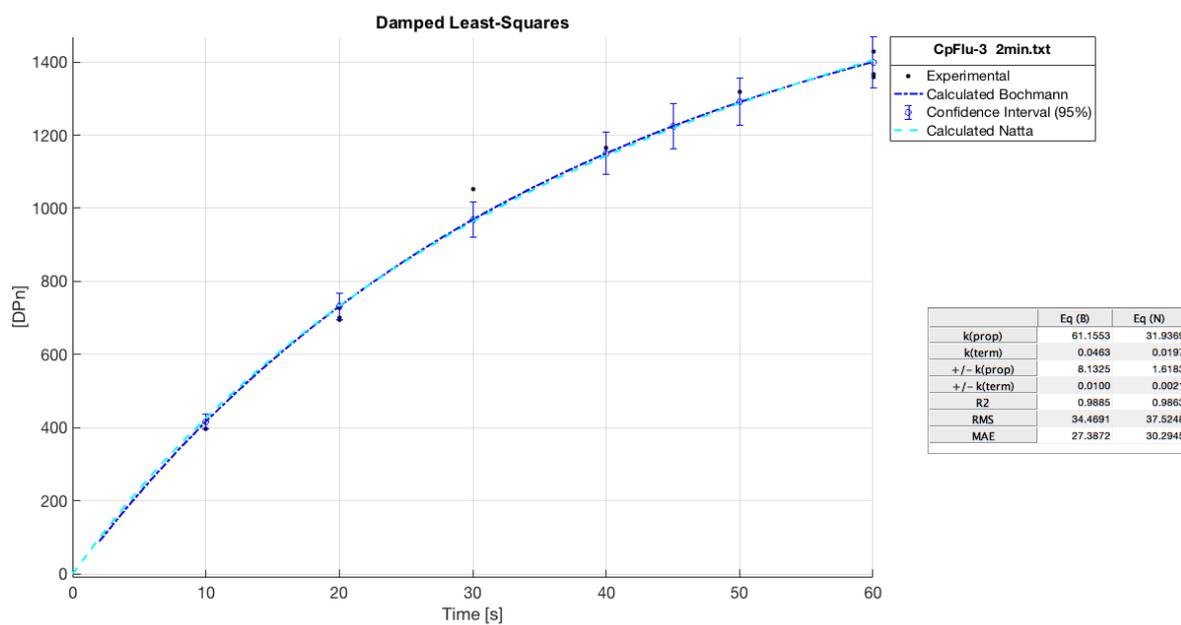
$\{\text{Cp/Flu}\}-3$  :



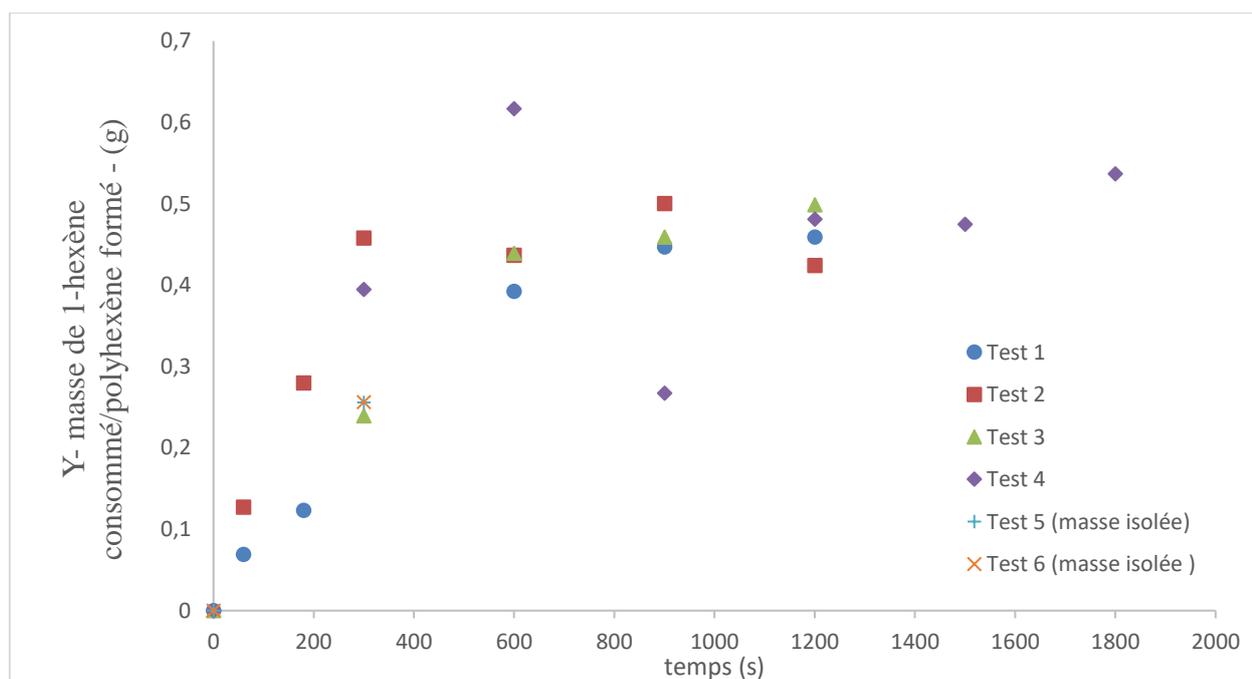
**Figure S10.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour  $\{\text{Cp/Flu}\}-3$  à  $t_{\text{activ}} = 60\text{min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$



**Figure S11.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour {Cp/Flu}–3 à  $t_{\text{activ}} = 10\text{min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$

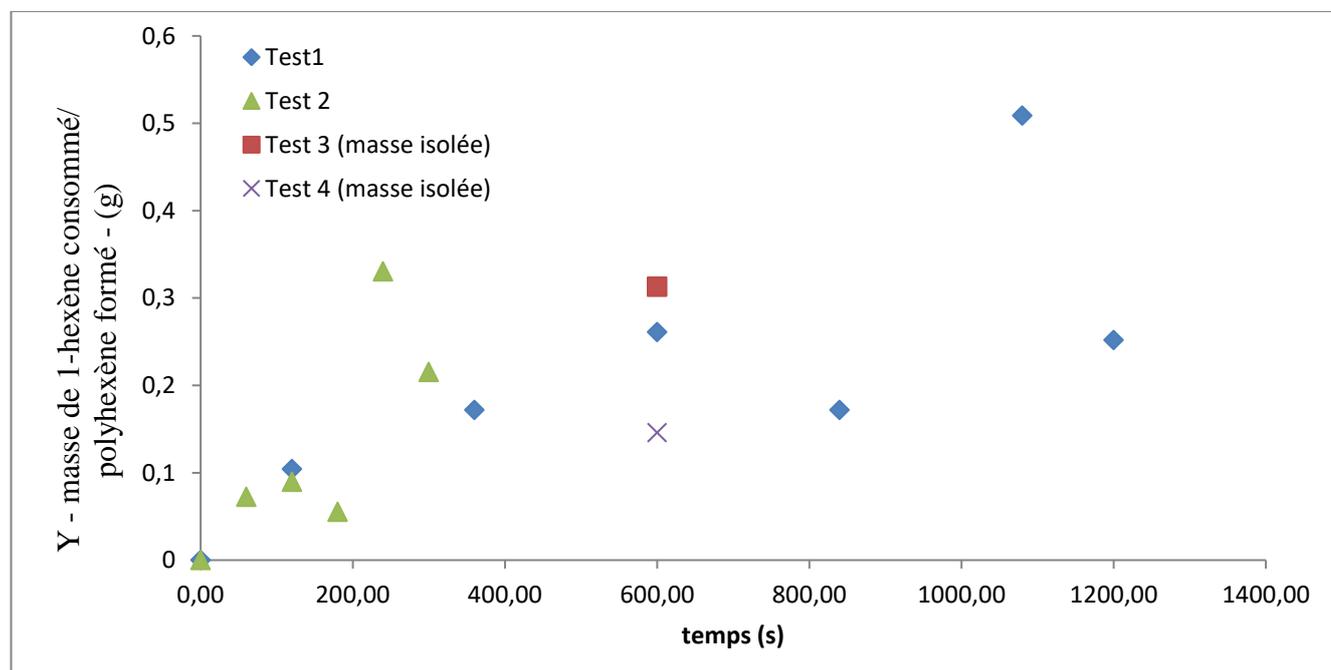


**Figure S12.** Ajustement de courbe et constantes cinétiques pour {Cp/Flu}–3 à  $t_{\text{activ}} = 2\text{min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$



**Figure S13.** Intégralité des suivis cinétiques  $Y = f(t)$  pour {Cp/Flu}-1 à  $t_{\text{activ}} = 60$  min et

$T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .



**Figure S 14.** Intégralité des suivis cinétiques  $Y = f(t)$  pour {Cp/Flu}-1 à  $t_{\text{activ}} = 10$  min et

$T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .

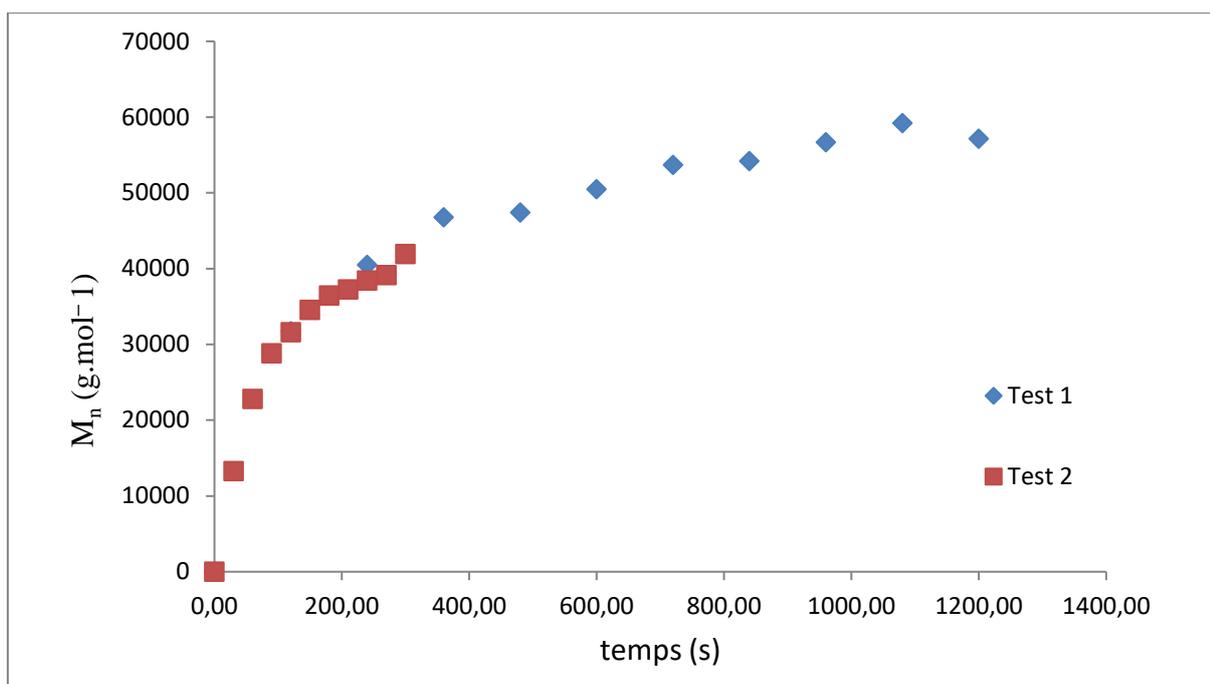


Figure S15. Suivi des masses molaires  $\bar{M}_n = f(t)$  pour {Cp/Flu}-1 à  $t_{\text{activ}} = 10$  min et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .

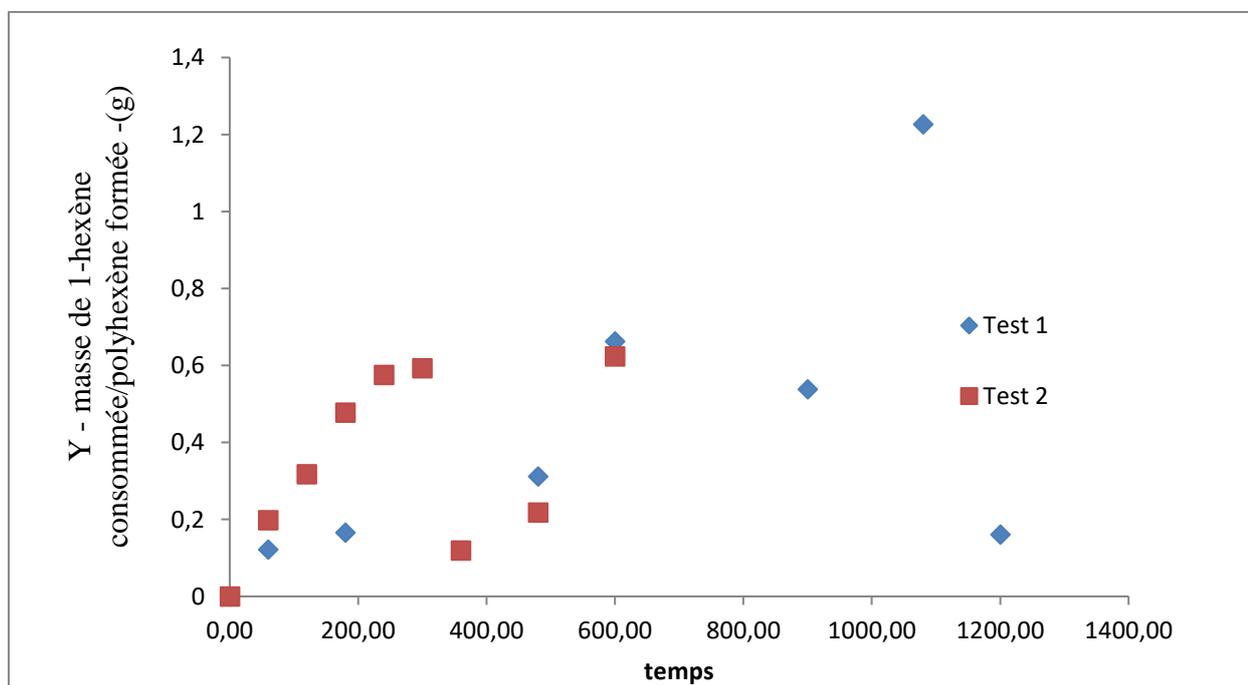
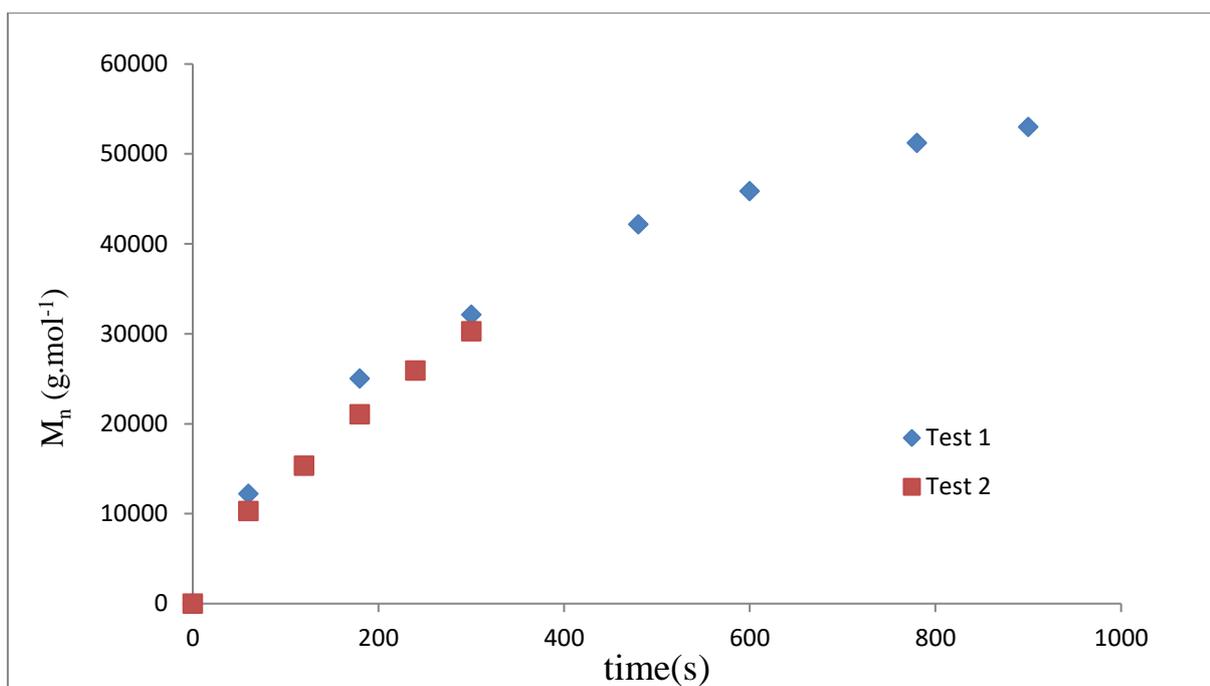
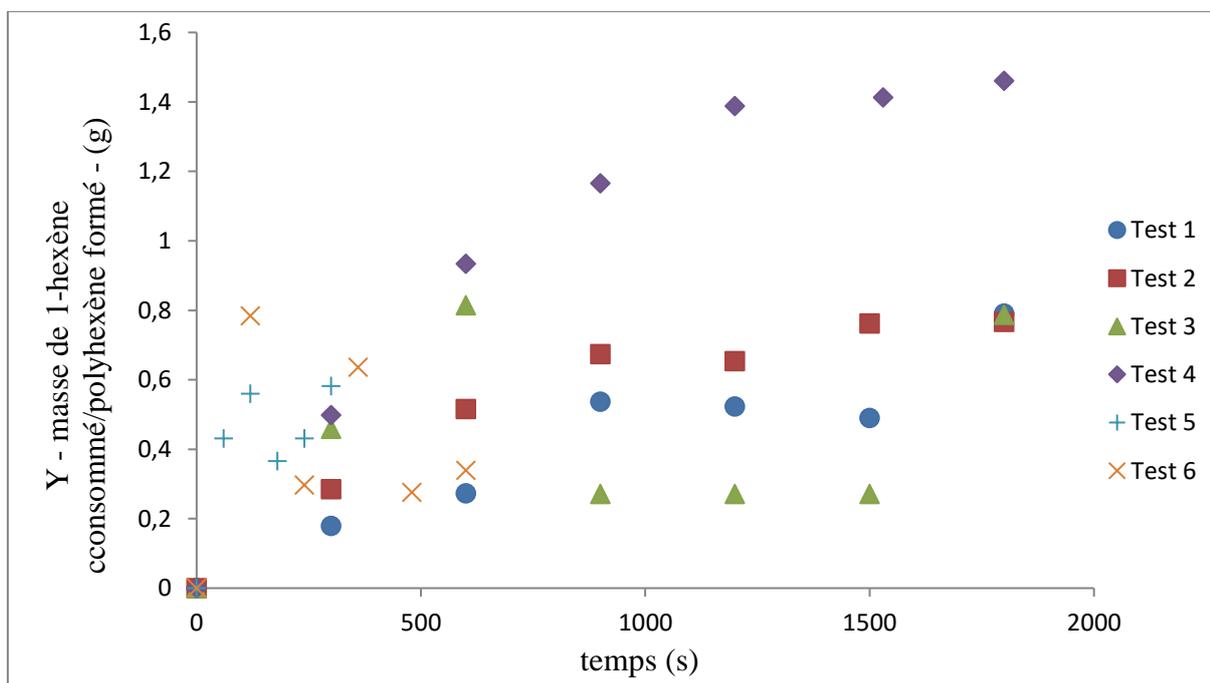


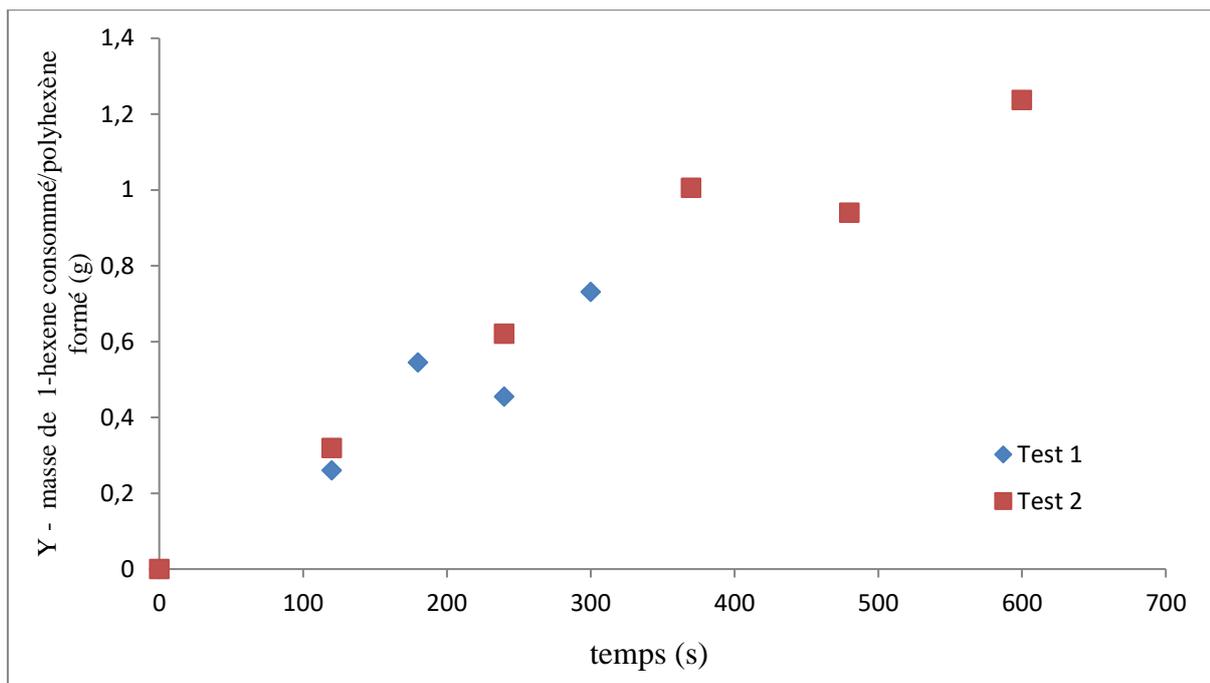
Figure S16. Intégralité des suivis cinétiques  $Y = f(t)$  pour {Cp/Flu}-1 à  $t_{\text{activ}} = 2$  min et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .



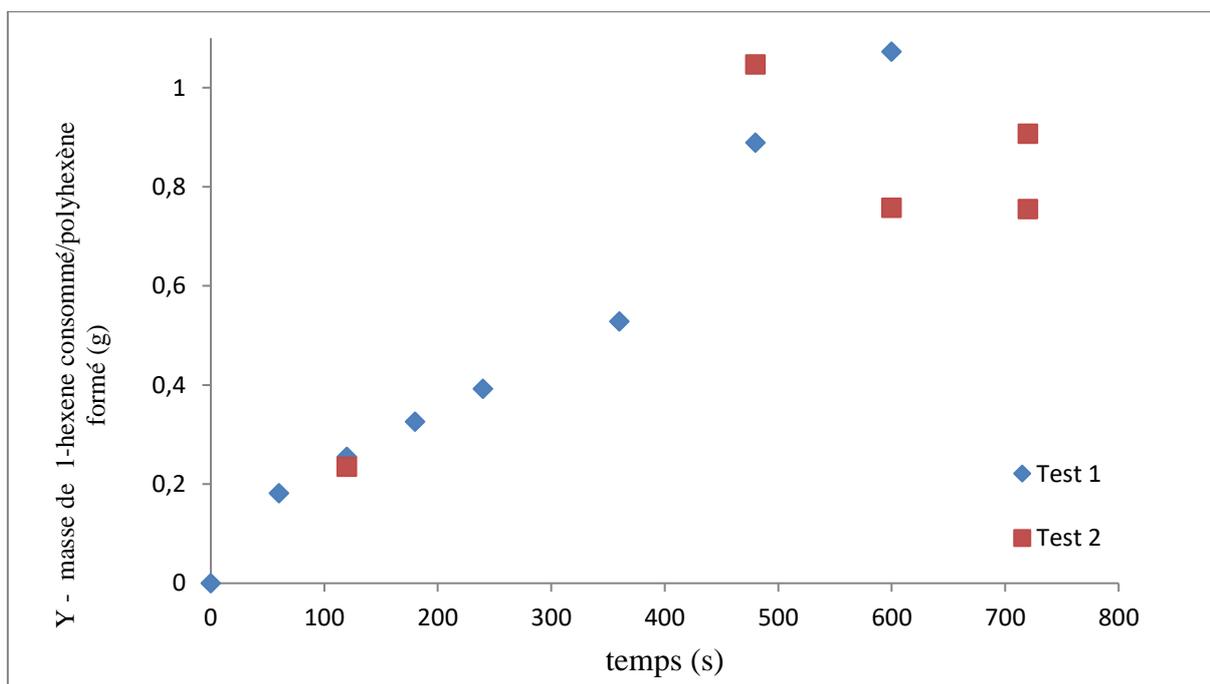
**Figure S17.** Suivi de  $M_n$  en fonction du temps pour  $\{\text{Cp/Flu}\}-1$  à  $t_{\text{activ}} = 2$  min et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .



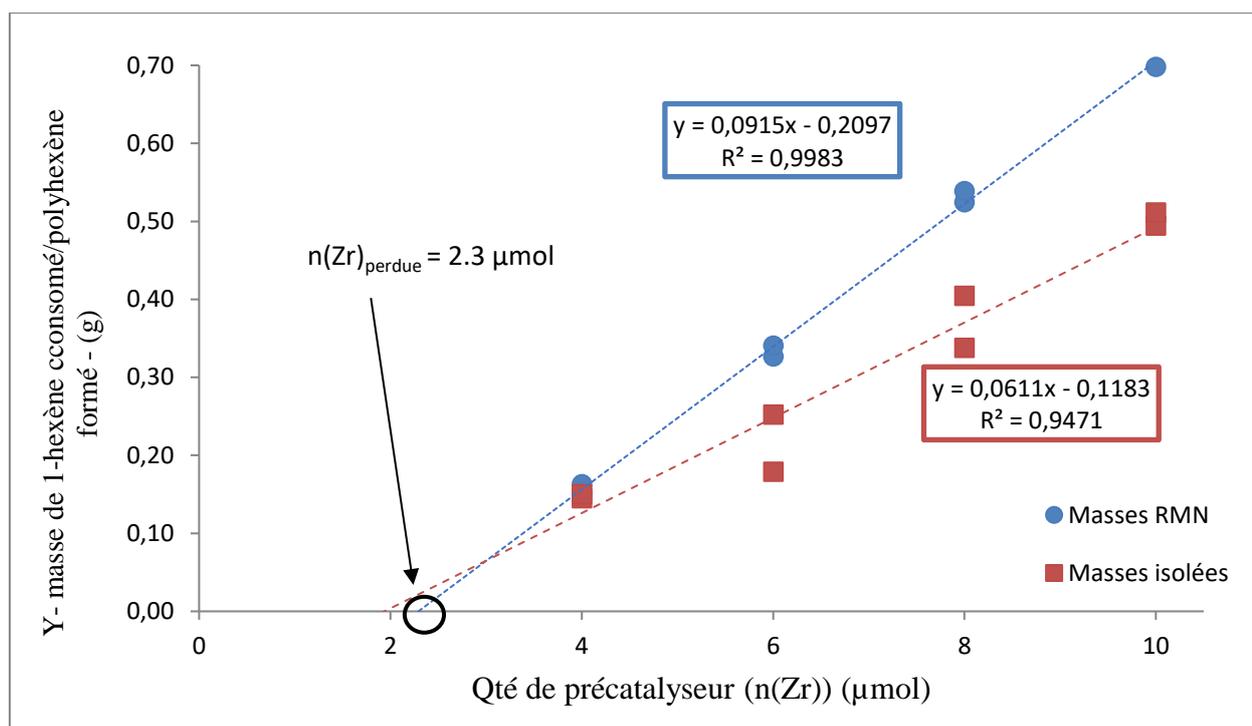
**Figure S18.** Intégralité des suivis cinétiques  $Y = f(t)$  pour  $\{\text{Cp/Flu}\}-2$  à  $t_{\text{activ}} = 60$  min et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .



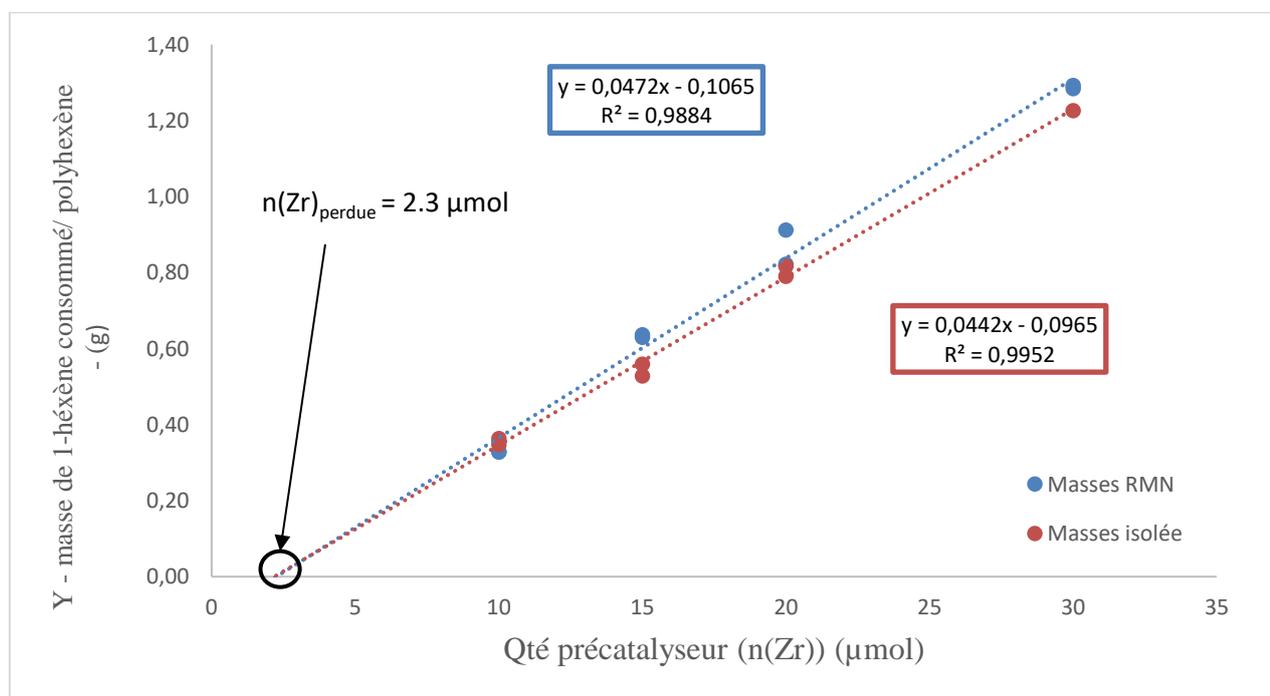
**Figure S19.** . Intégralité des suivis cinétiques  $Y = f(t)$  pour  $\{\text{Cp/Flu}\}-2$  à  $t_{\text{activ}} = 10 \text{ min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .



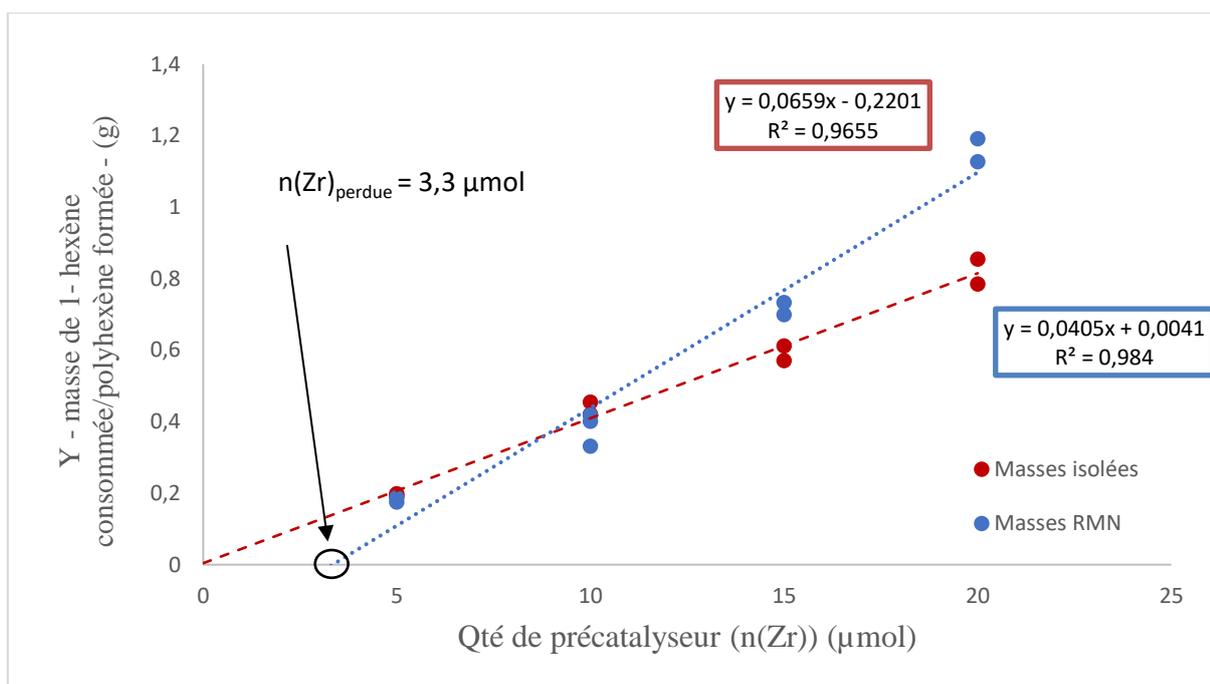
**Figure S20.** Intégralité des suivis cinétiques  $Y = f(t)$  pour  $\{\text{Cp/Flu}\}-2$  à  $t_{\text{activ}} = 2 \text{ min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .



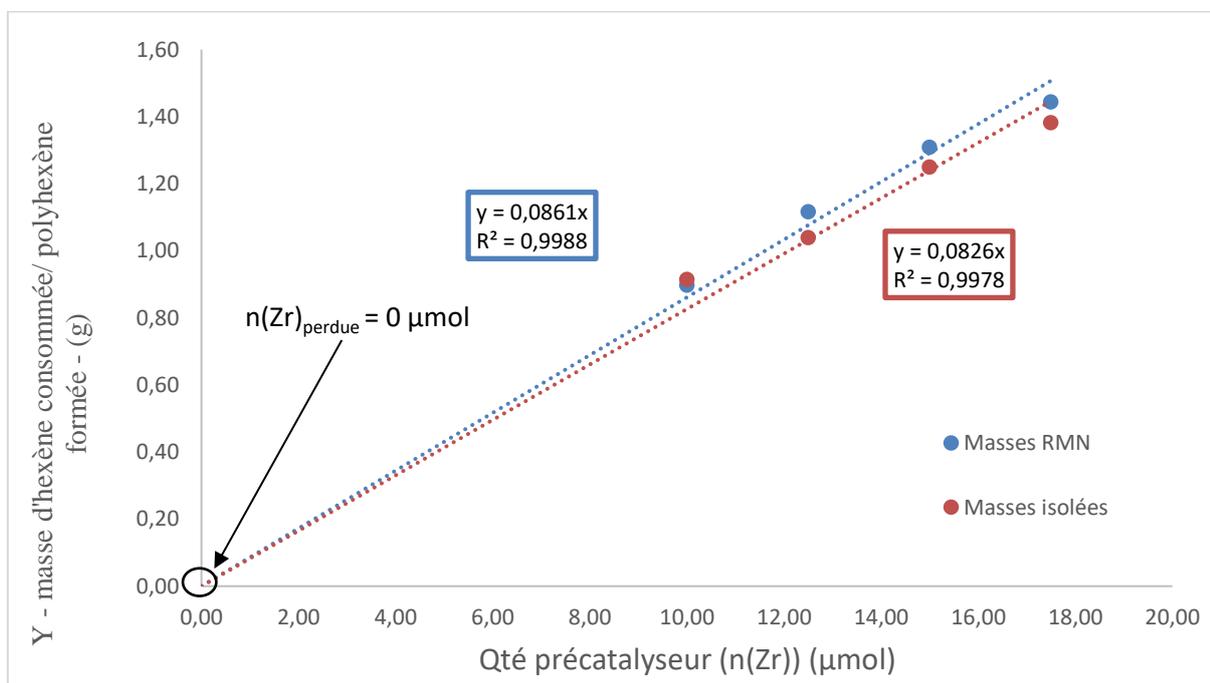
**Figure S21.** Courbe de suivi cinétiques  $Y = f(n(\text{Zr}))$  pour {SBI}-1 à  $t_{\text{activ}} = 60 \text{ min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .



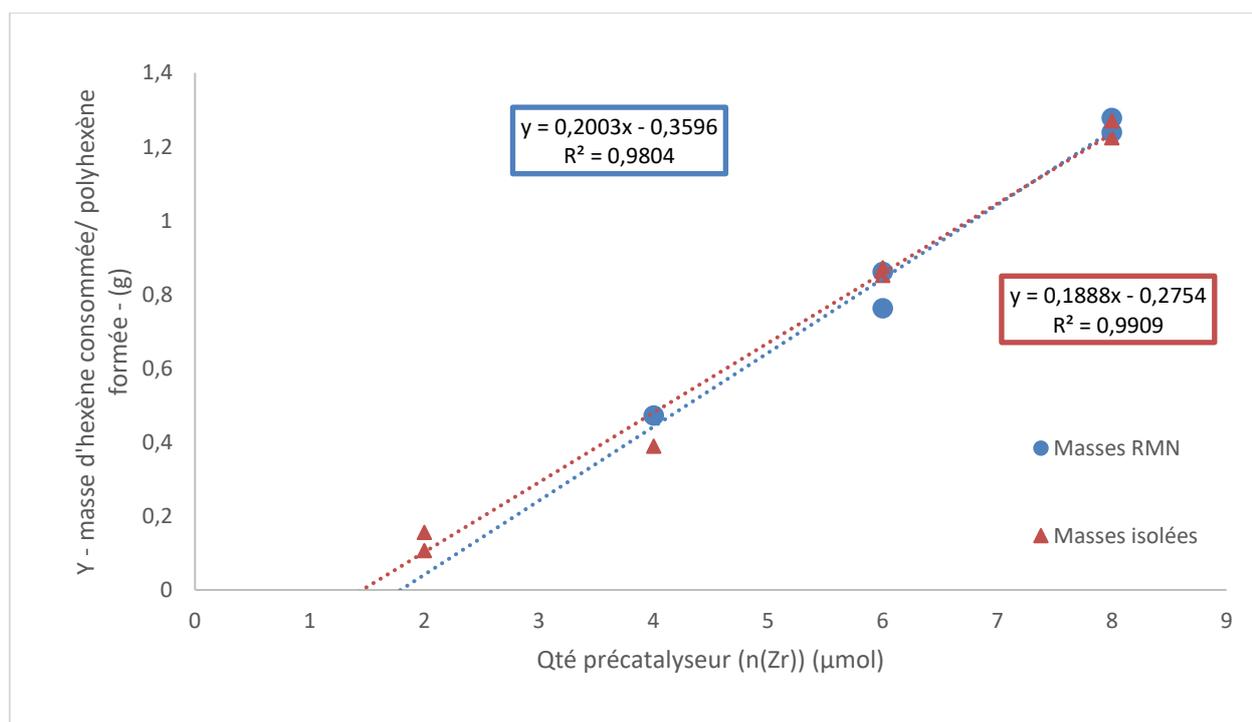
**Figure S22.** Courbe de suivi cinétiques  $Y = f(n(\text{Zr}))$  pour {SBI}-2 à  $t_{\text{activ}} = 60 \text{ min}$  et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .



**Figure S23.** Courbes de suivis cinétiques  $Y = f(n(Zr))$  pour  $\{Cp/Flu\}-1$  à  $t_{activ} = 60$  min et  $T_{polym} = T_{activ} = 30^\circ C$ .

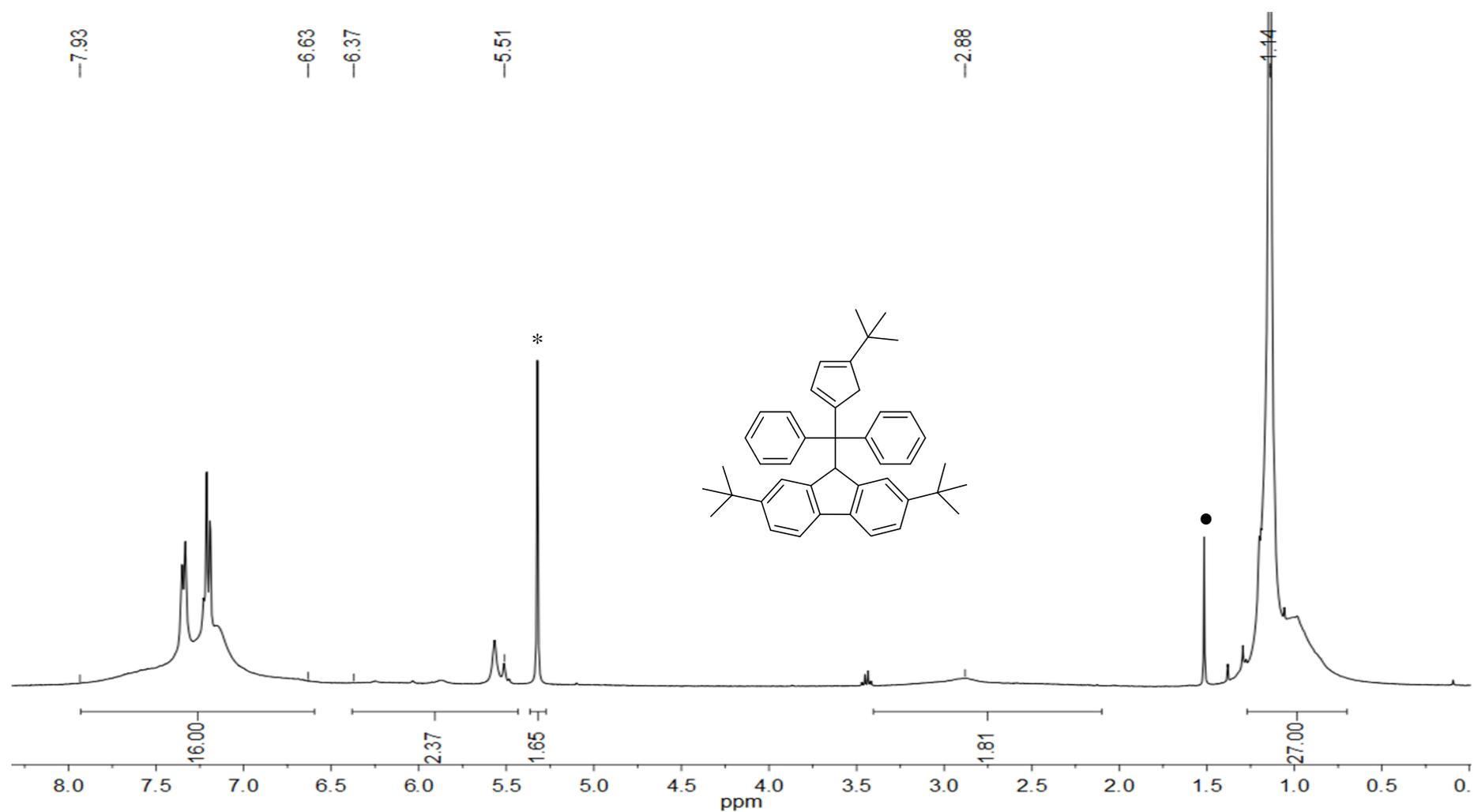


**Figure S24.** Courbes de suivis cinétiques  $Y = f(n(Zr))$  pour  $\{Cp/Flu\}-2$  à  $t_{activ} = 60$  min et  $T_{polym} = T_{activ} = 30^\circ C$ .



**Figure S25.** Courbe de suivi cinétiques  $Y = f(n(\text{Zr}))$  pour {Cp/Flu}-3 à  $t_{\text{activ}} = 60$  min et  $T_{\text{polym}} = T_{\text{activ}} = 30^\circ\text{C}$ .

## Chapitre 3

Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-}t\text{Bu-Cp})(\text{2,7-}t\text{Bu}_2\text{-Flu})\}\text{ZrCl}_2$ 

**Figure S26.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 25°C) du proligand **2a**. \* pour le solvant RMN • pour eau résiduelle (du solvant RMN)

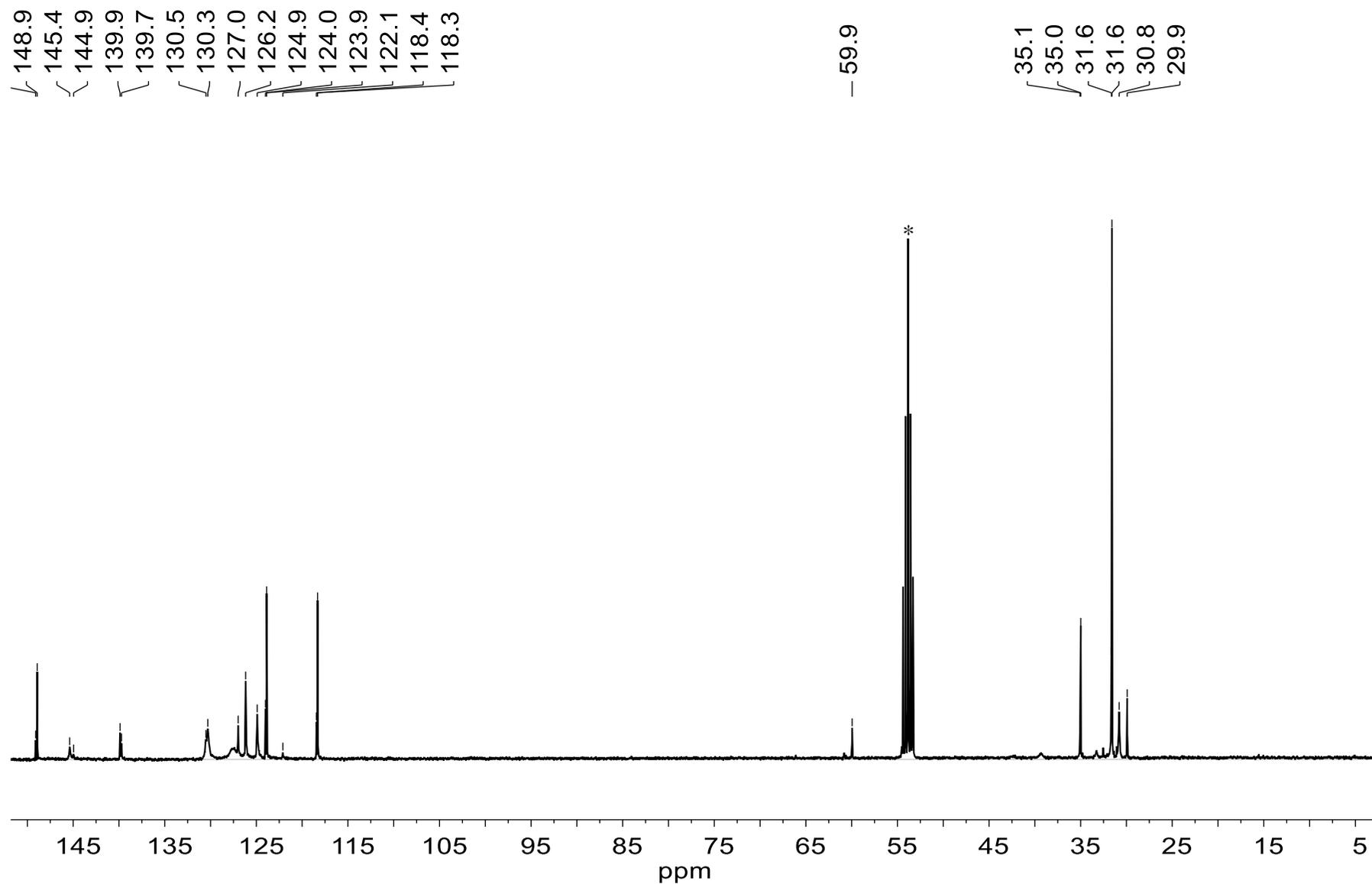
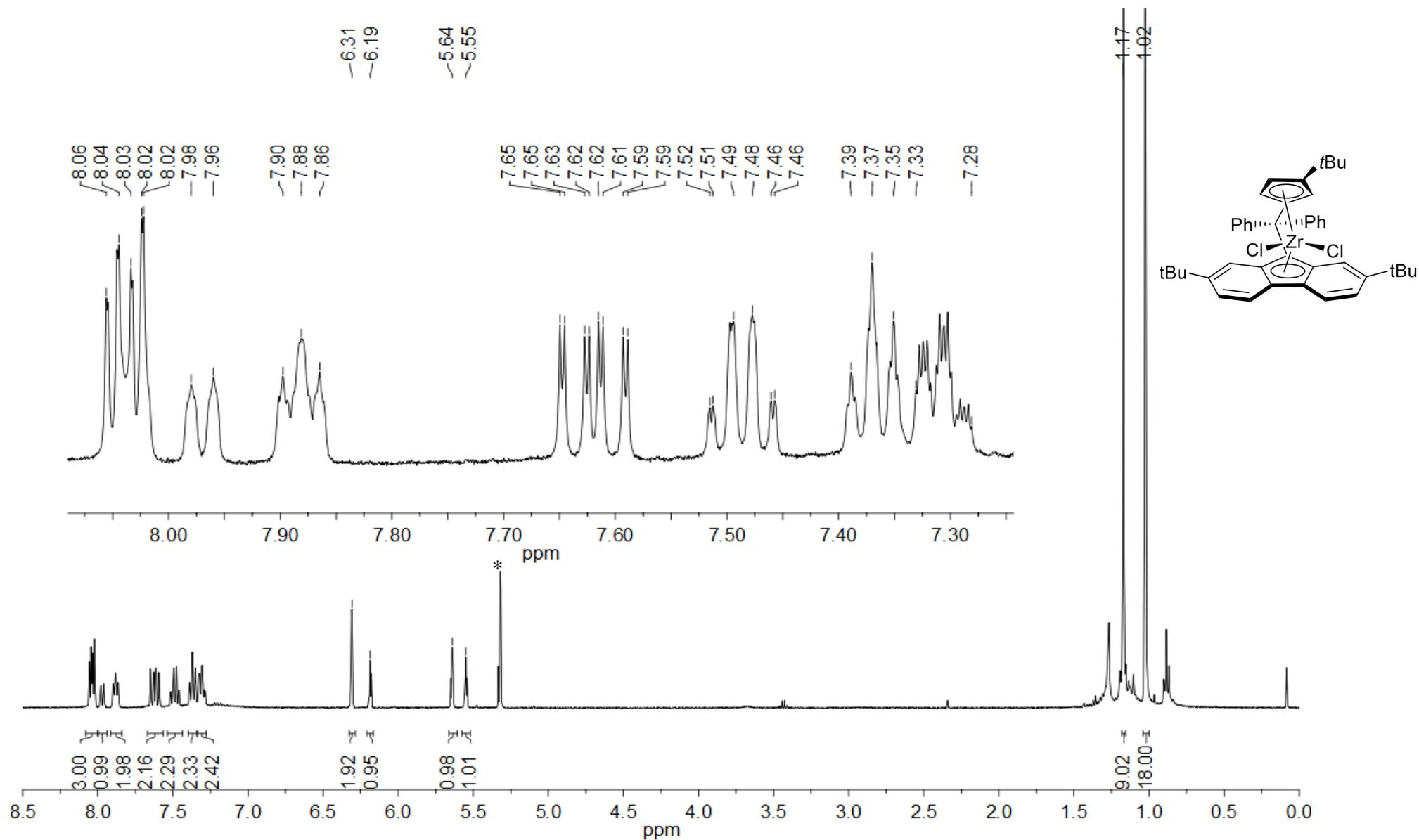


Figure S27. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du proligand **2a**. \* pour le solvant RMN



**Figure S28.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 25°C) du complexe **3a**. \* pour le solvant RMN

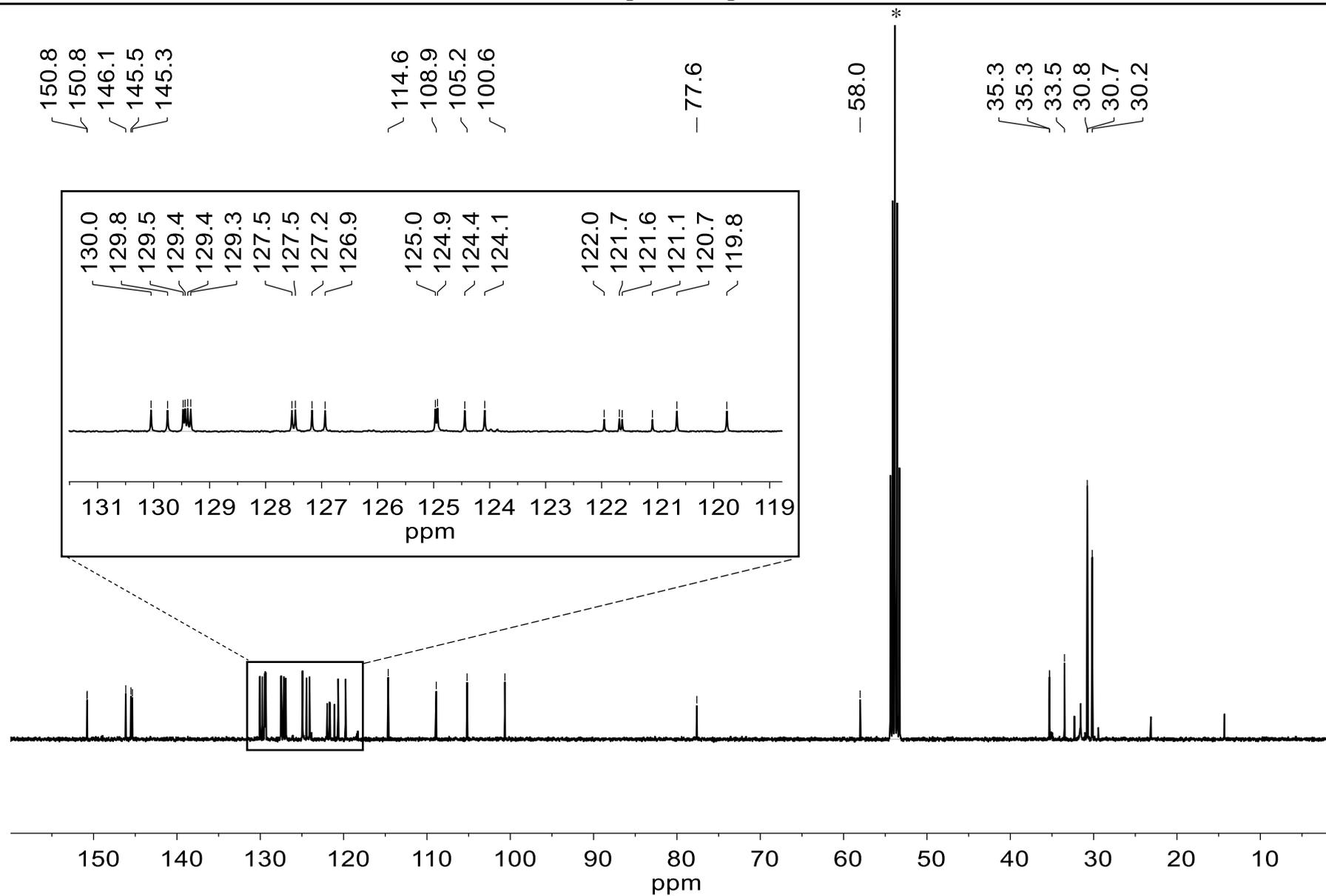


Figure S29. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz, 25°C) du complexe **3a**. \* pour le solvant RMN

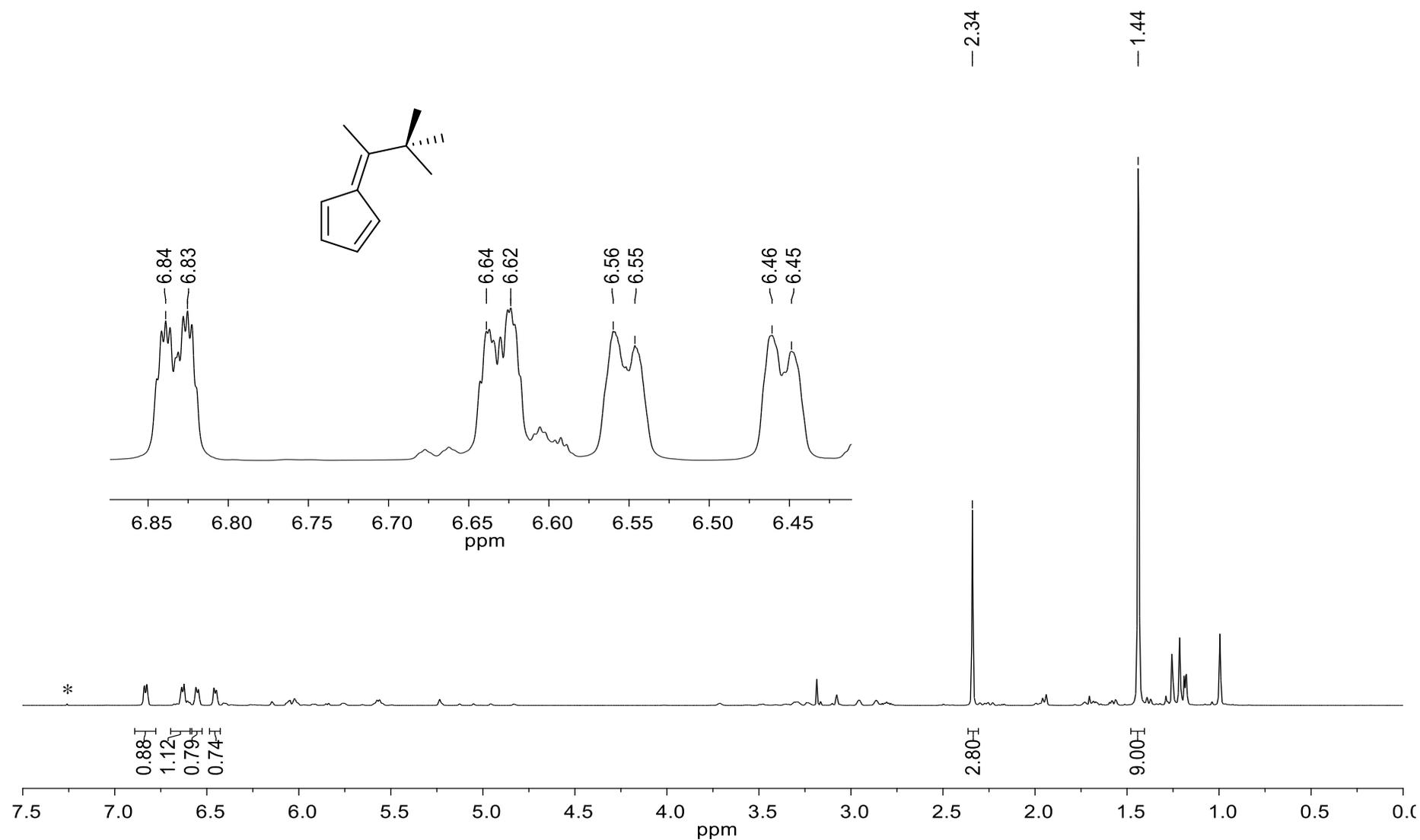
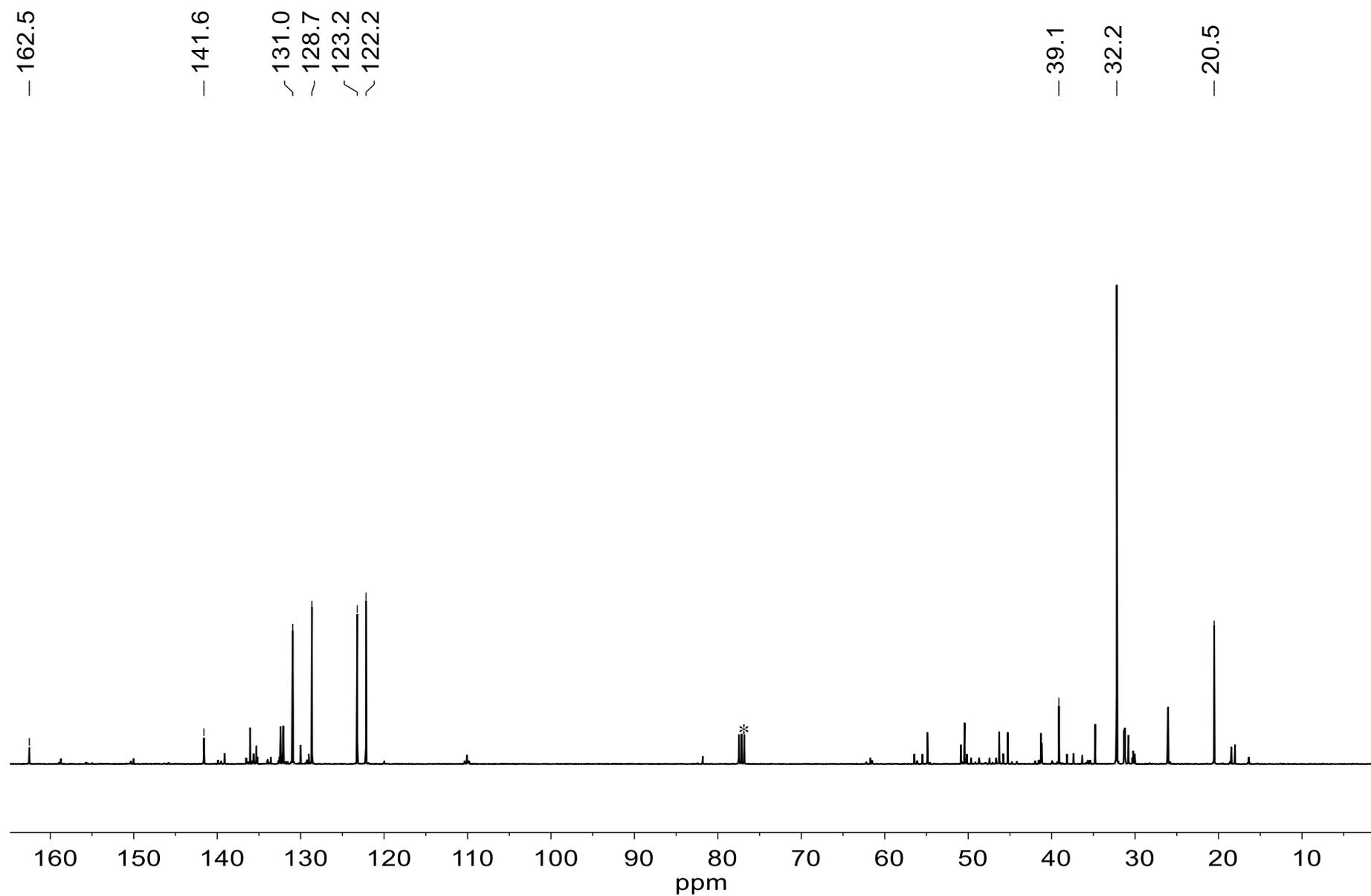
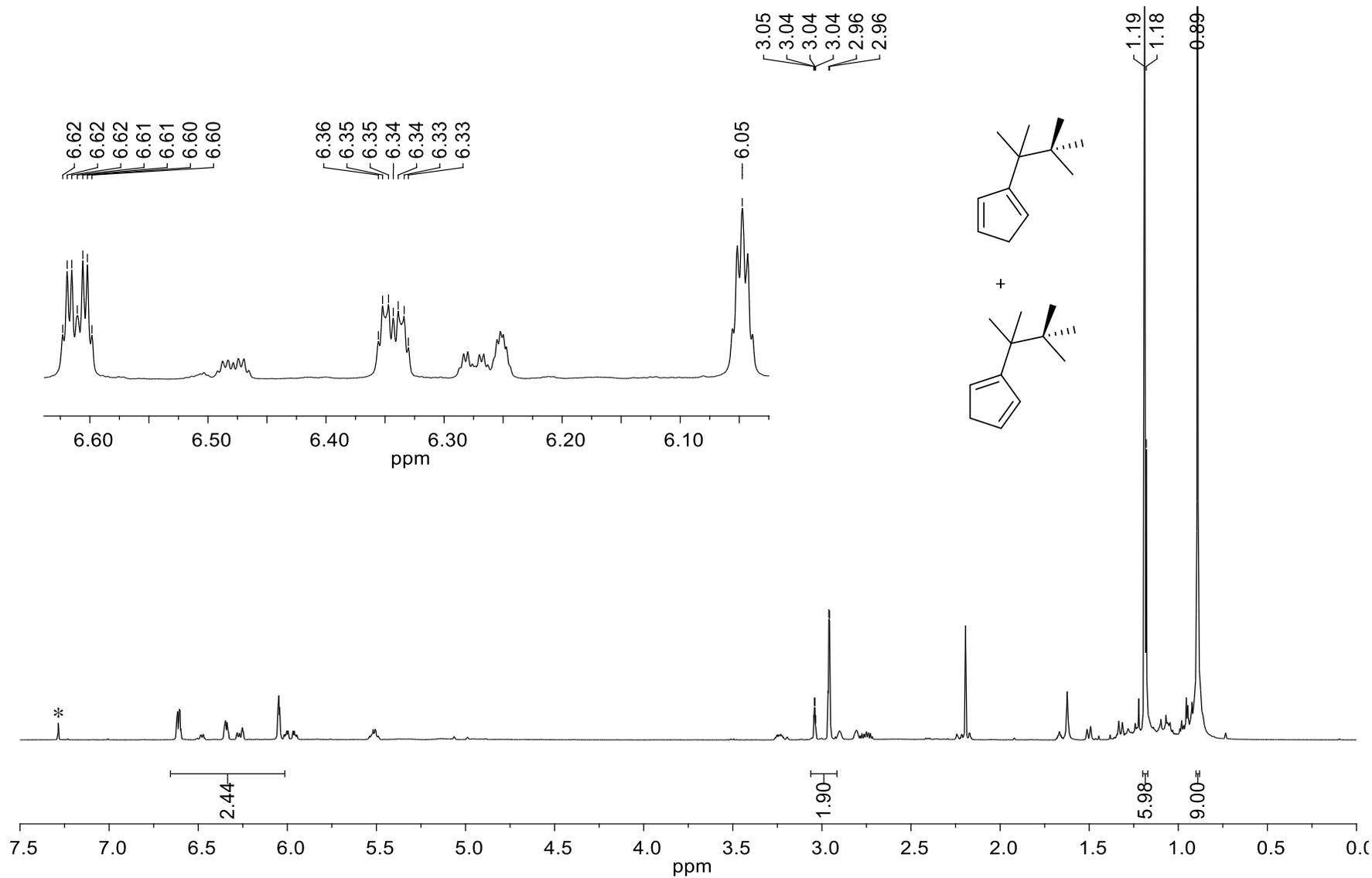
Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(3-(\text{Me}_2t\text{Bu})\text{C}-\text{Cp})(2,7-t\text{Bu}_2\text{Flu})\}\text{ZrCl}_2$ 

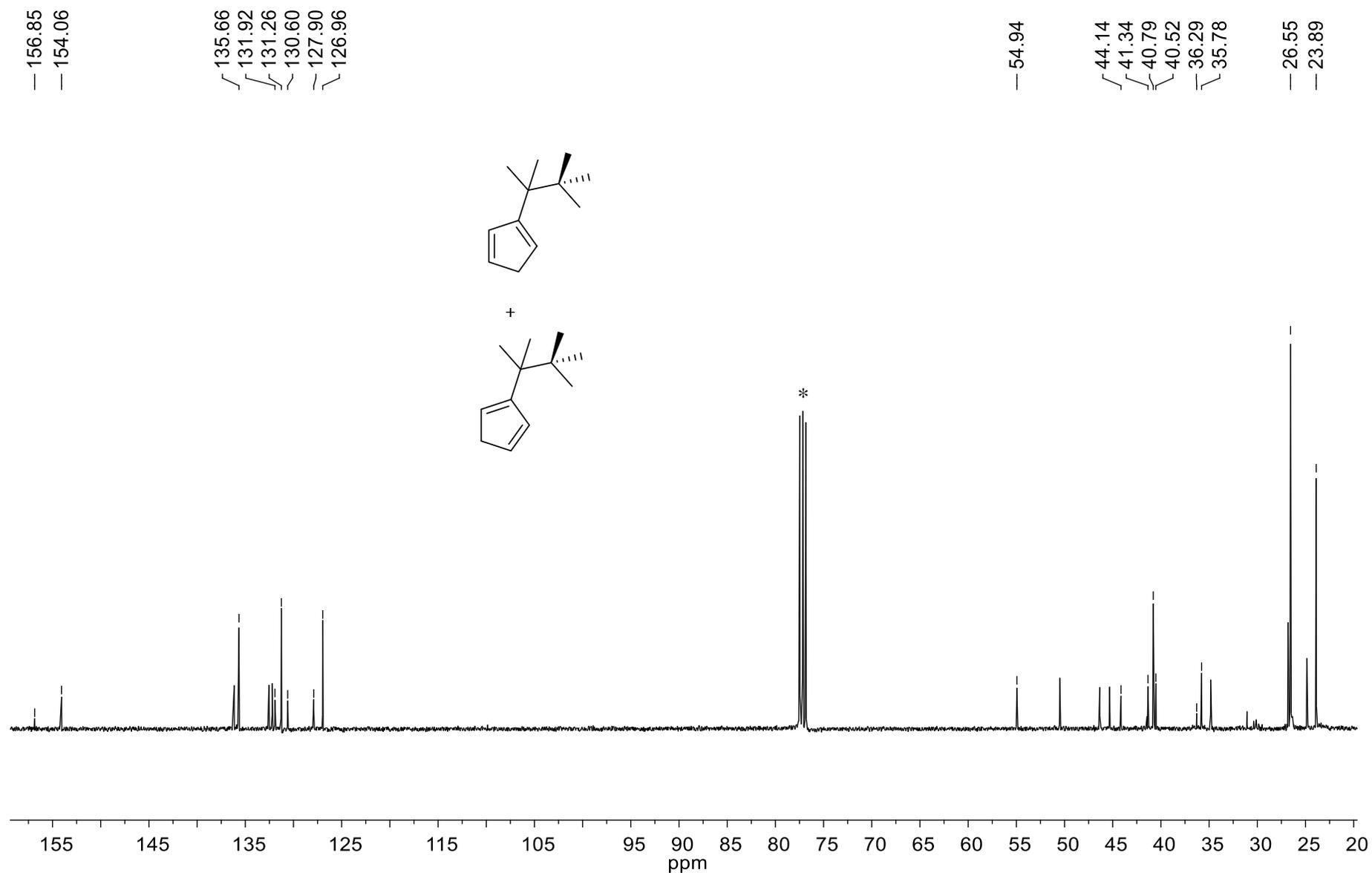
Figure S30. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25°C) of 6-méthyl-6'-*tert*-butylfulvène. \* pour le solvant RMN



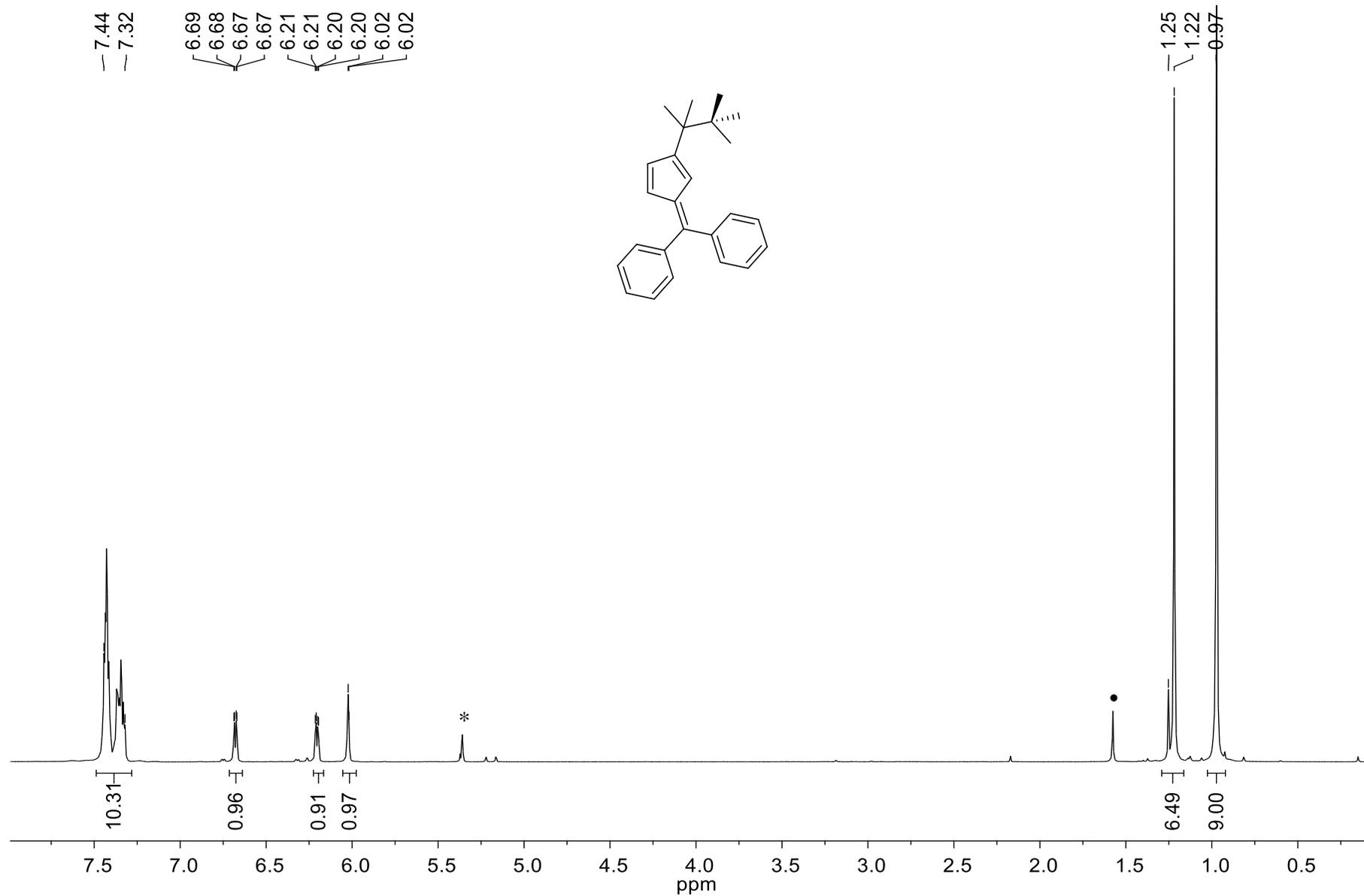
**Figure S31.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 25°C,) du 6-méthyle-6'-*tert*-butyle-fulvène (**Cp2**). \* pour le solvant RMN (tous les autres pics appartiennent à des impuretés ou au dicyclopentadiène)



**Figure S32.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C) of 2-(2,3,3-trimethylbutan-2-yl)cyclopenta-1,3-diène . \* pour le solvant RMN



**Figure S33.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, 25°C) 1-(dimethyl-*tert*-butyl)-cyclopentadiène 2b (tous les signaux non marqués appartiennent à des impuretés principalement le dicyclopentadiène), \* pour le solvant RMN



**Figure S34.** Spectre RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) du fulvène **1b**, \* pour le solvant RMN, • pour eau résiduelle (du solvant RMN)

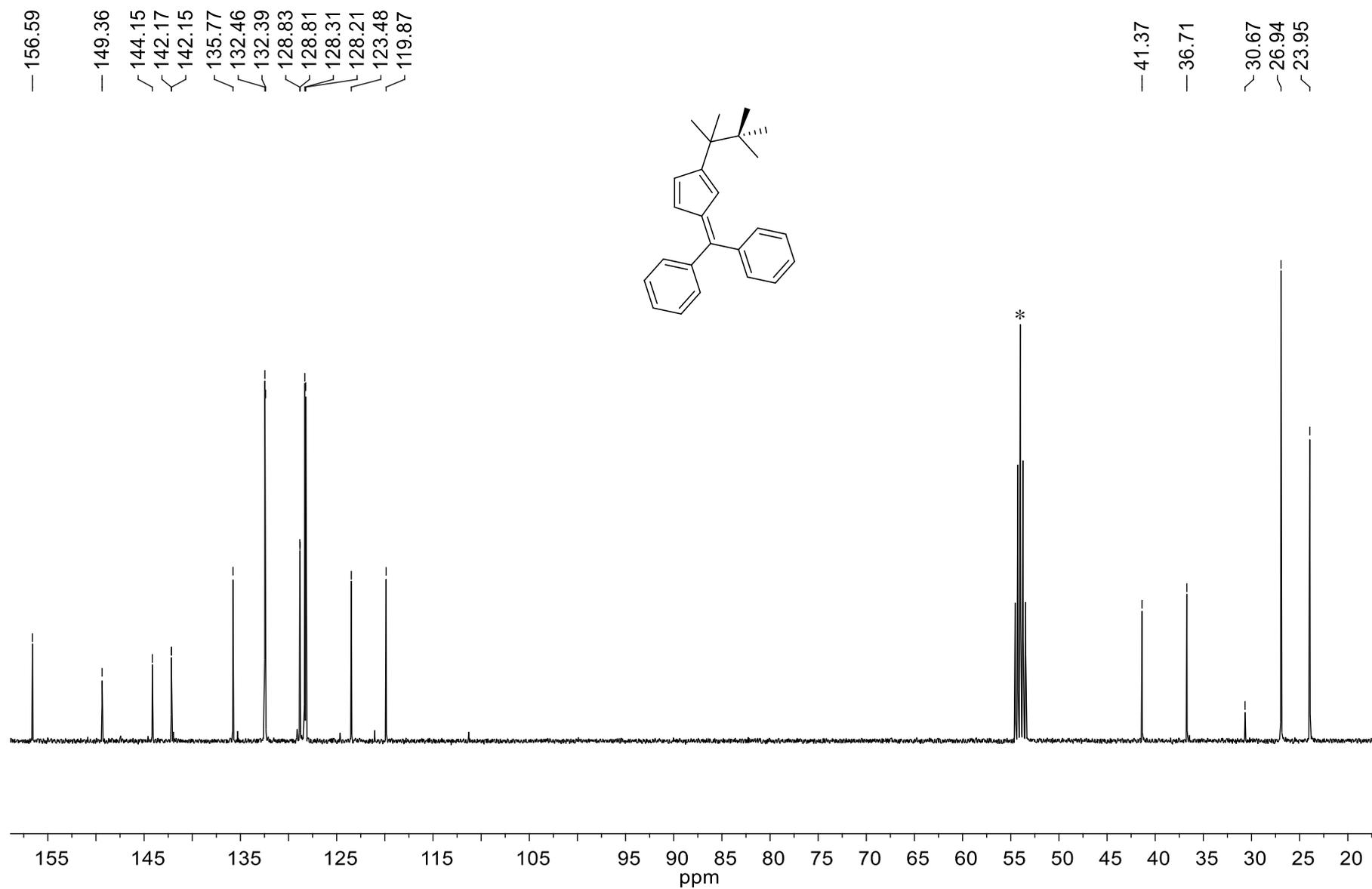
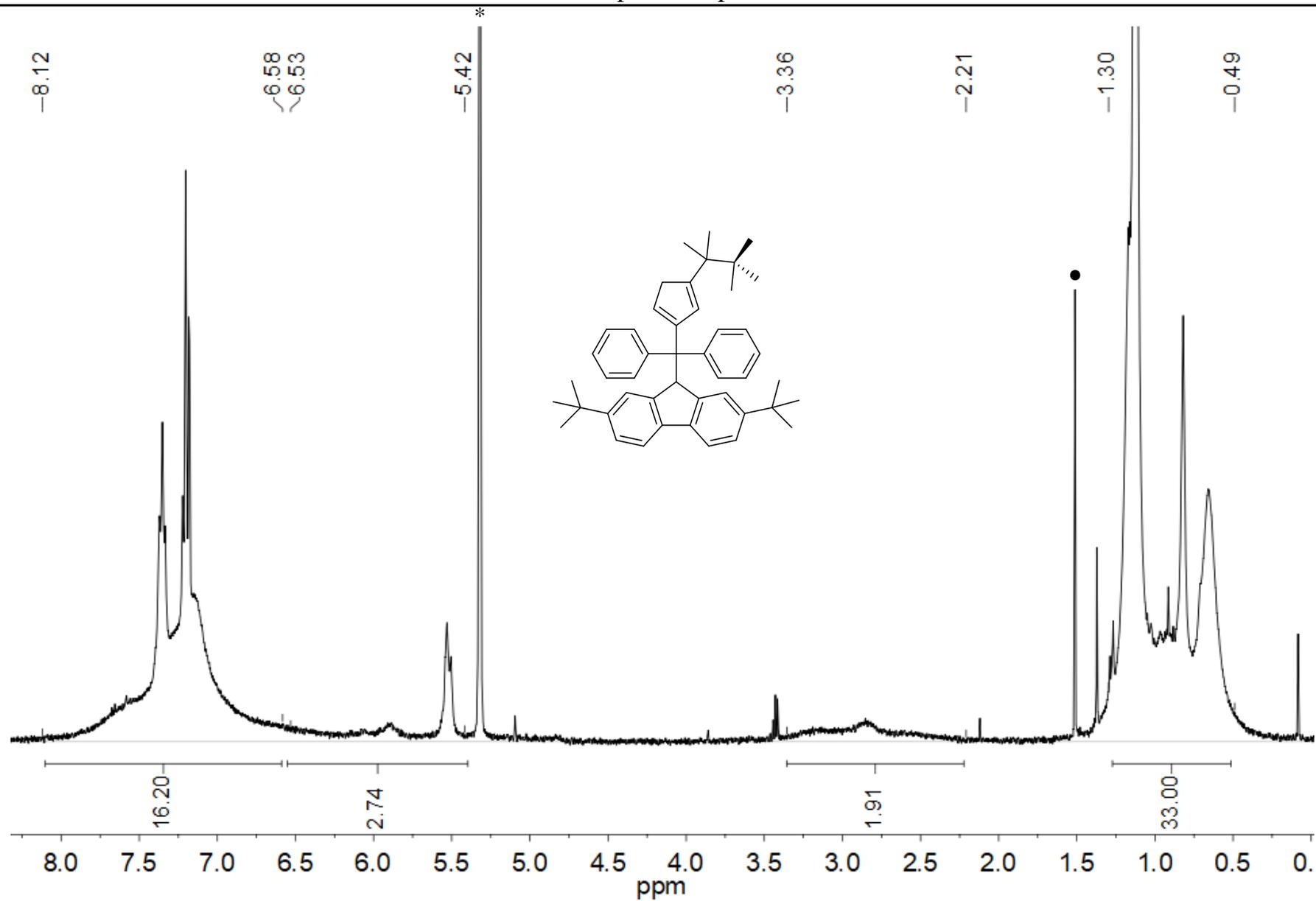


Figure S35. Spectre RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100MHz, 25°C) du fulvène 1b, \* pour le solvant résiduel



**Figure S36.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) du proligand **2b**\* pour solvant RMN • pour l'eau résiduelle (du solvant RMN)

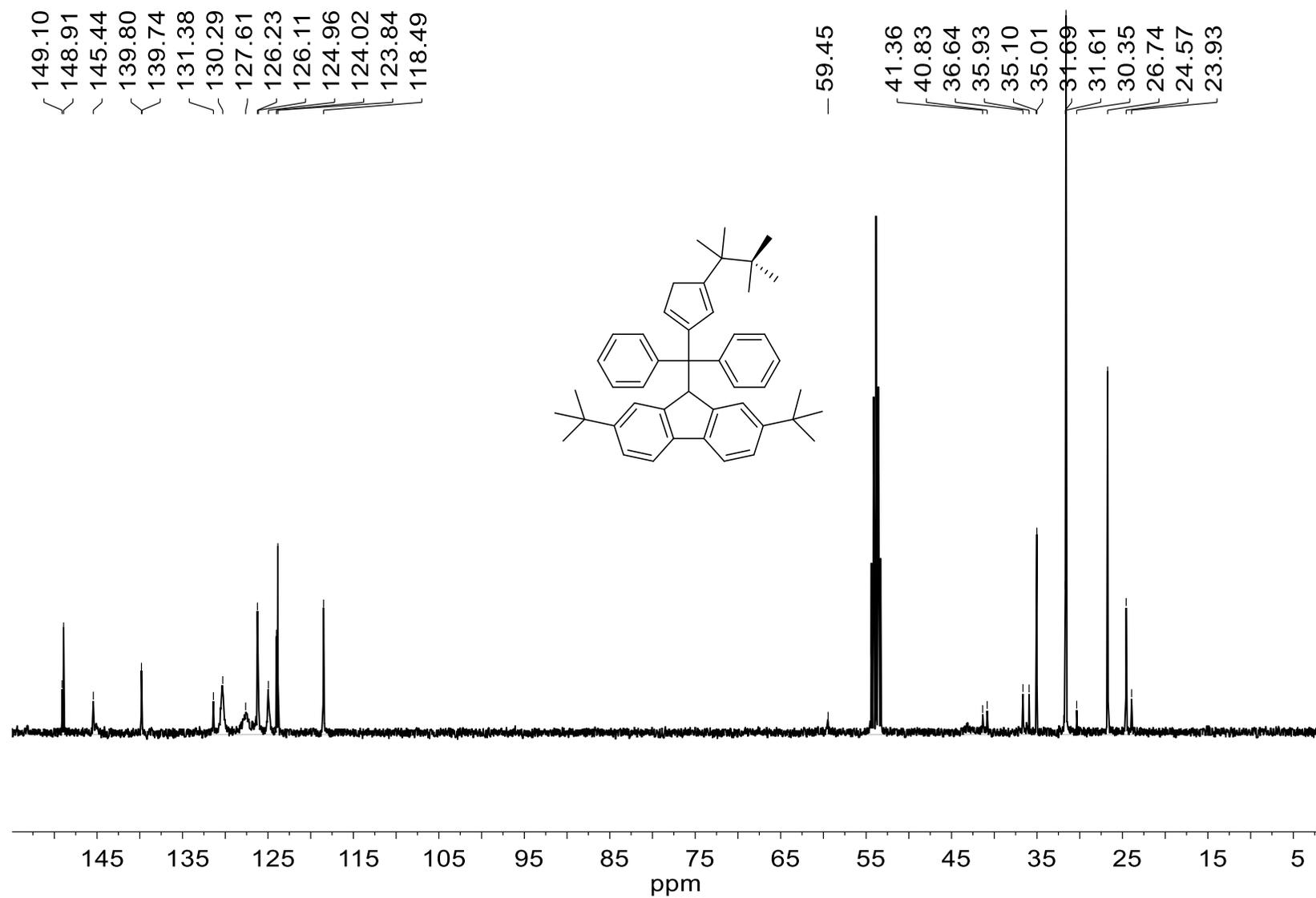


Figure S37. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du proligand **2b**, \* pour le solvant RMN

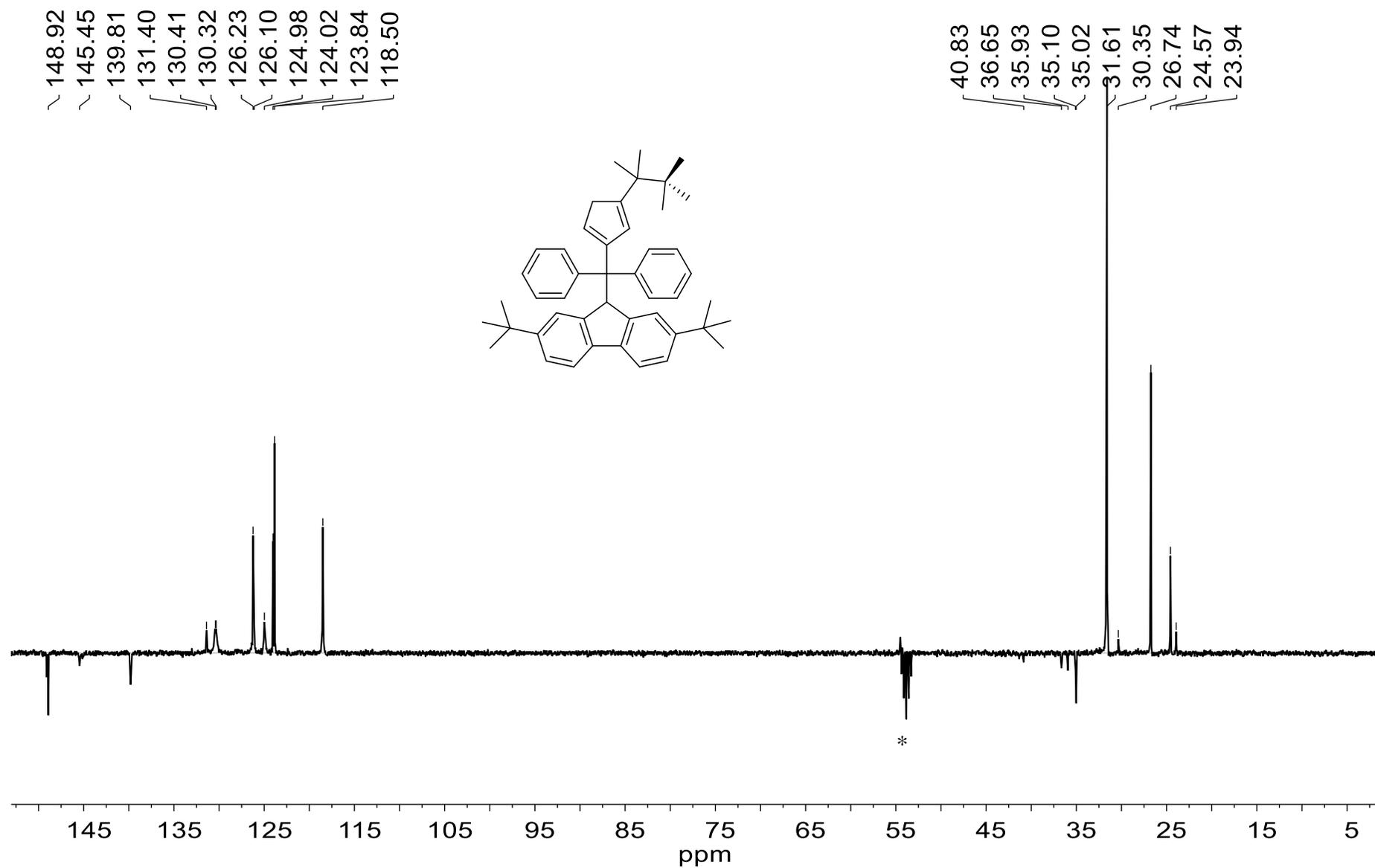


Figure S38. Spectre RMN JMOD  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du proligand **2b**, \* pour le solvant RMN

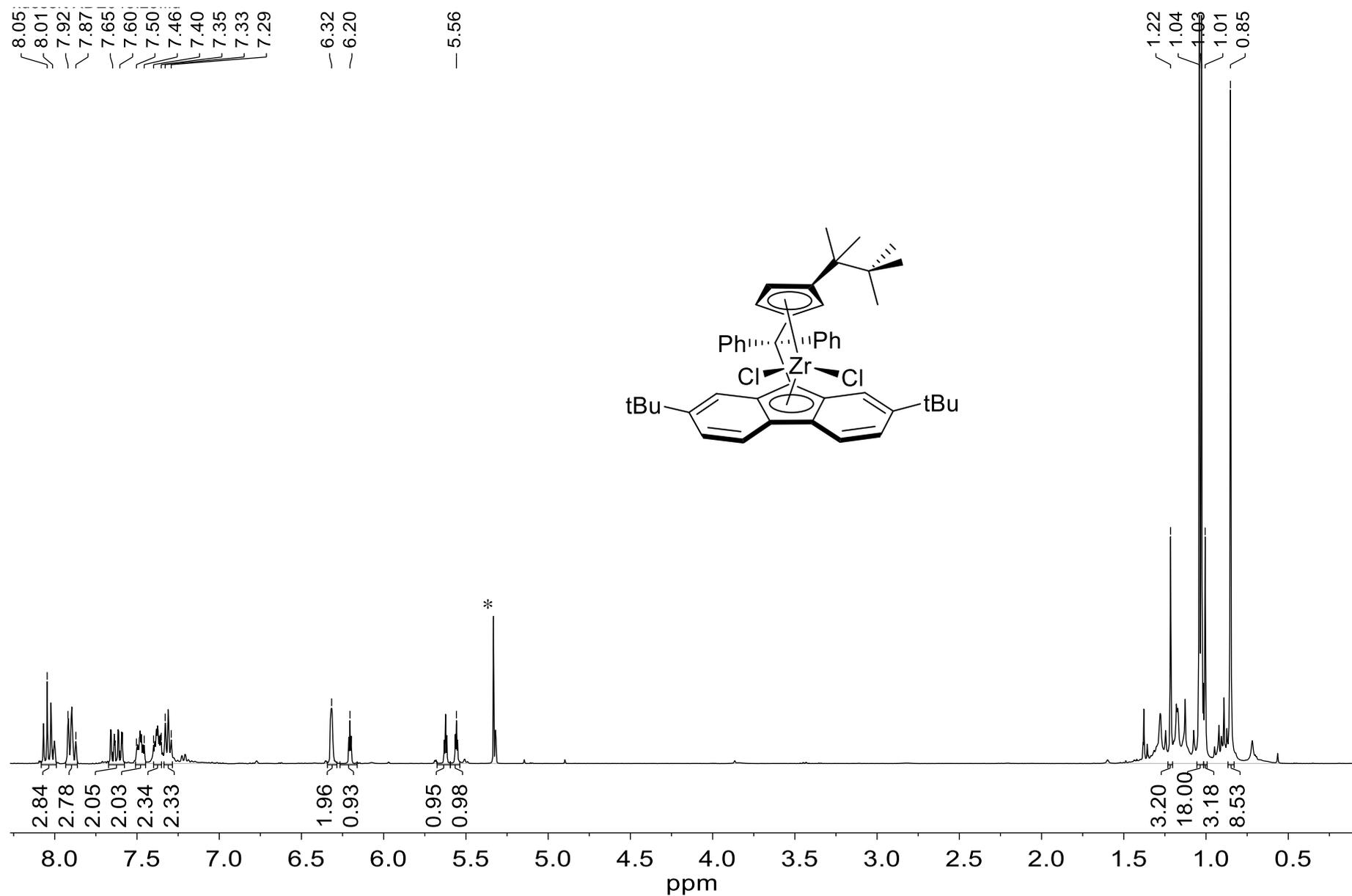
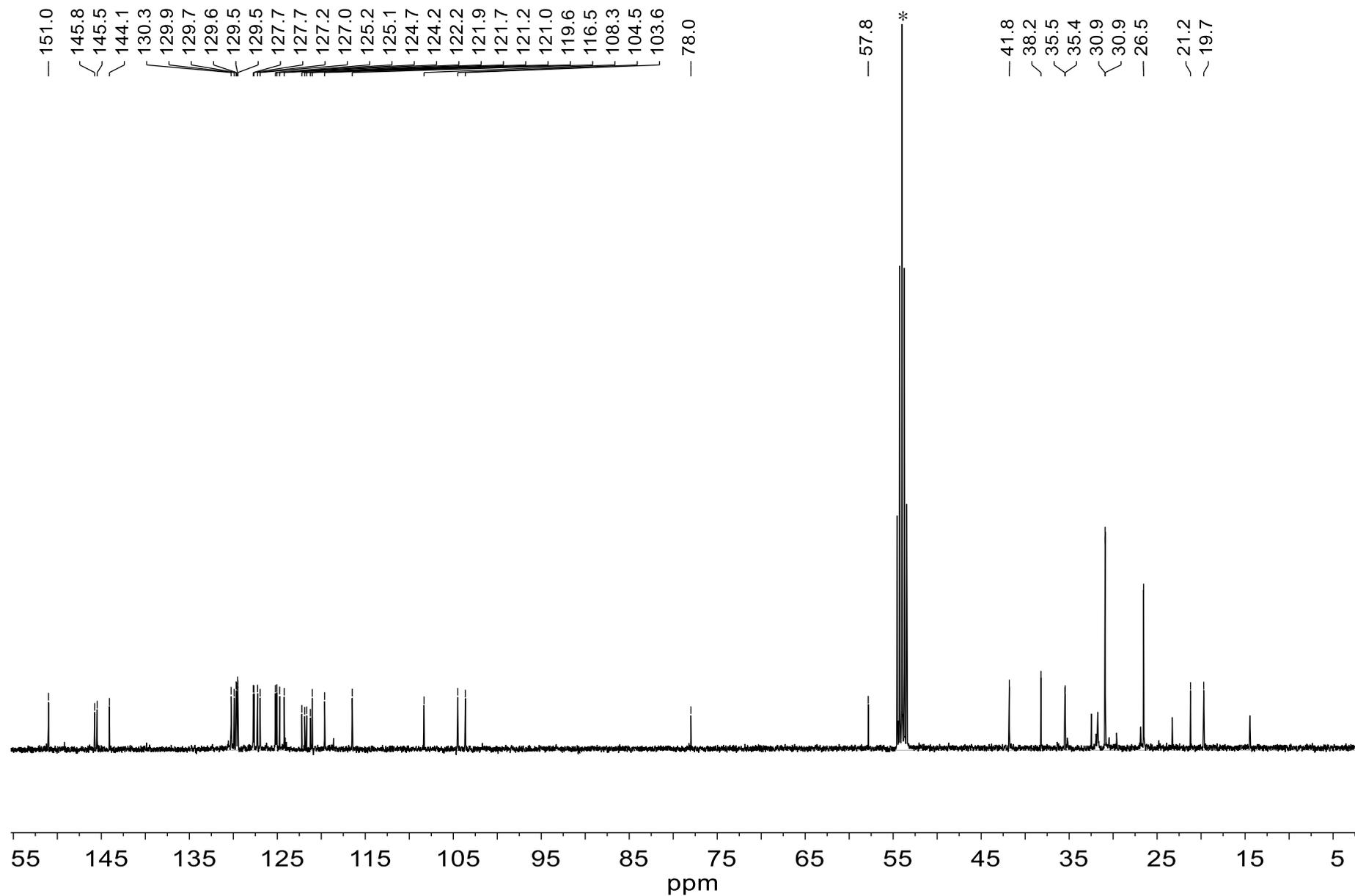
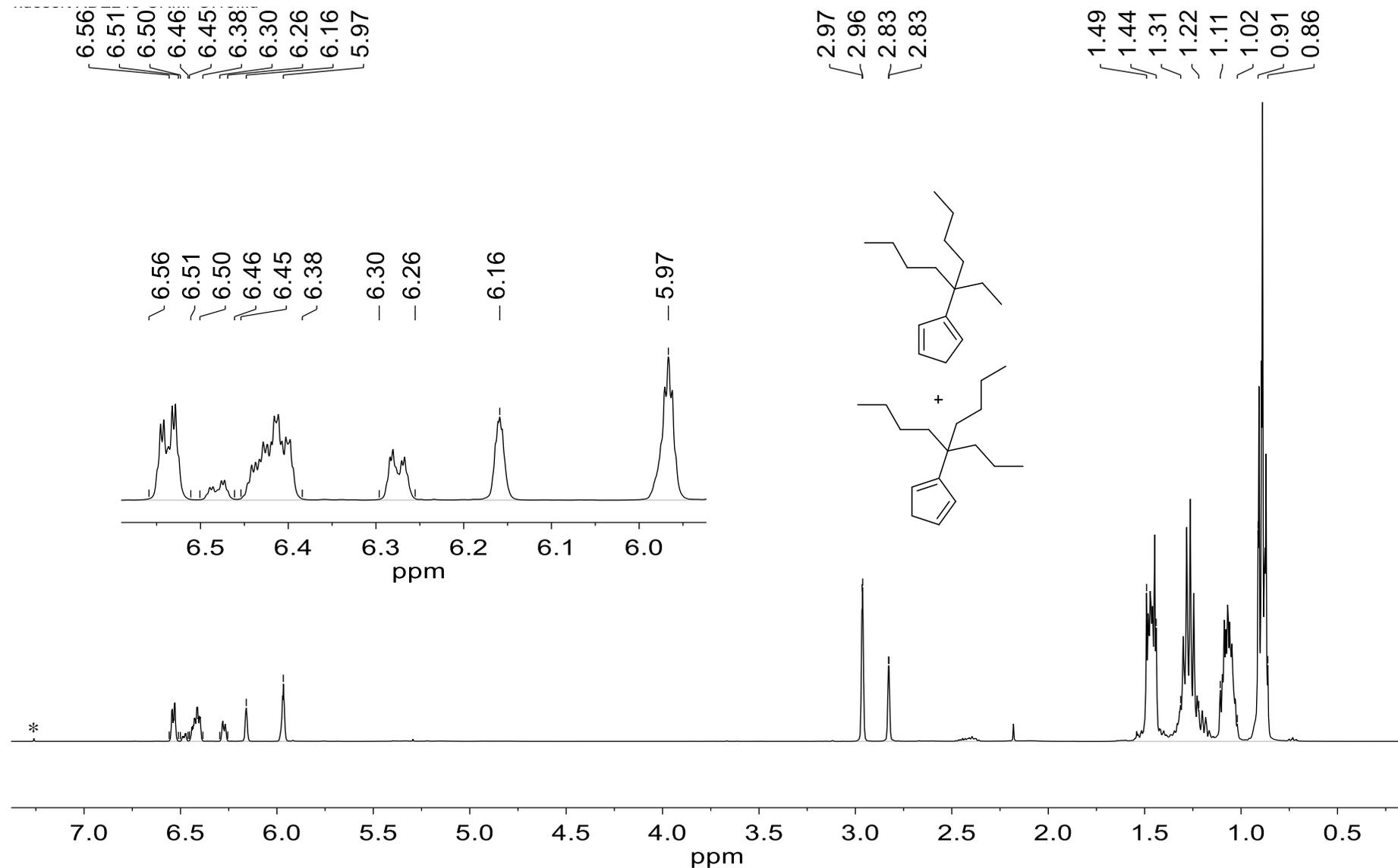


Figure S39. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C) du complexe **3b**, \* pour le solvant RMN

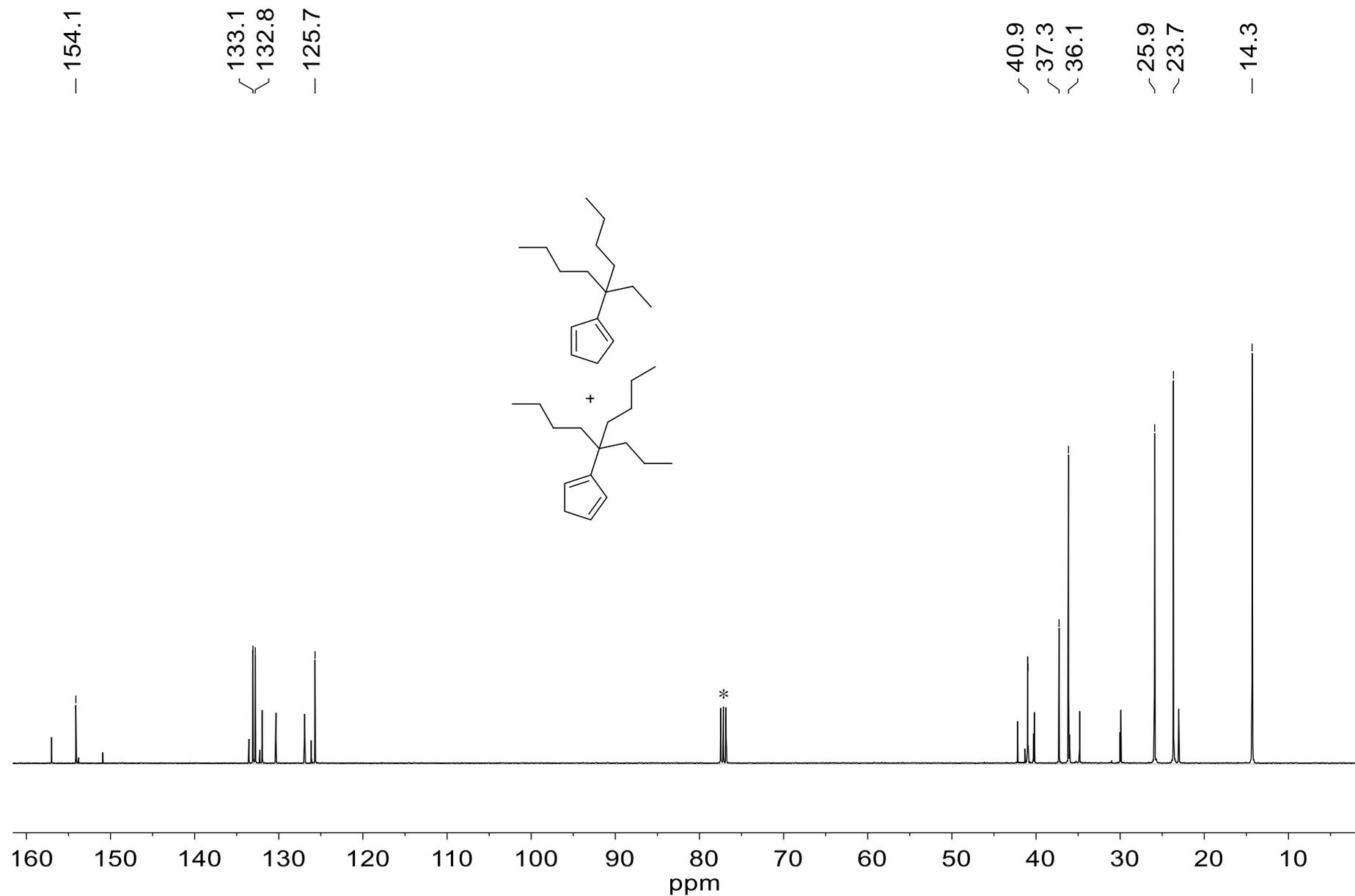
### Annexe – Chapitre 3: Spectres RMN



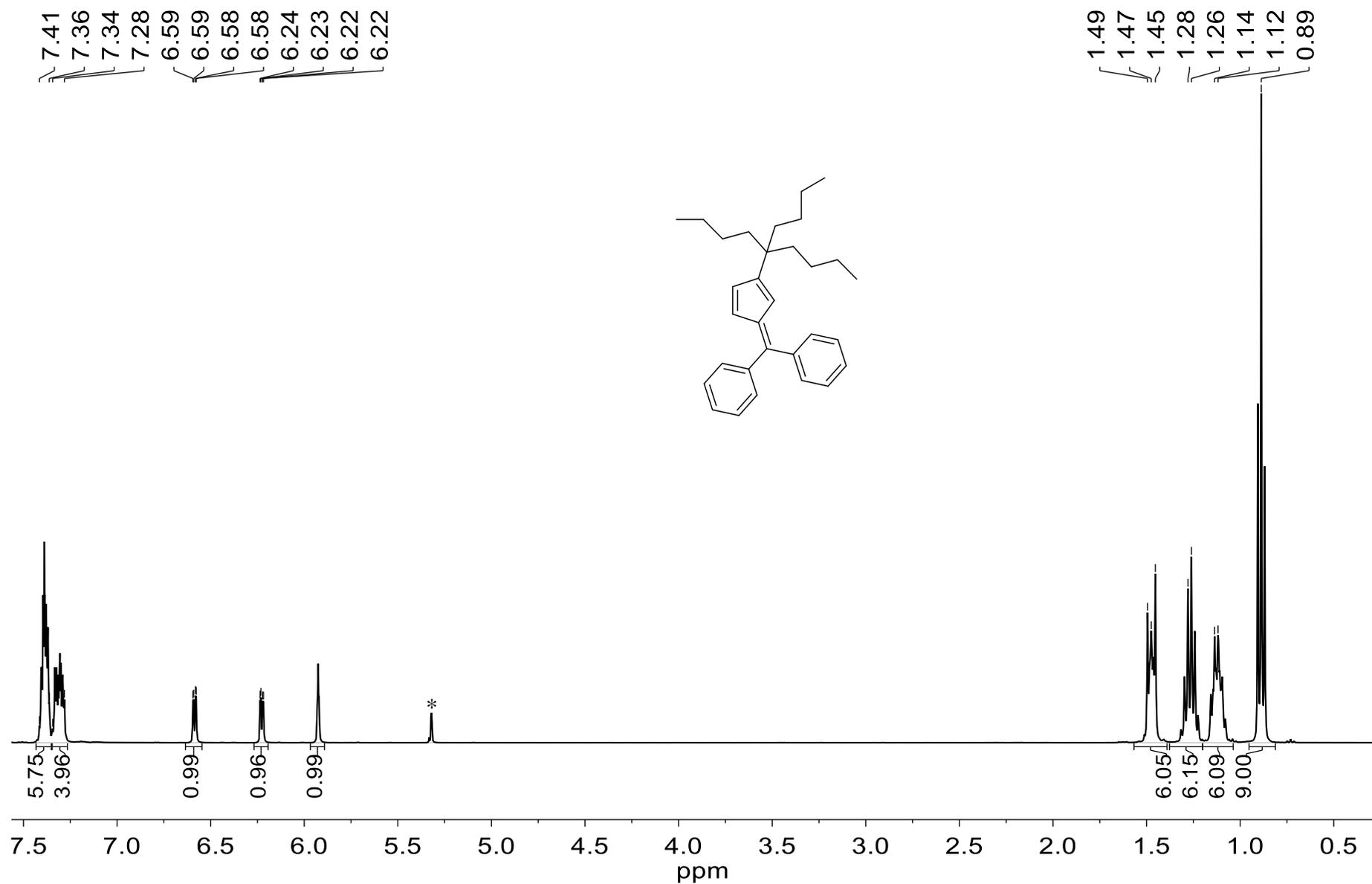
**Figure S40.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du complexe **3b**, \* pour le solvant RMN

Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-(}n\text{Bu)}_3\text{C-Cp)}(\text{2,7-}t\text{Bu}_2\text{-Flu})\}\text{ZrCl}_2$ 

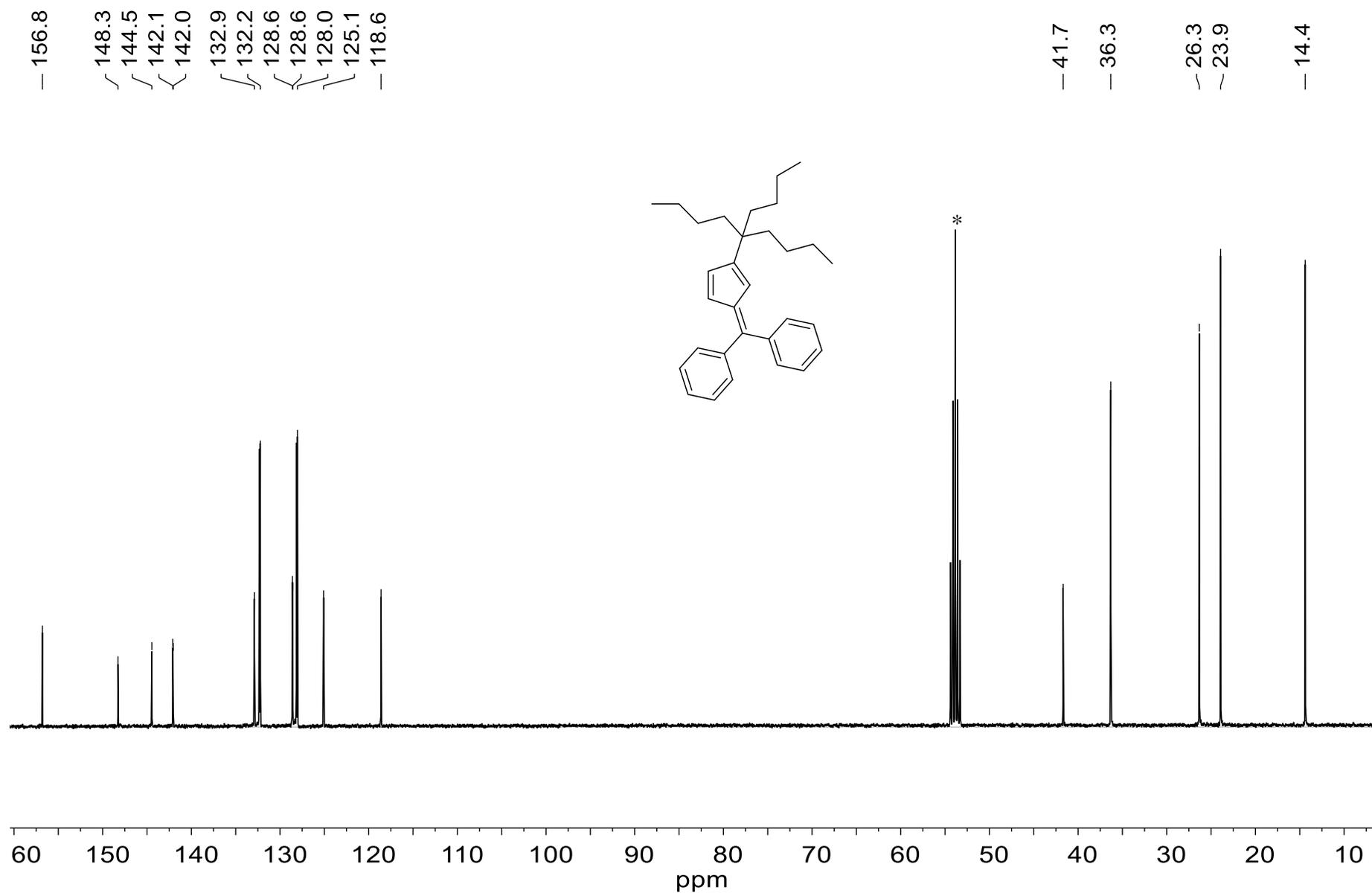
**Figure S41.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, 25°C) du 1-(tributyle)-cyclopentadiène (**Cp3**), \* pour le solvant RMN



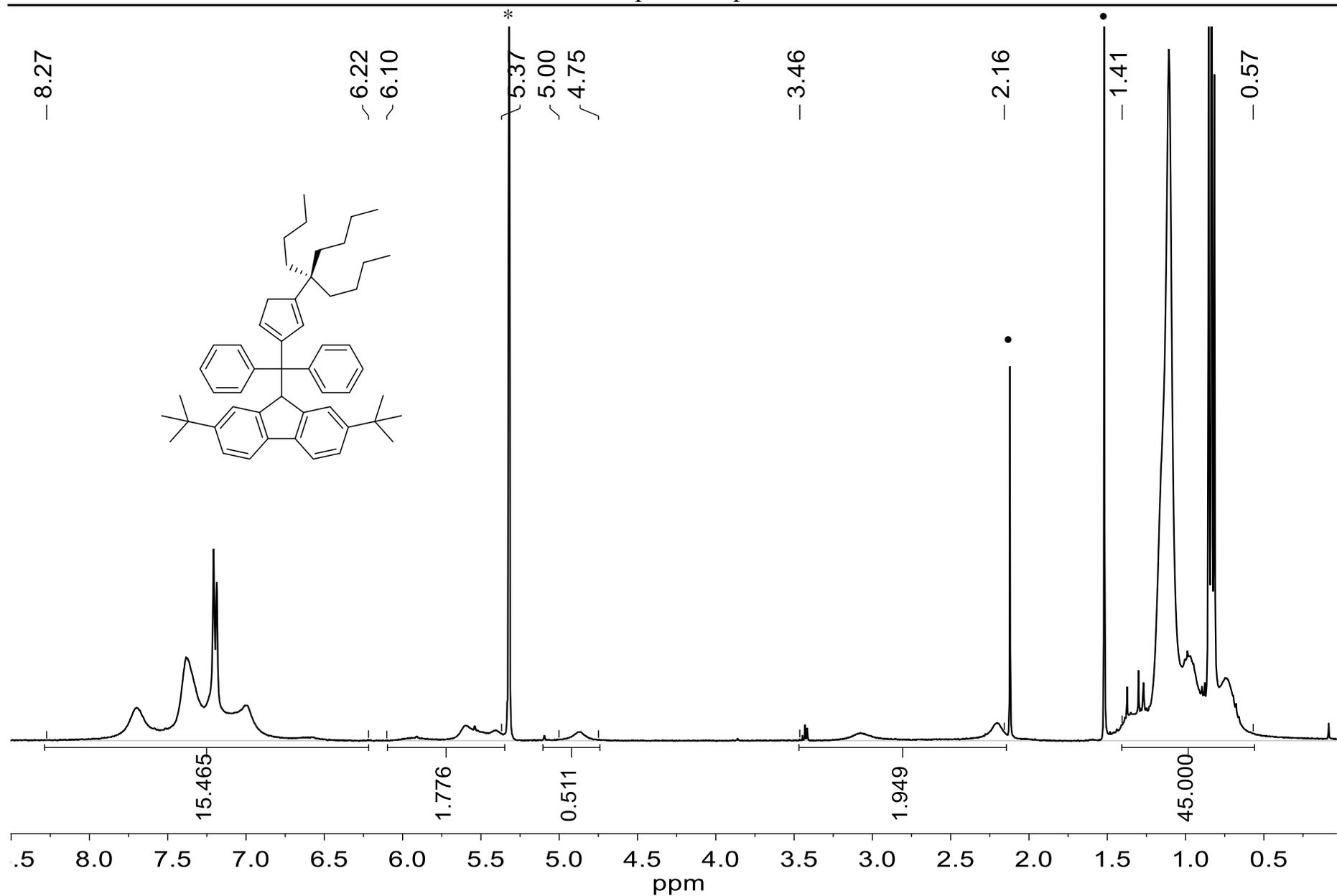
**Figure S42.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz, 25°C) of 1-(tributyl)-cyclopentadiène, \* pour le solvant RMN



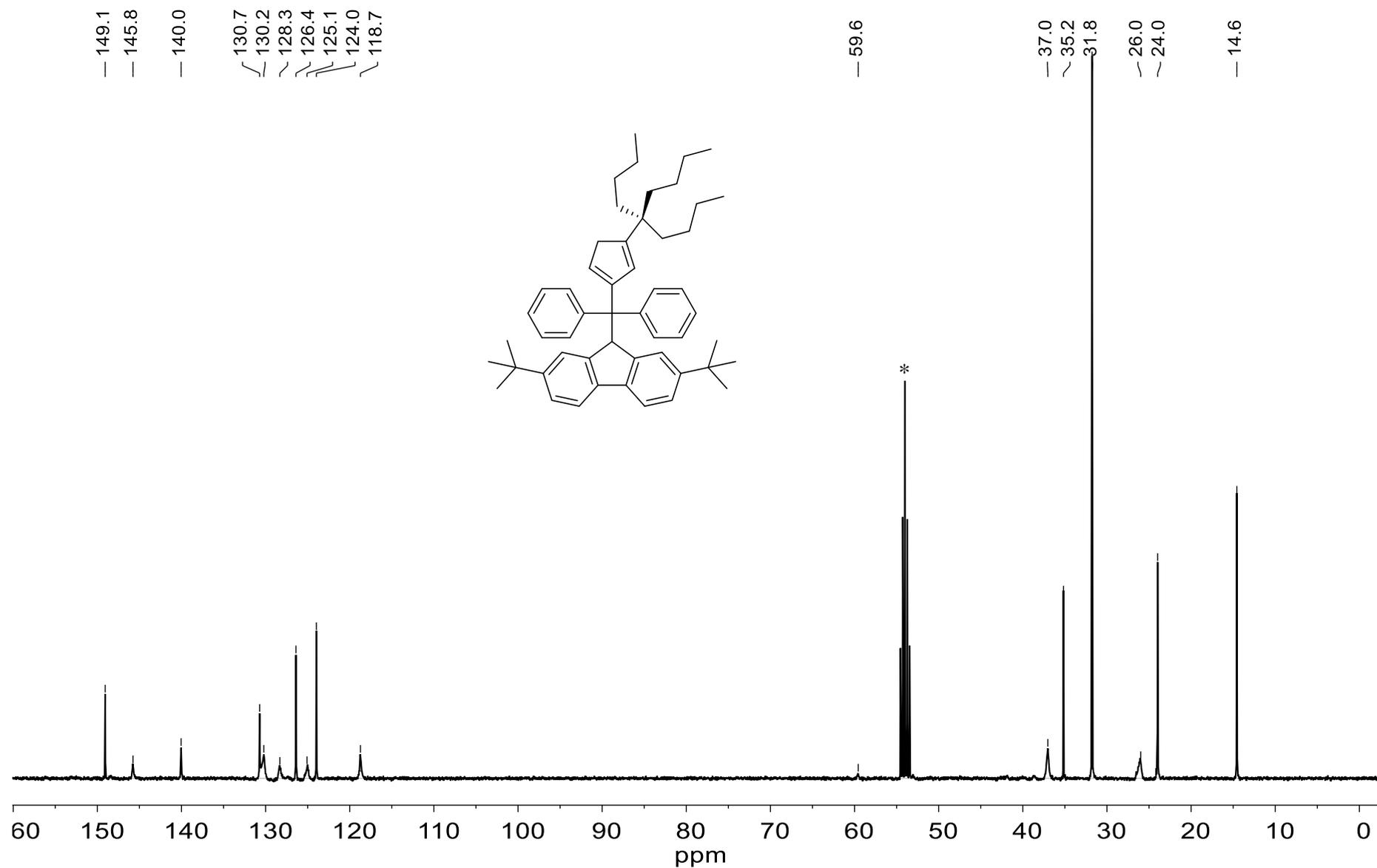
**Figure S43.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C) du 6,6'-diphenyl-2-(*n*Bu) $_3$ -fulvène **1c**, \* pour le solvant RMN



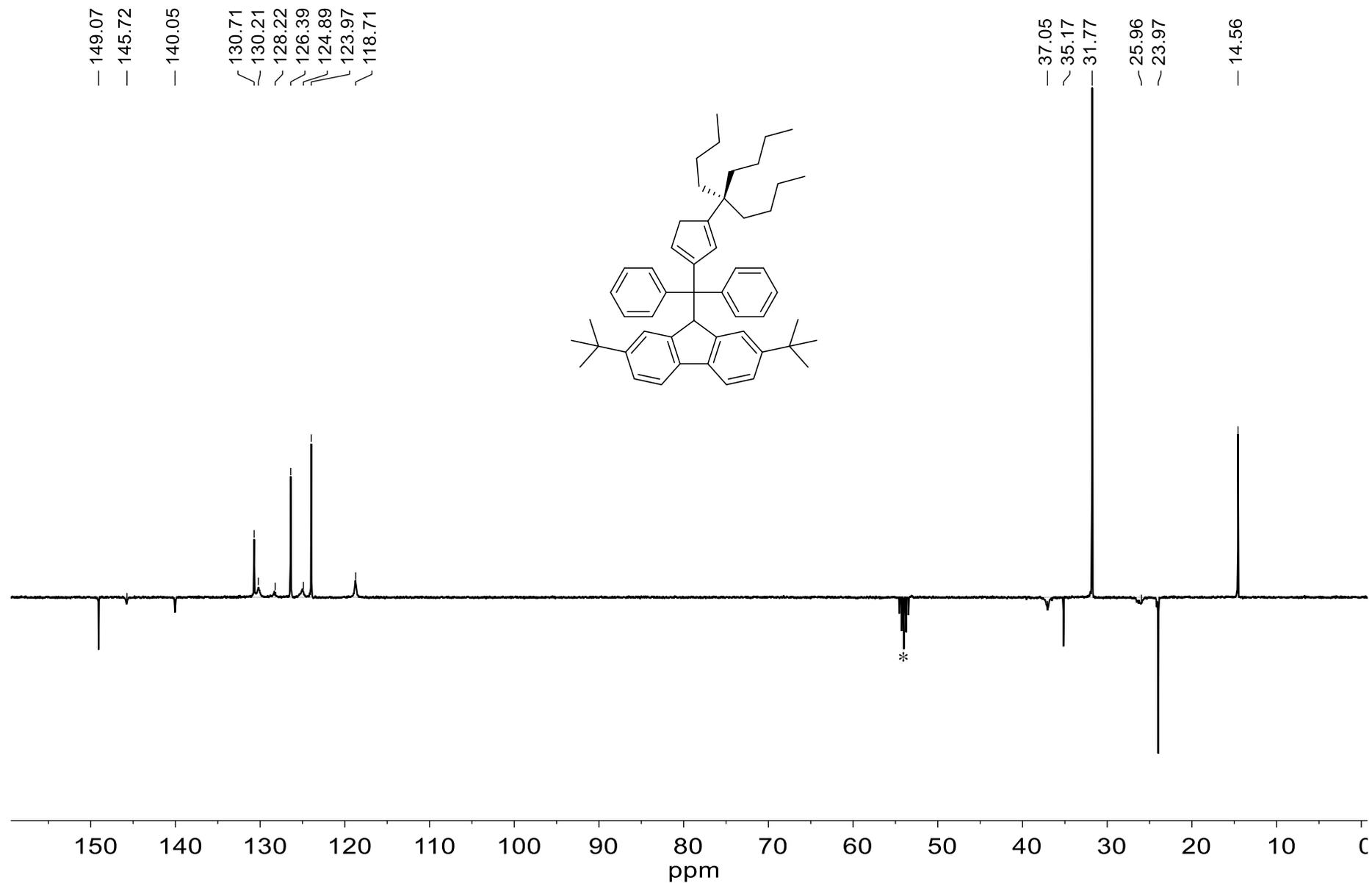
**Figure S44.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du 6,6'-diphenyl-2-(*n*Bu)<sub>3</sub>-fulvène **1c** ; \* pour le solvant RMN



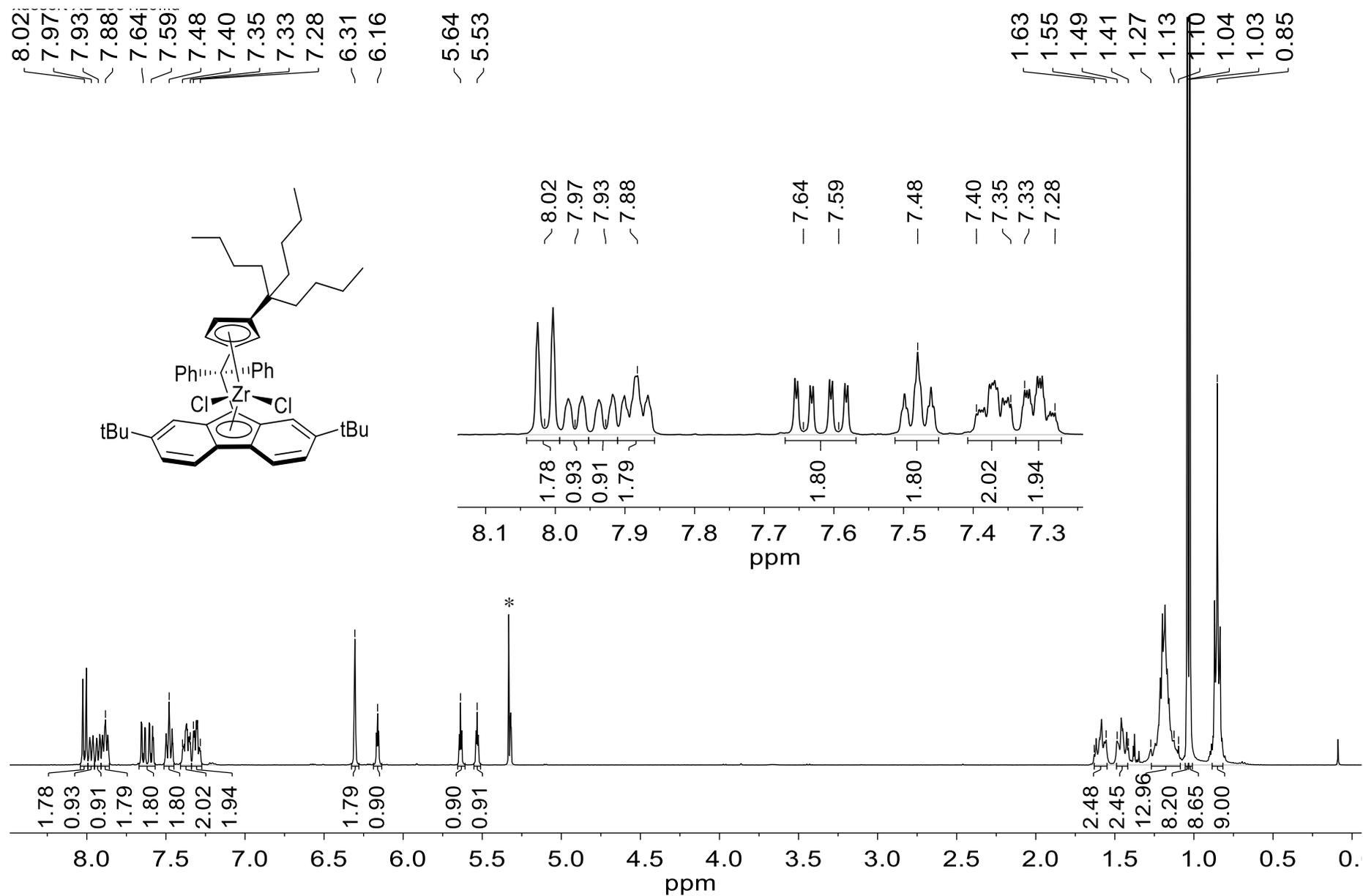
**Figure S45.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) du proligand **2c**, \* pour le solvant RMN, • pour l'eau (solvant RMN) et l'acétone (tube RMN) résiduels



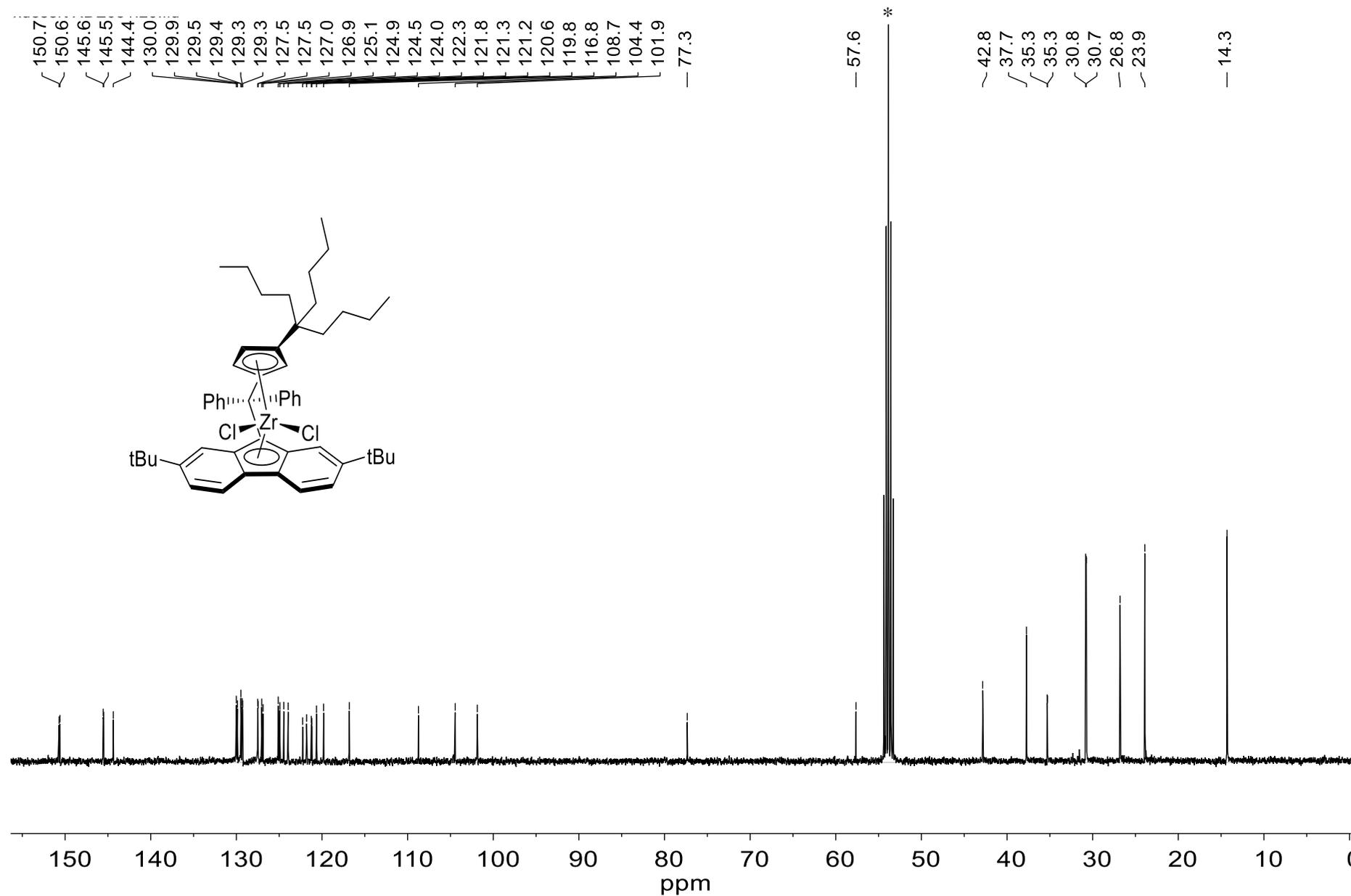
**Figure S46.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du proligand **2c**, \* pour le solvant RMN



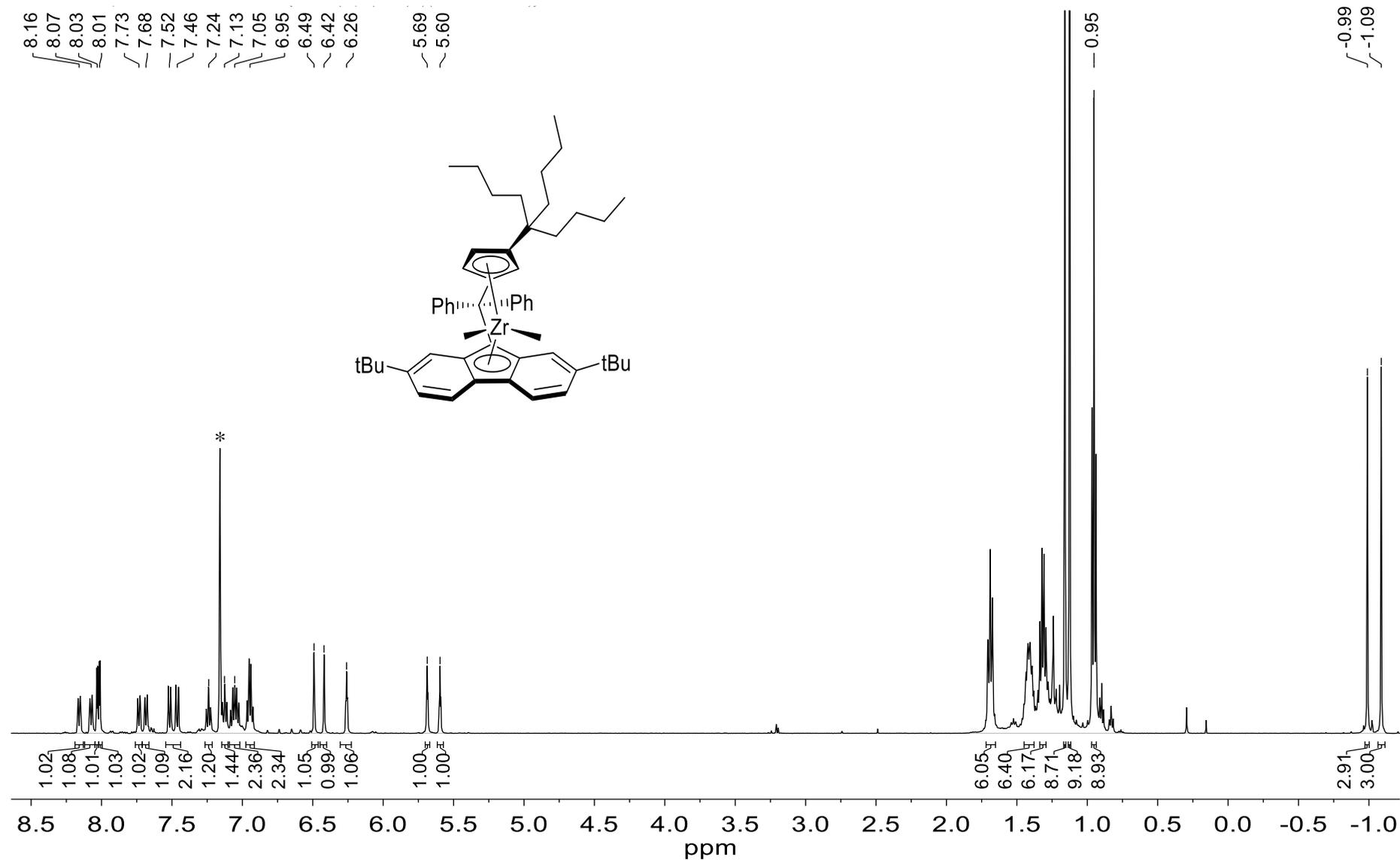
**Figure S47.** Spectre RMN JMOD  $^{13}\text{C}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) du proligand **2c**, \* pour solvant RMN

Figure S48. Spectre RMN  $^1\text{H}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) du complexe **3c**, \* pour le solvant RMN

# Annexe – Chapitre 3: Spectres RMN



**Figure S49.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du complexe **3c**, \* pour le solvant RMN

Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-(nBu)}_3\text{C-Cp})(2,7\text{-}(t\text{Bu})_2\text{-Flu})\}\text{ZrMe}_2$ Figure S50. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500MHz, 25°C) du complexe **3c-Me**, \* pour le solvant RMN résiduel

Annexe – Chapitre 3: Spectres RMN

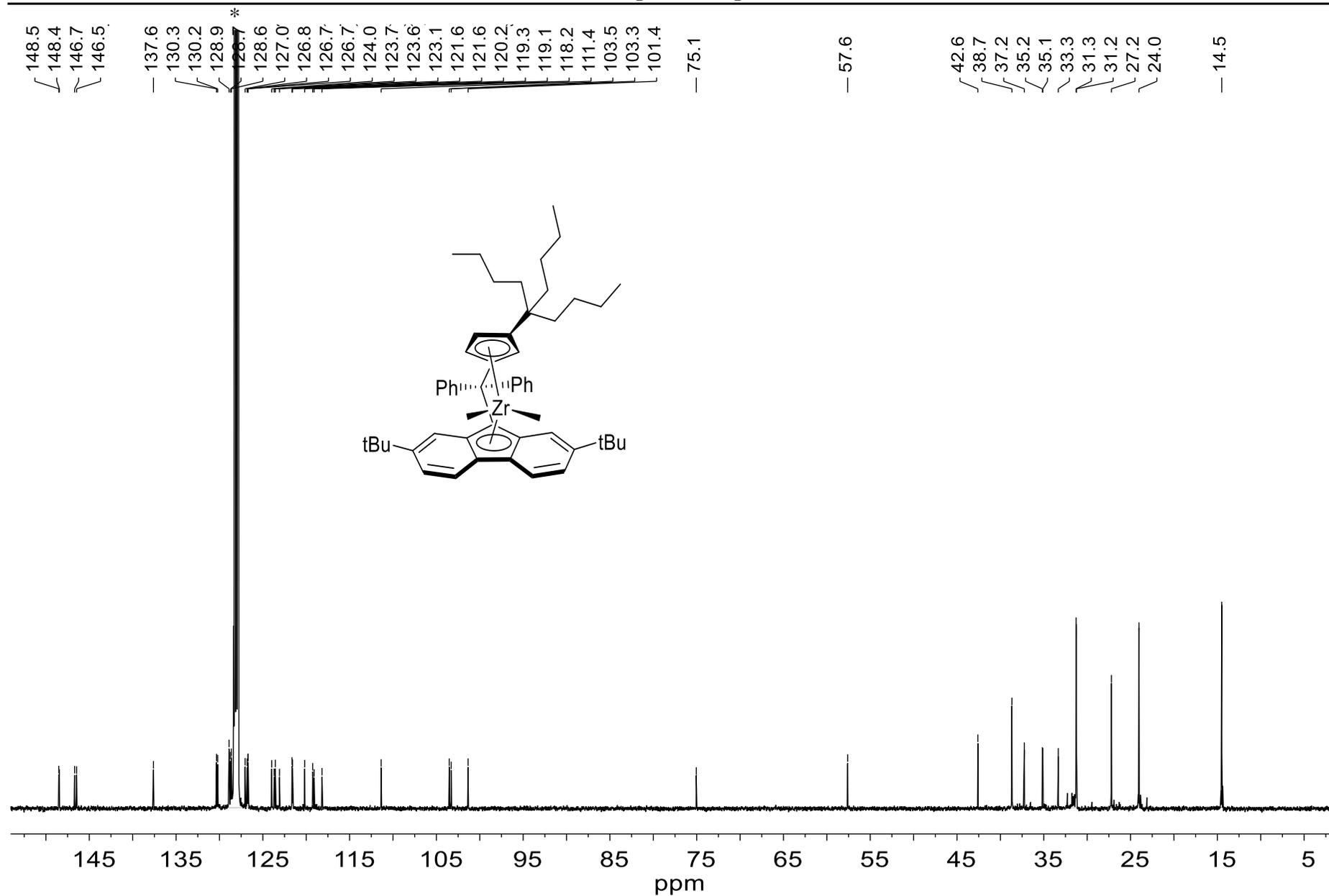
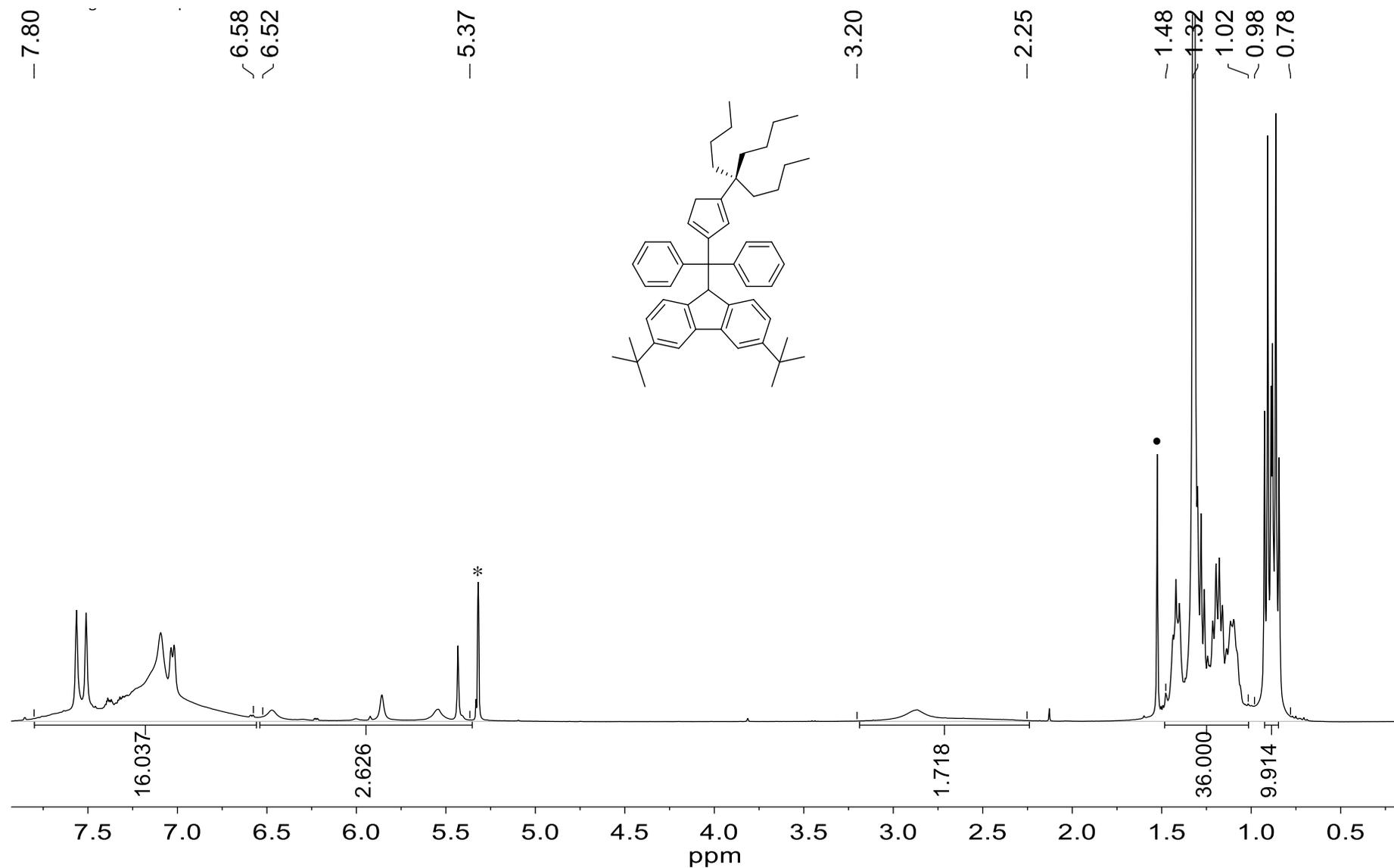


Figure S51. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125MHz, 25°C) du complexe **3c-Me**, \* pour le solvant RMN

Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-}(n\text{Bu}_3)\text{C-Cp})(\text{3.6-}(t\text{Bu})_2\text{-Flu})\}\text{ZrCl}_2$ 

**Figure S52.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C) du proligand **2d**, \* pour le solvant RMN, • Pour eau résiduelle (solvant RMN)

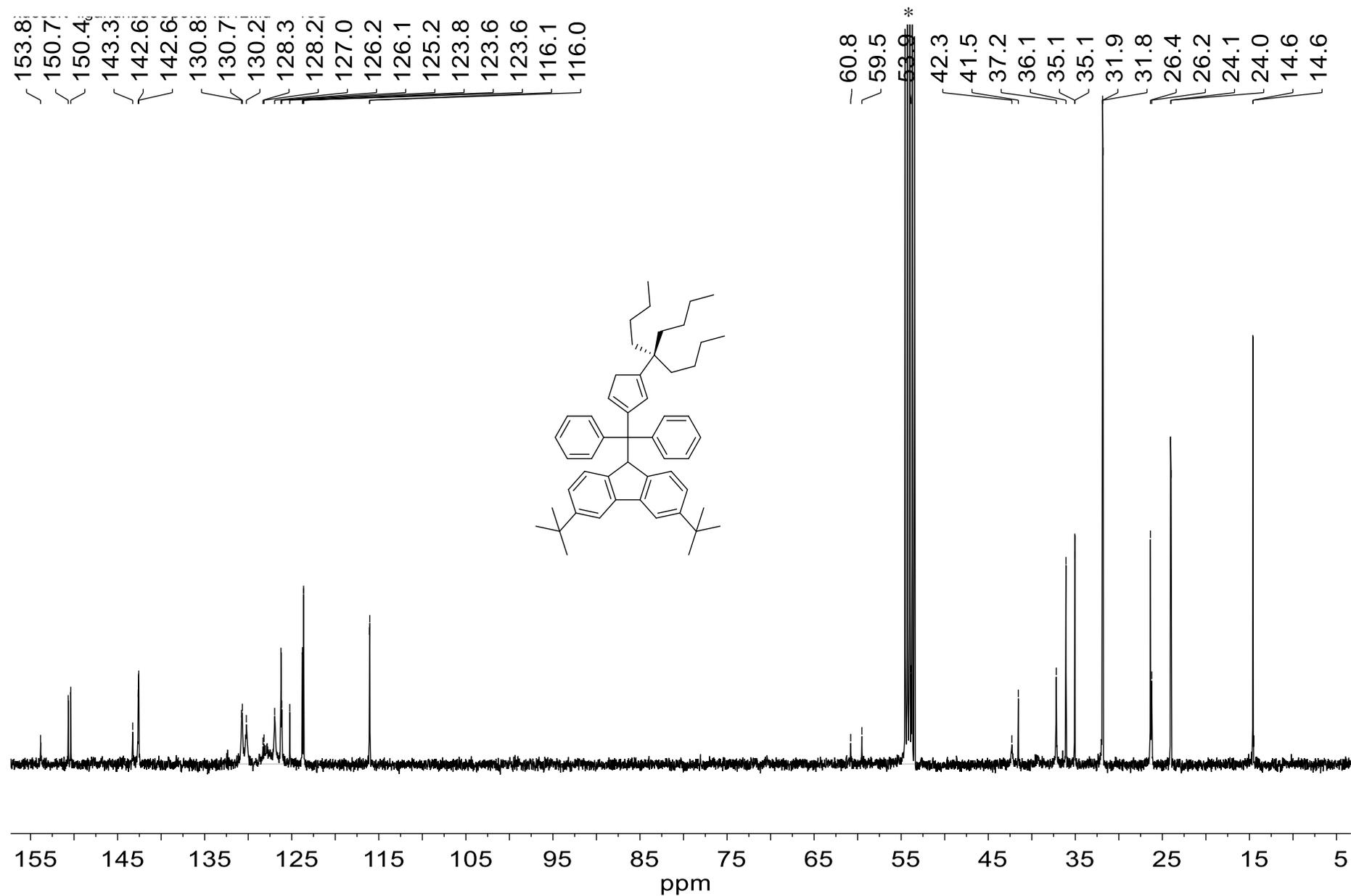
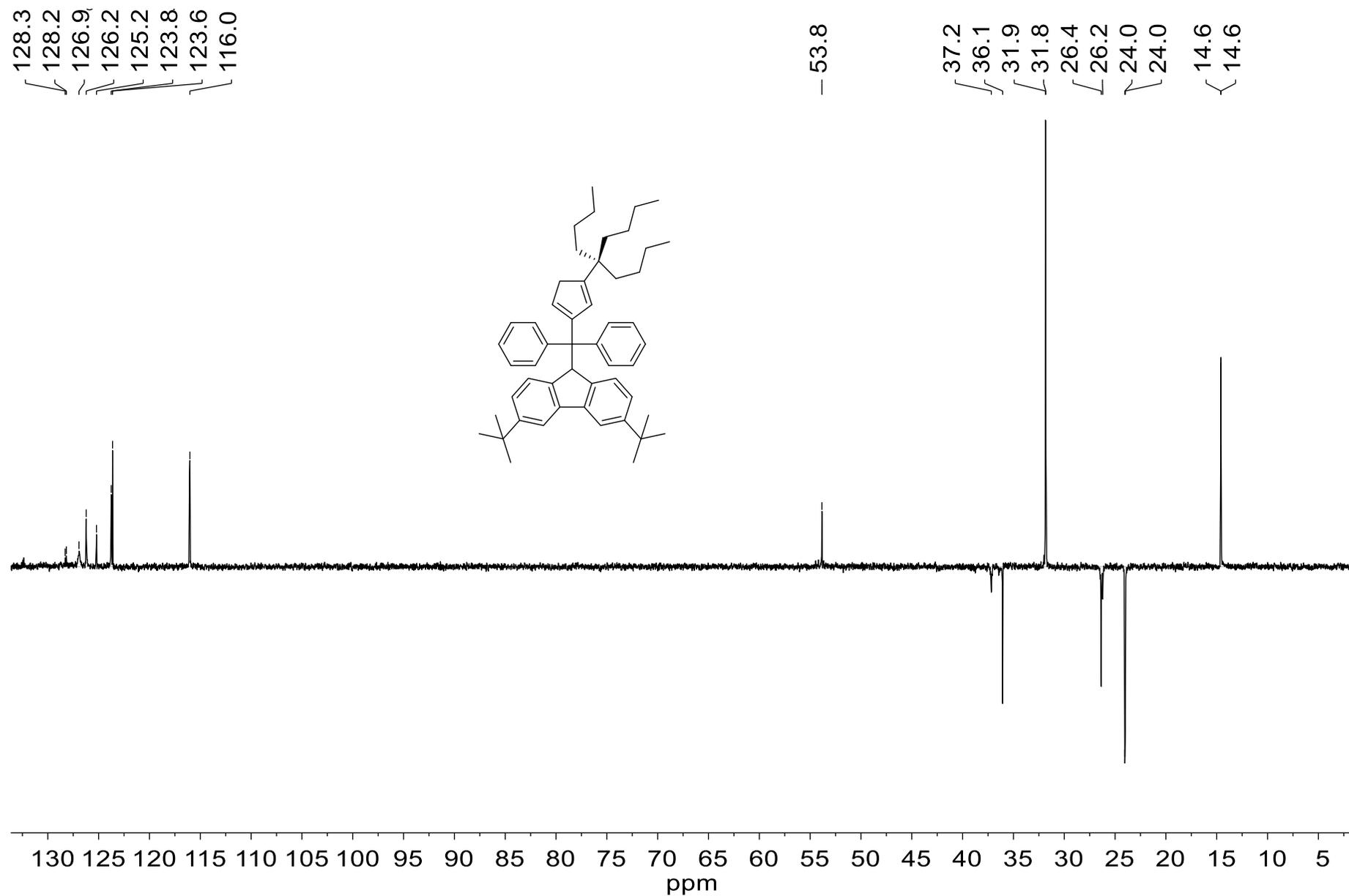


Figure S53. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du proligand **2d**, \* pour le solvant RMN



**Figure S54.** Séquence <sup>13</sup>C DEPT 135 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100MHz, 25°C) pour le prolégand **2d**

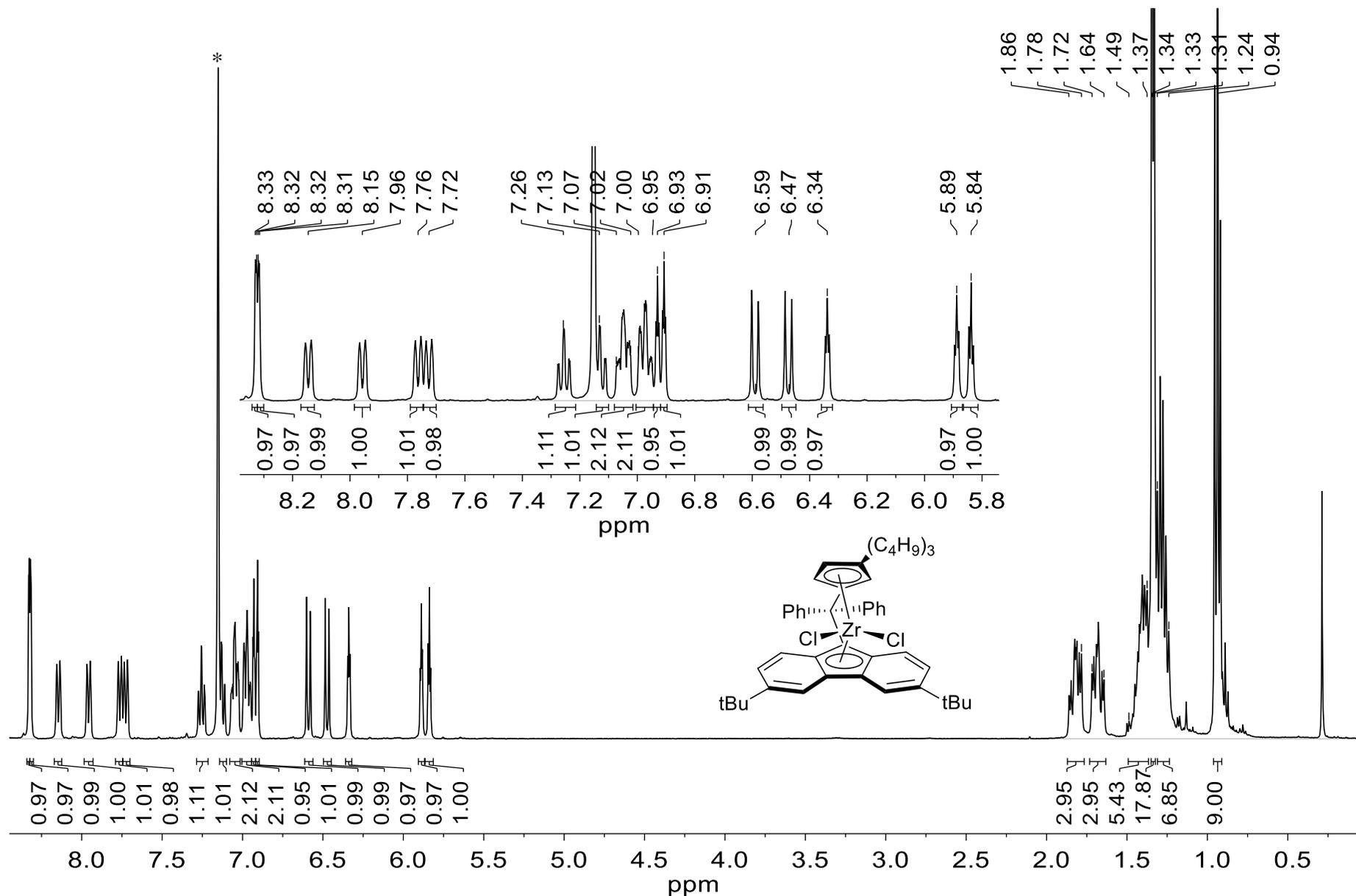


Figure S55. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400MHz, 25°C) du complexe **3d** ; \* pour le solvant RMN

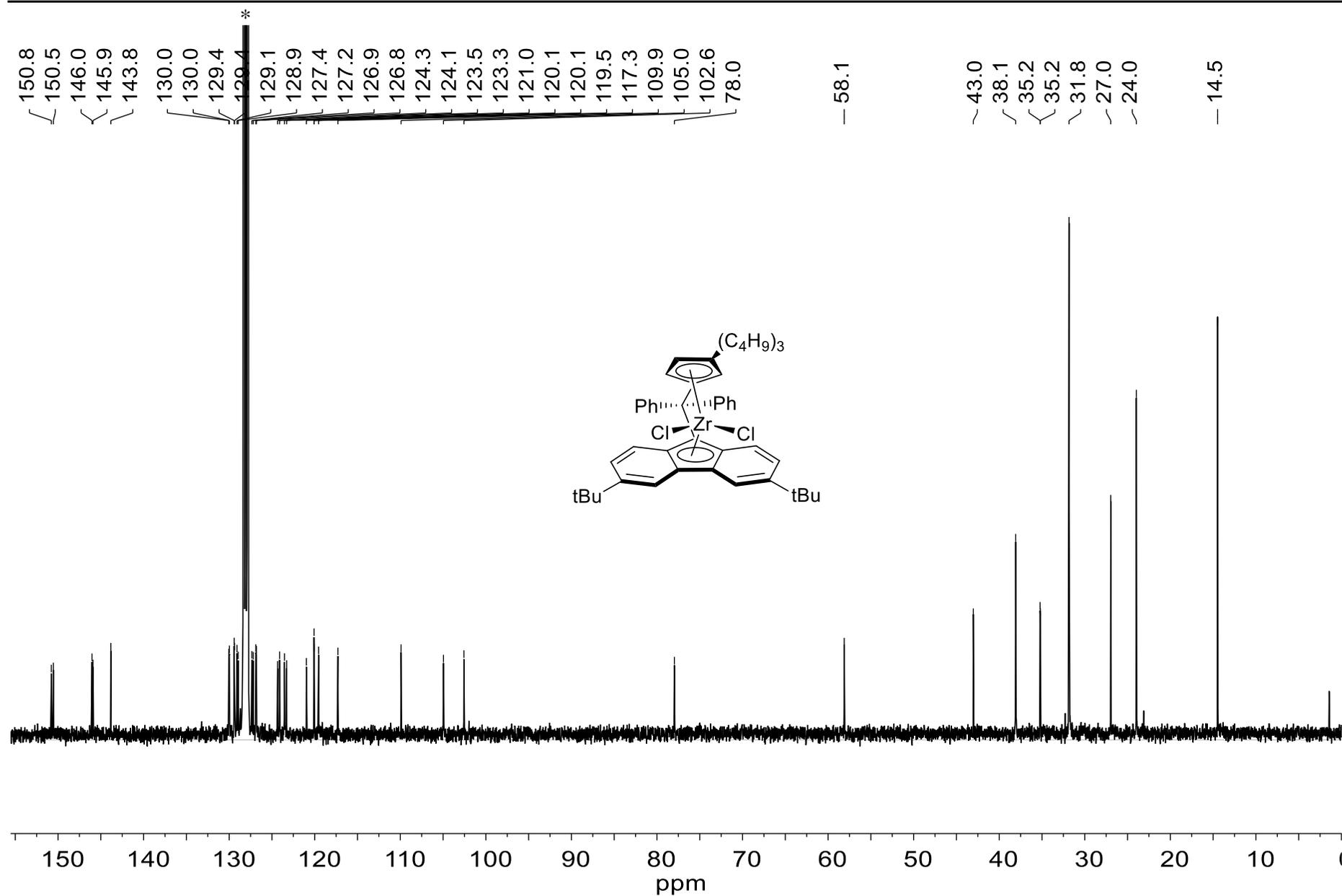


Figure S56. Spectre RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100MHz, 25°C) du complexe **3d**; \* pour le solvant RMN

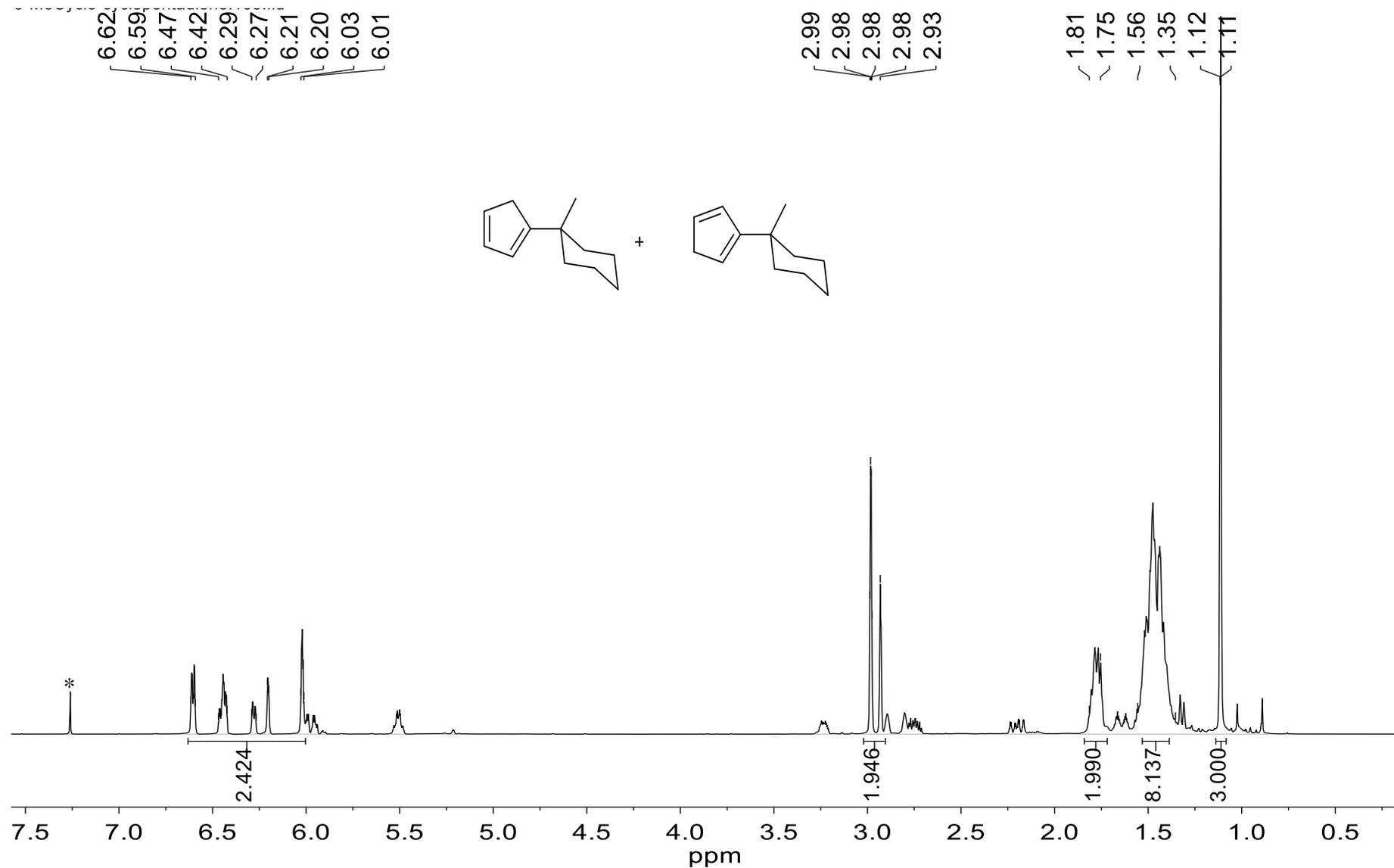
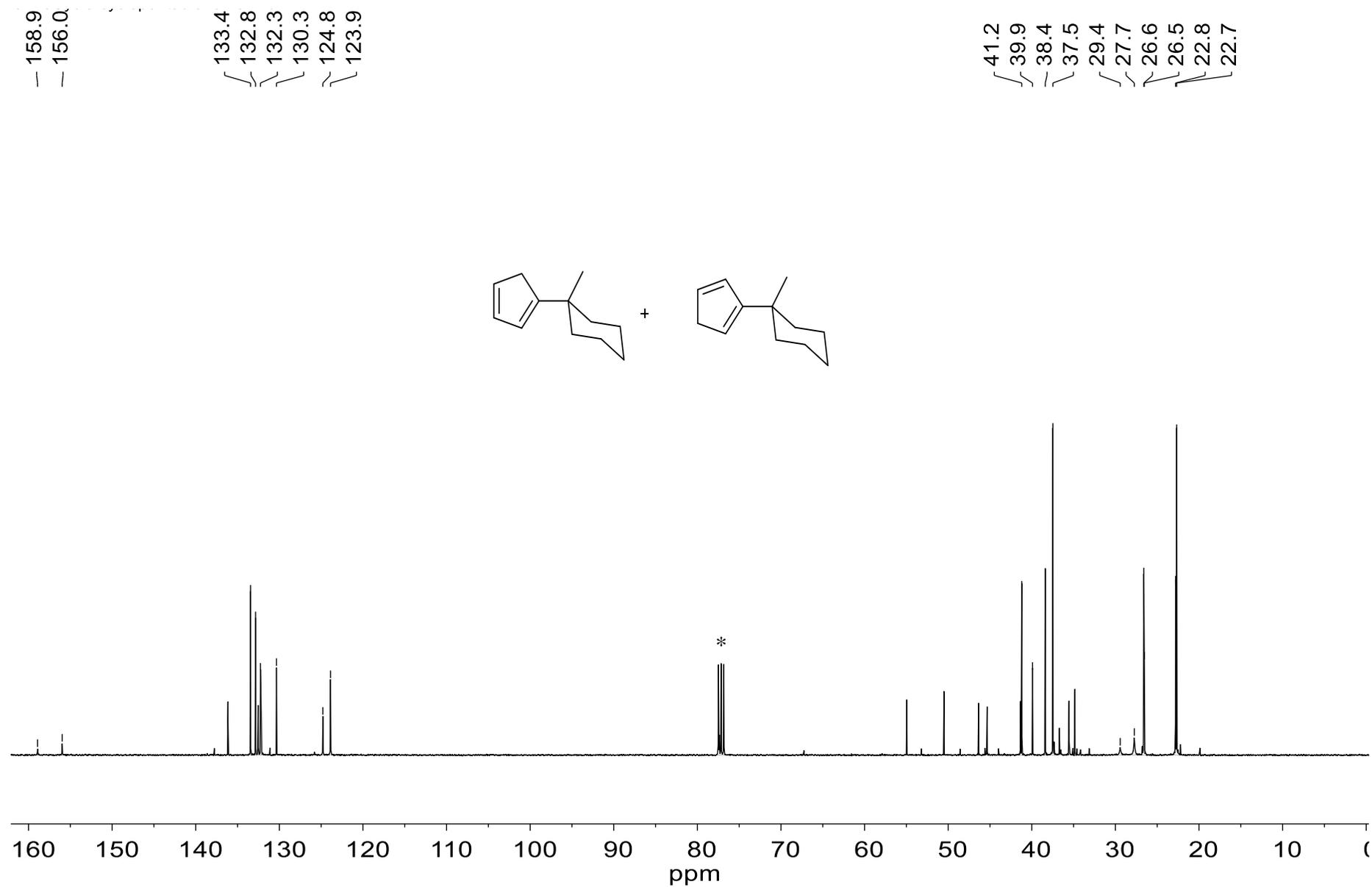
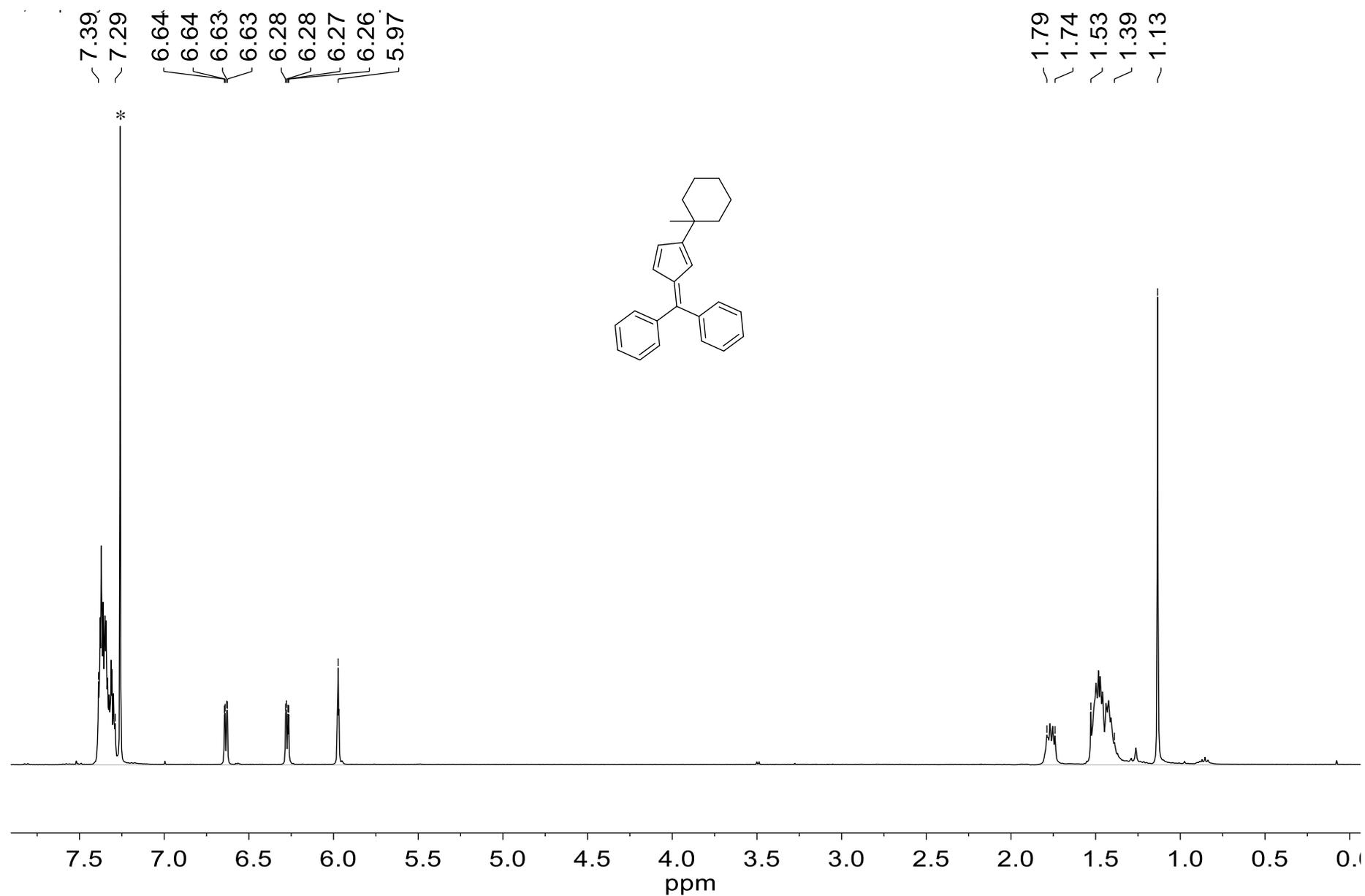
Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-(MeCyclo)C-Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{-Flu})\}\text{ZrCl}_2$ 

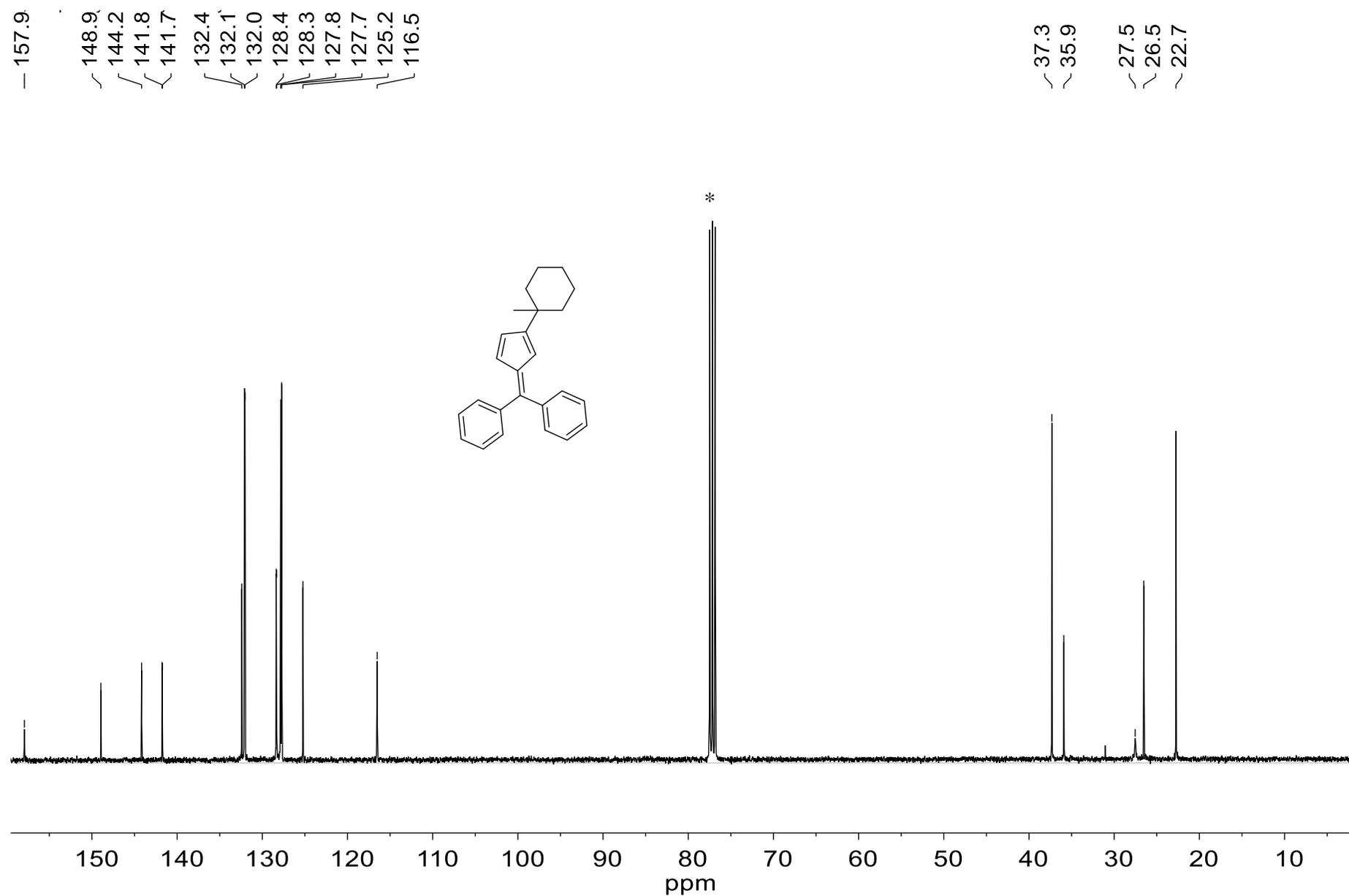
Figure S57. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, 25°C) du 1-(methyl-cyclohexyl)-cyclopentadiène (**Cp4**), \* pour le solvant RMN



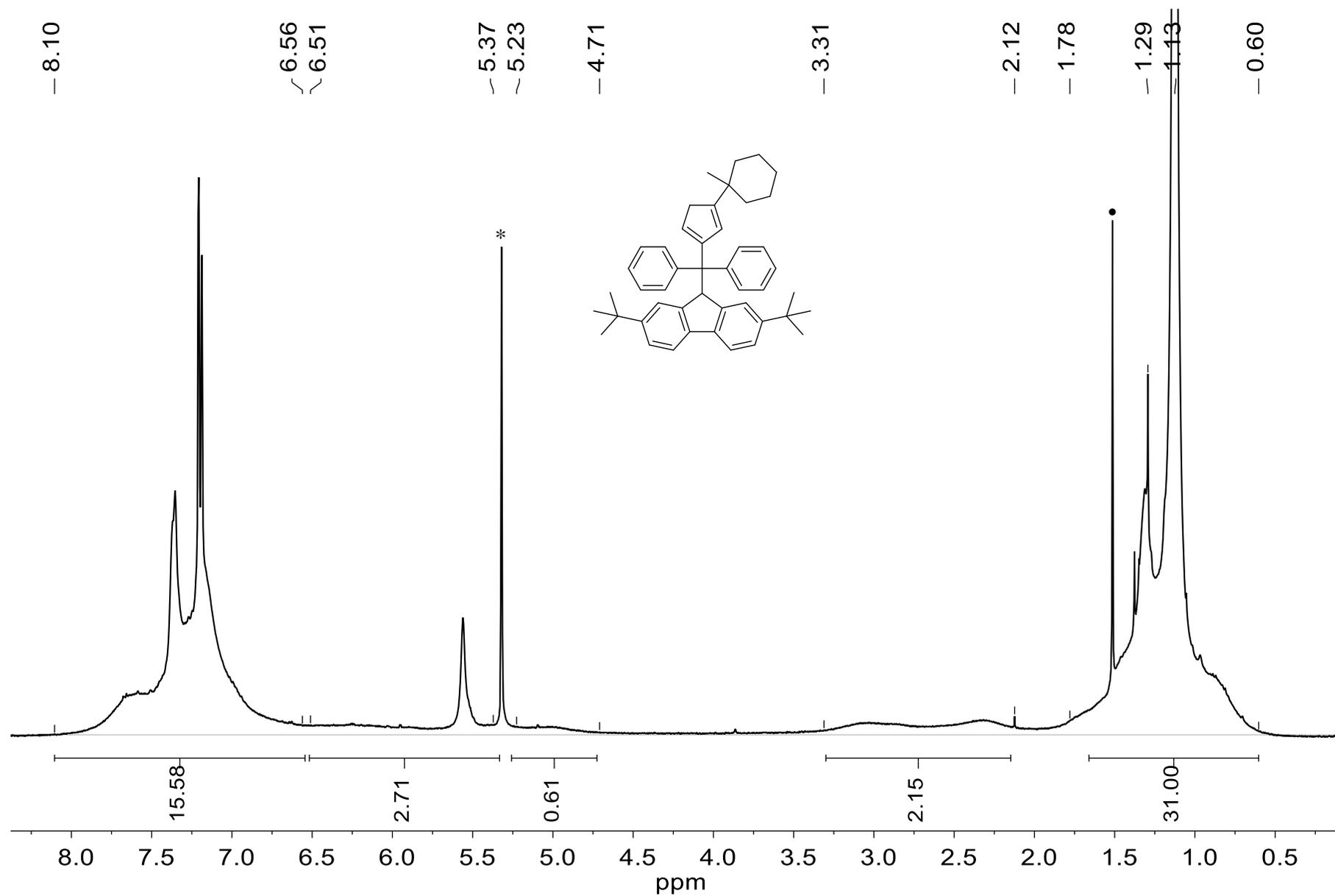
**Figure S58.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz, 25°C) du 1-(methyl-cyclohexyl)-cyclopentadiène, \* pour le solvant RMN



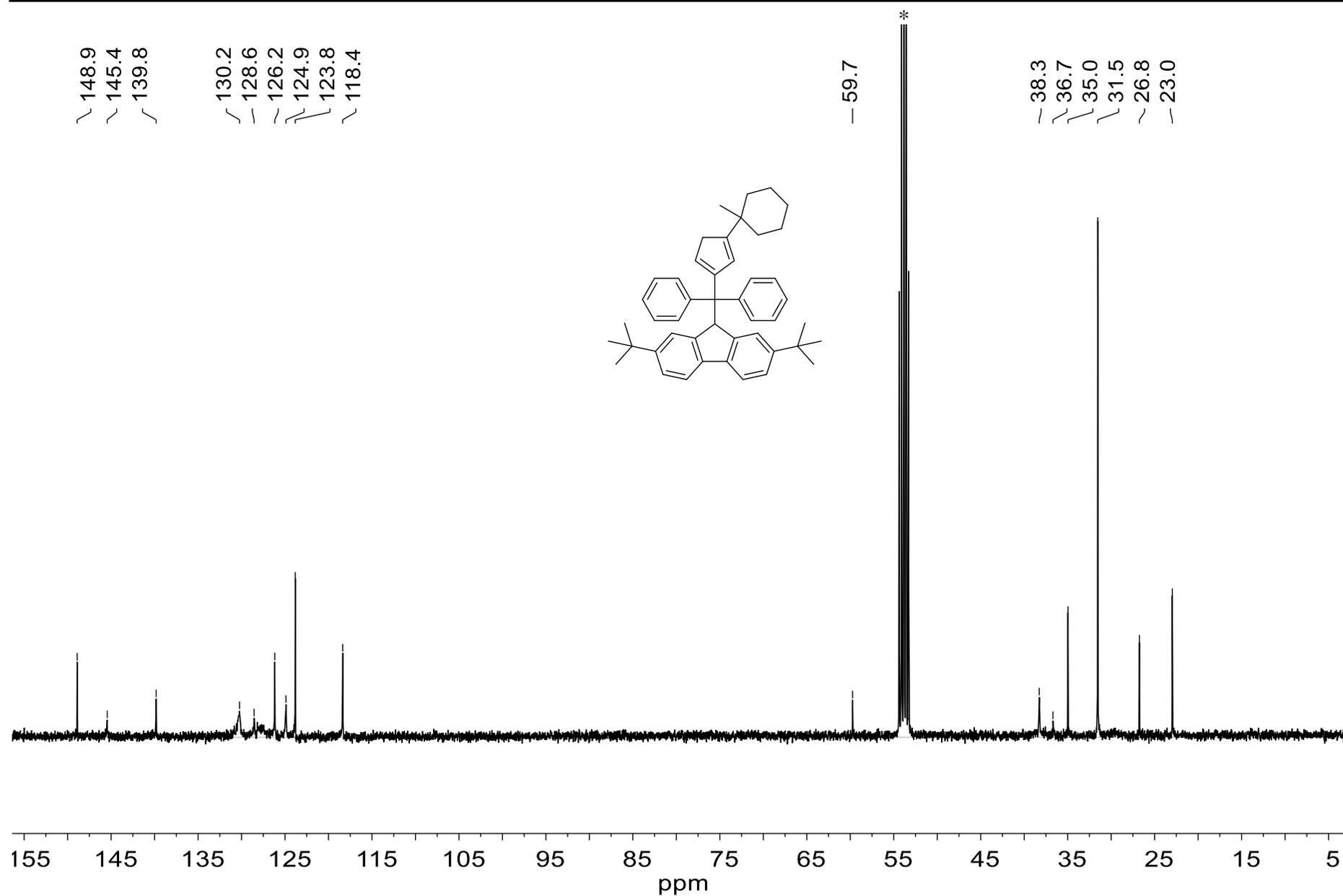
**Figure S59.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, 25°C) du fulvène **1e**, \* pour le solvant RMN



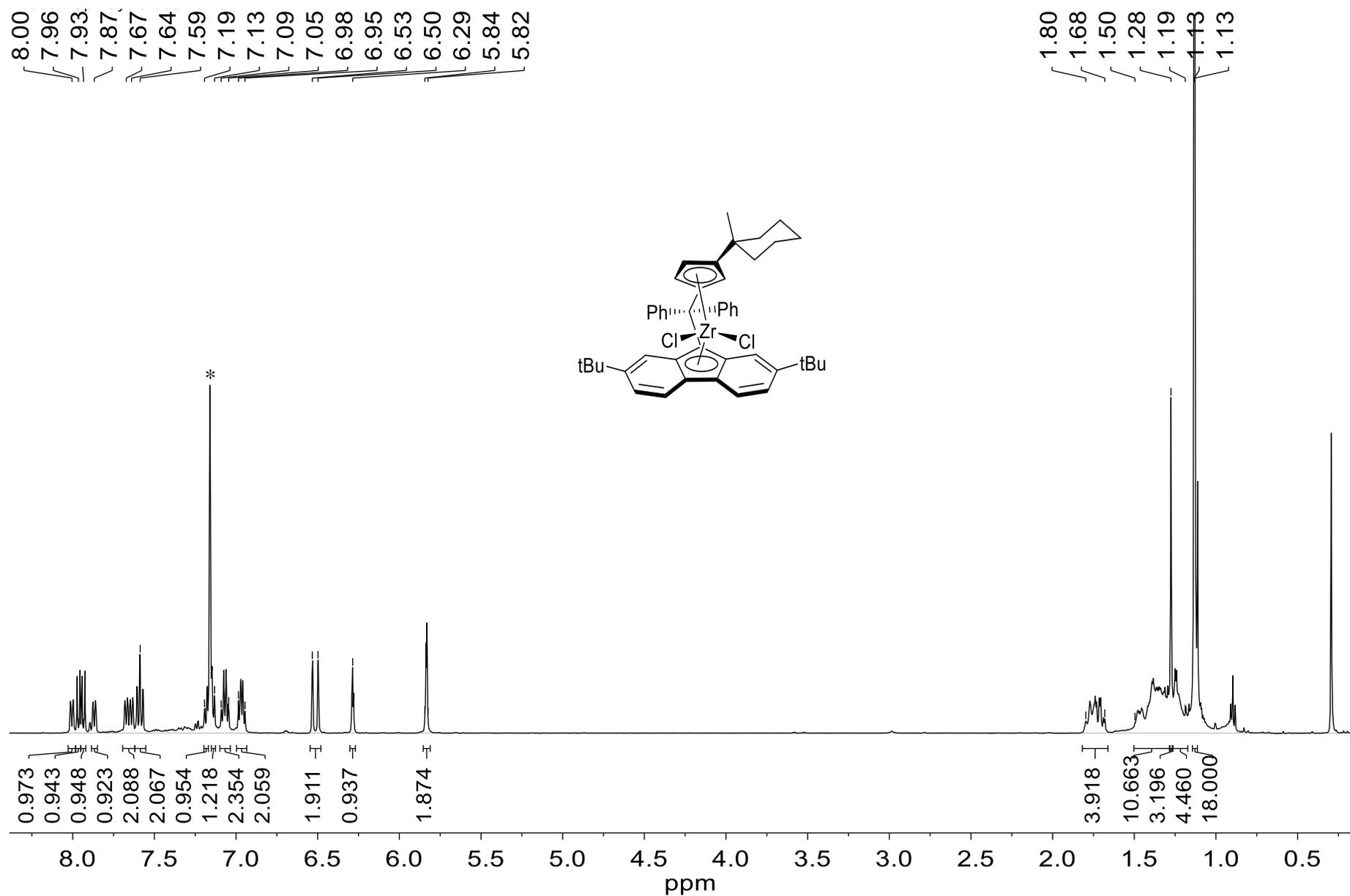
**Figure S60.** Spectre RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz, 25°C) du fulvène **1f**, \* stands for NMR solvant



**Figure S61.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C) du proligand **2f**; \* pour le solvant RMN, • pour l'eau résiduelle (solvant RMN)



**Figure S 62.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du proligand **2e** ; \* pour le solvant RMN



**Figure S63.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500MHz, 25°C) du complexe **3e**; \* pour le solvant RMN

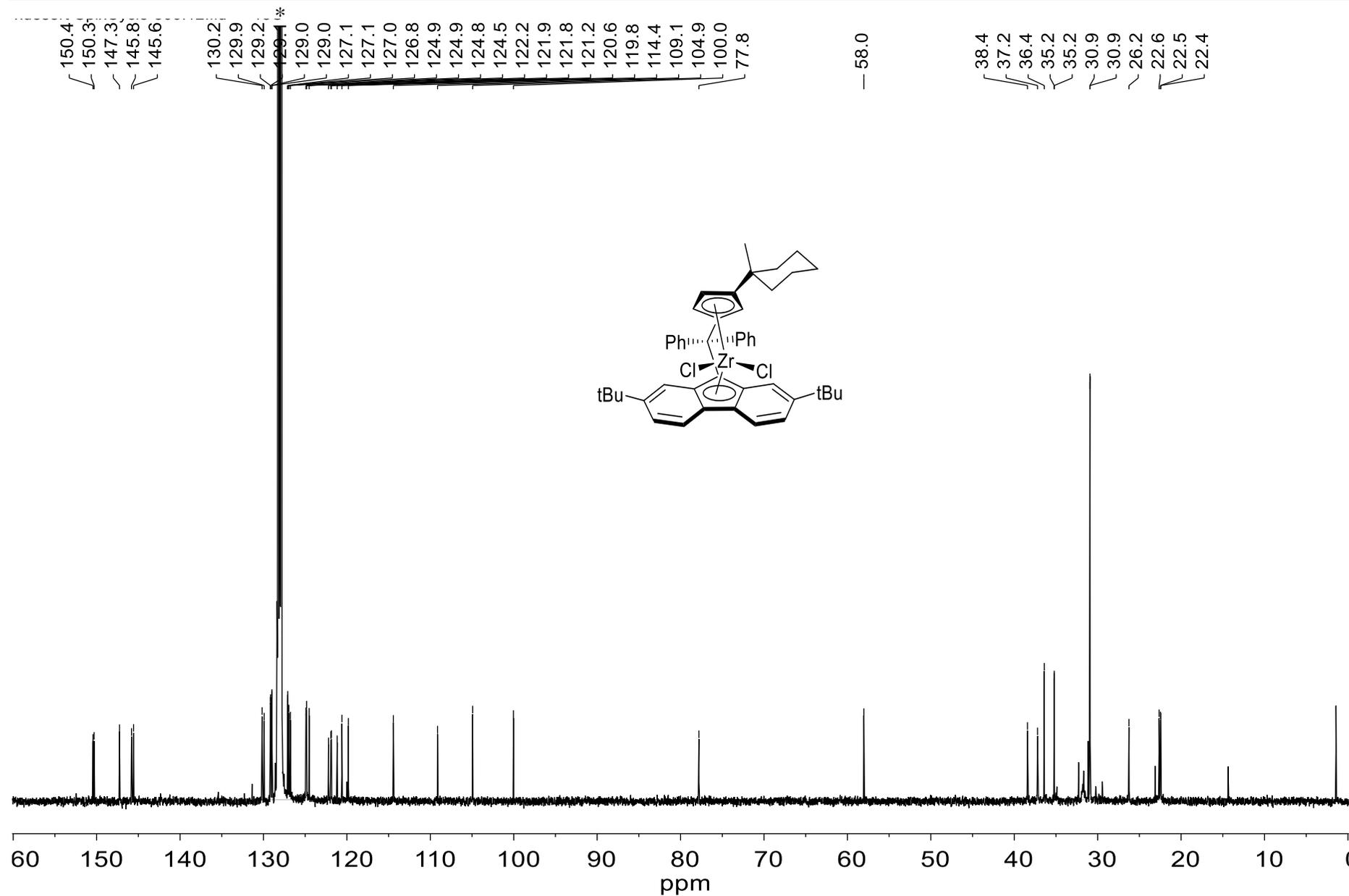


Figure S64. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125MHz, 25°C) du complexe **3e** ; \* pour le solvant RMN

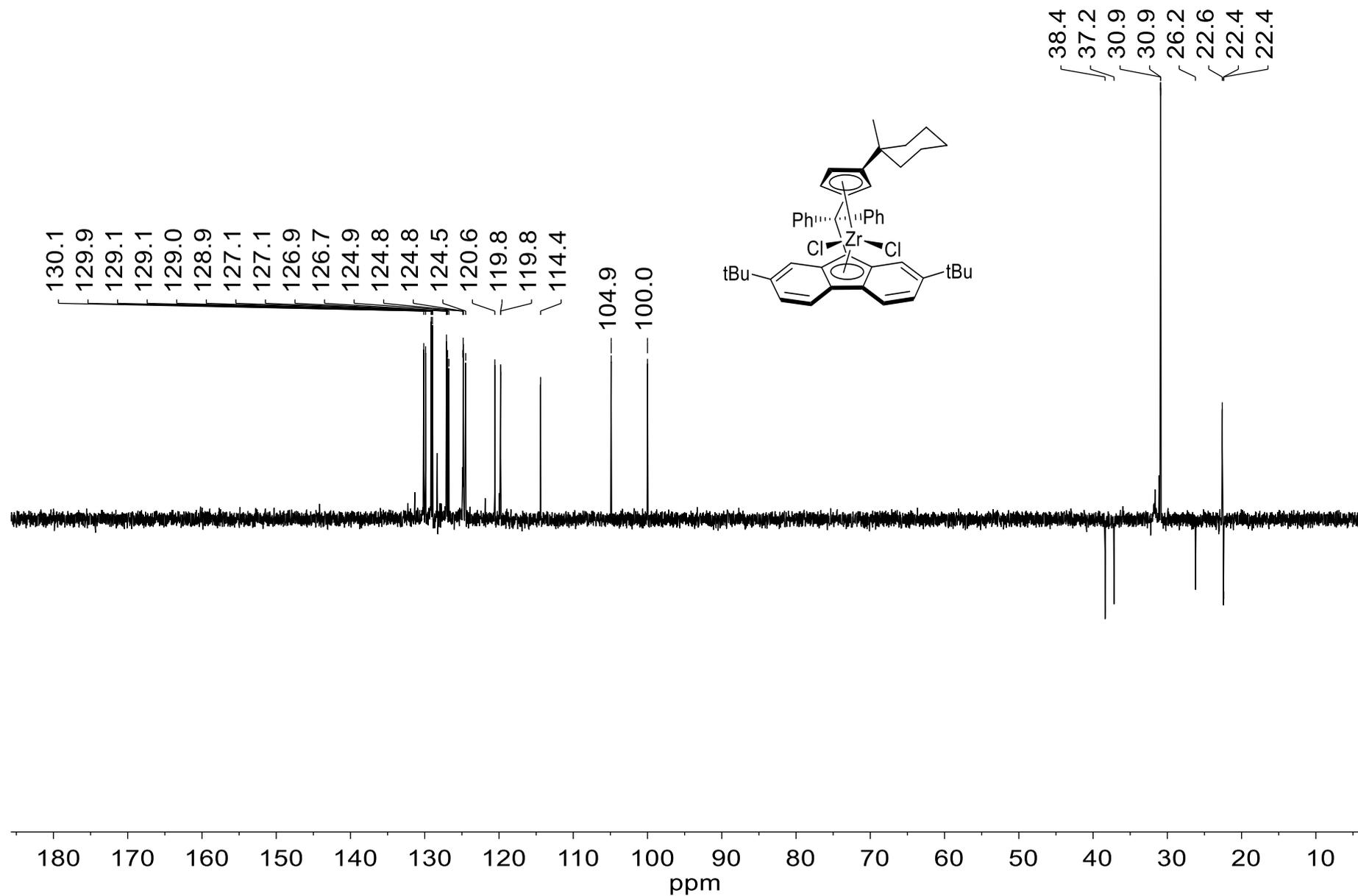
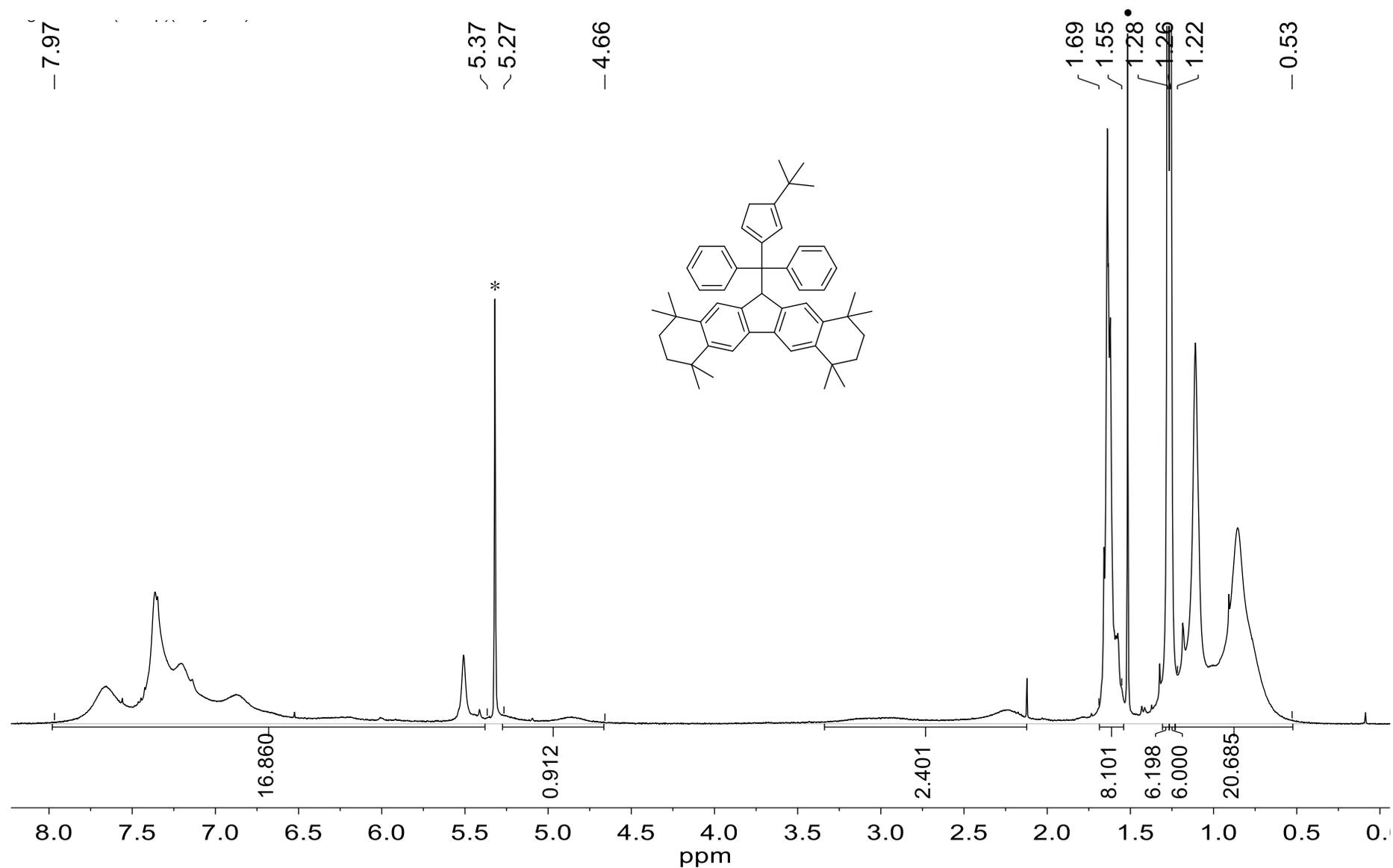


Figure S65. Séquence  $^{13}\text{C}$  DEPT 135 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125MHz, 25°C) pour le complexe **3e**

Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(3\text{-tBu-Cp})(\text{Oct-Flu})\}\text{ZrCl}_2$ 

**Figure S66.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C) du proligand **2f**; \* pour solvant RMN, • pour eau résiduelle (solvant RMN)

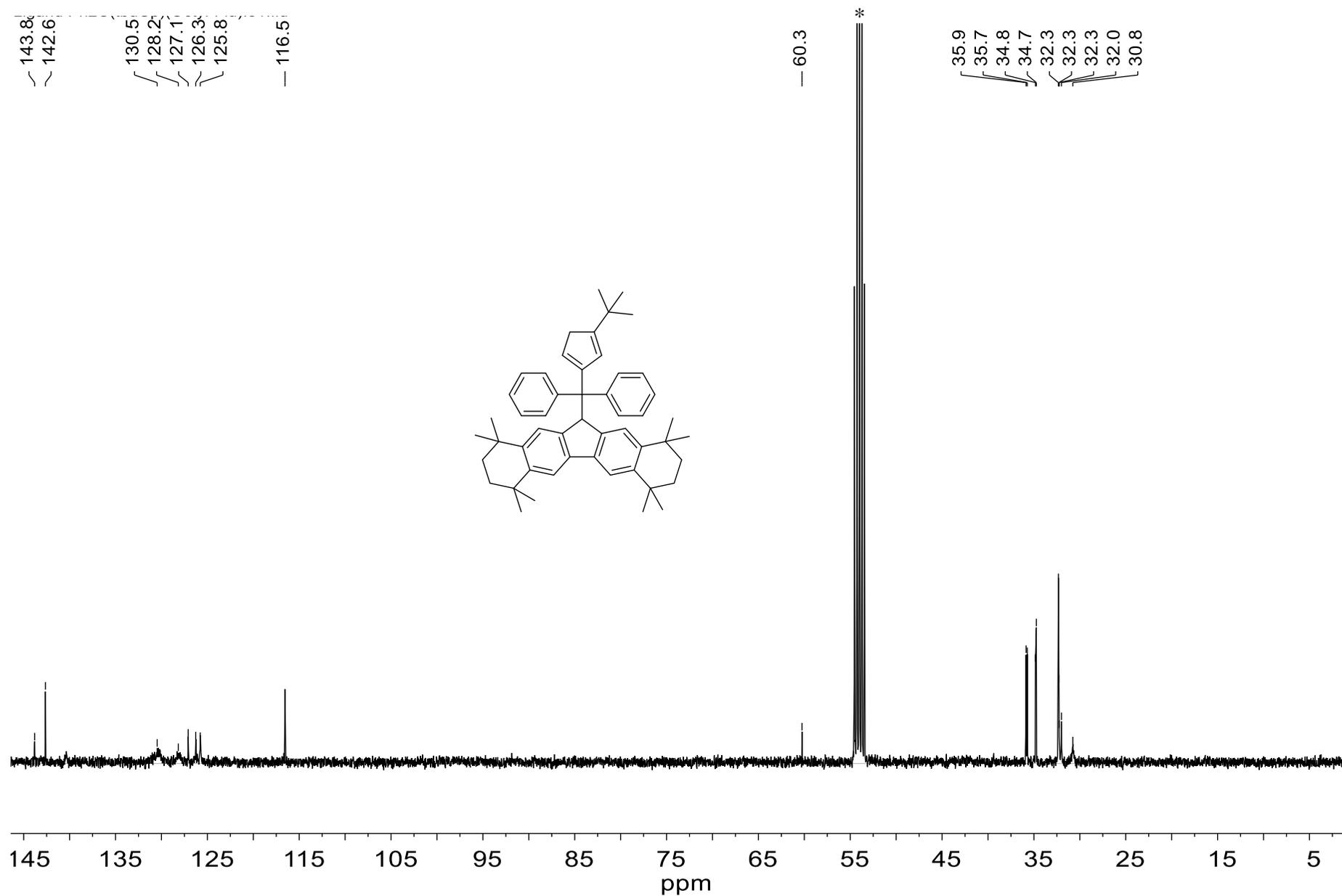
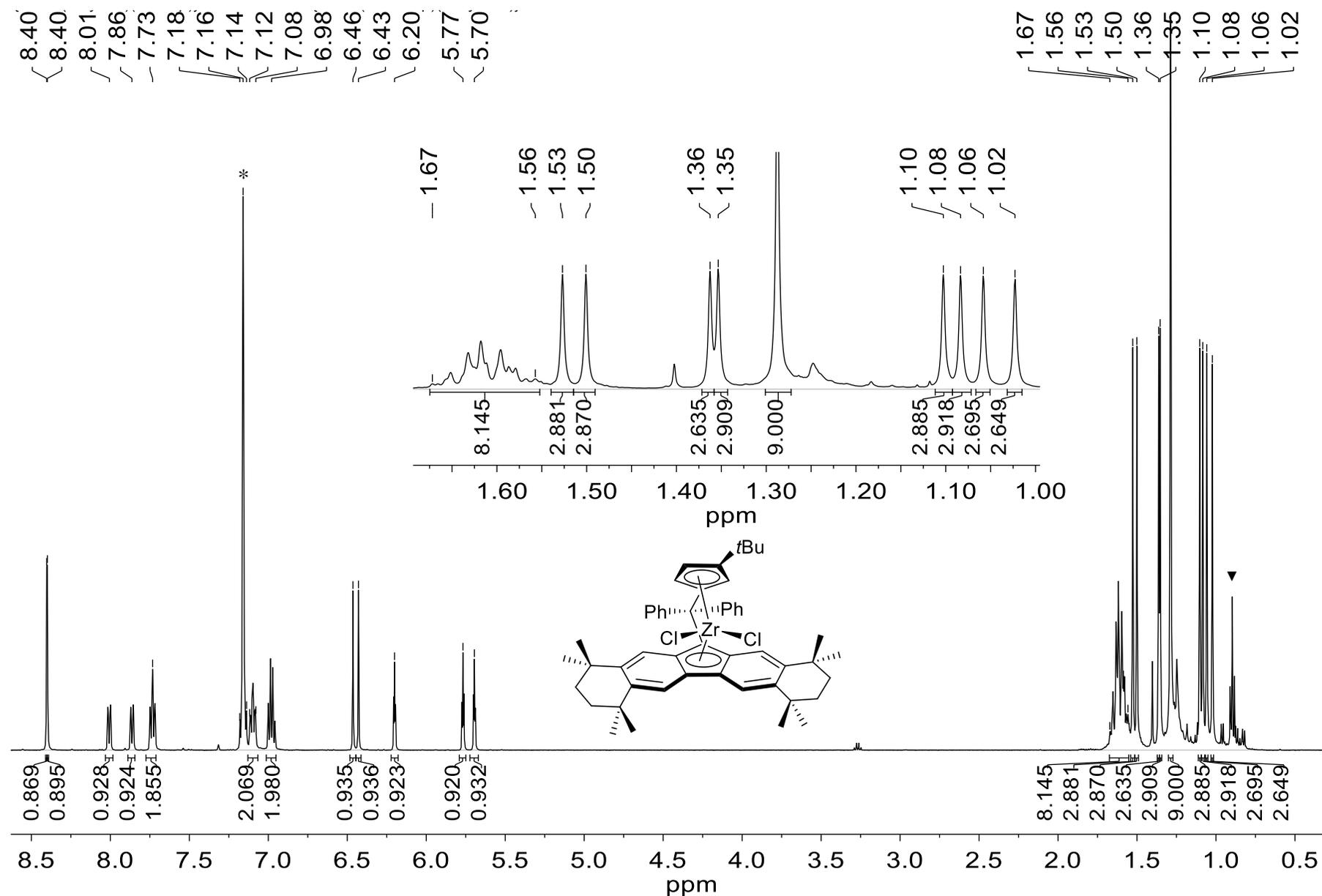
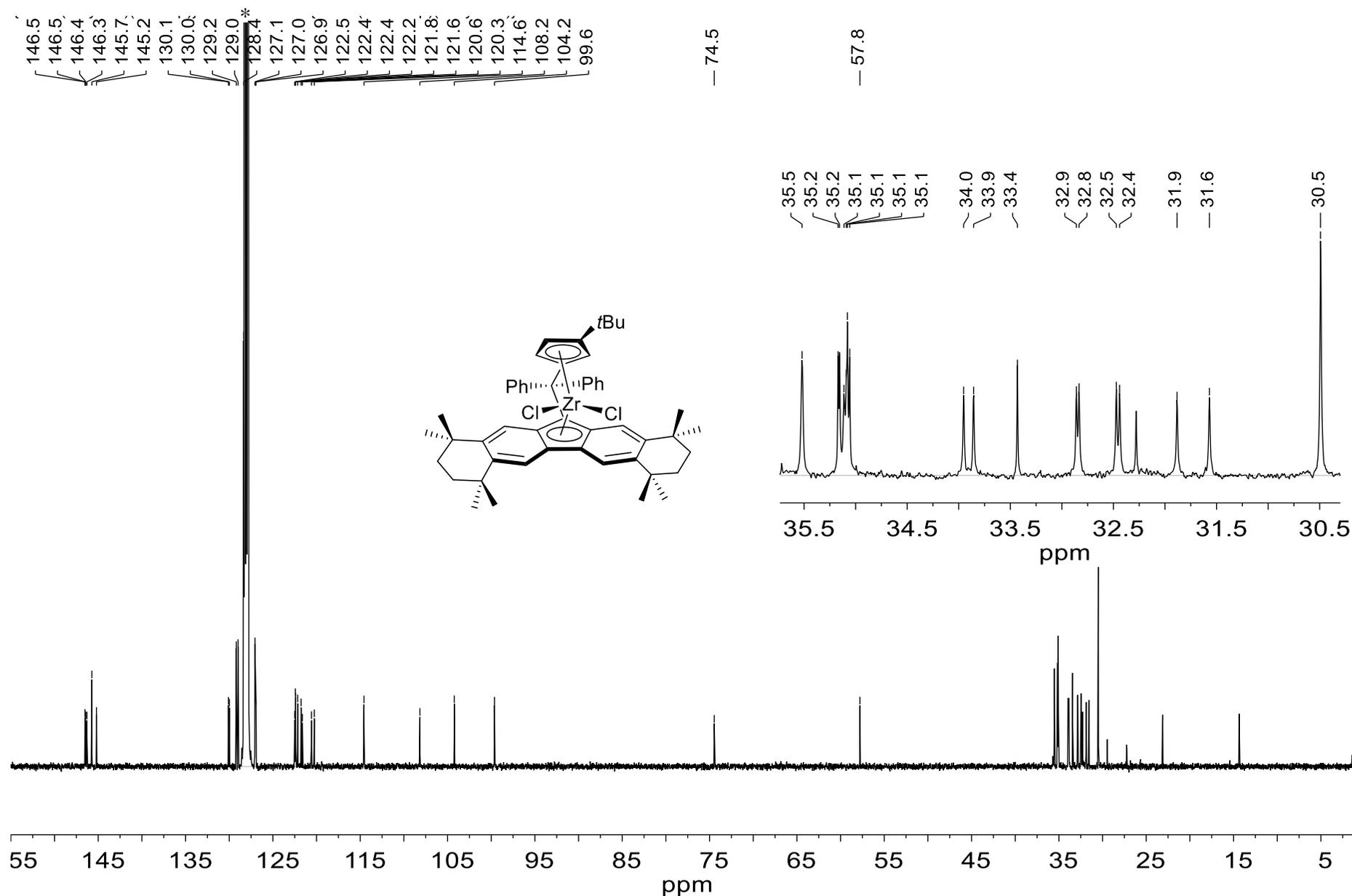


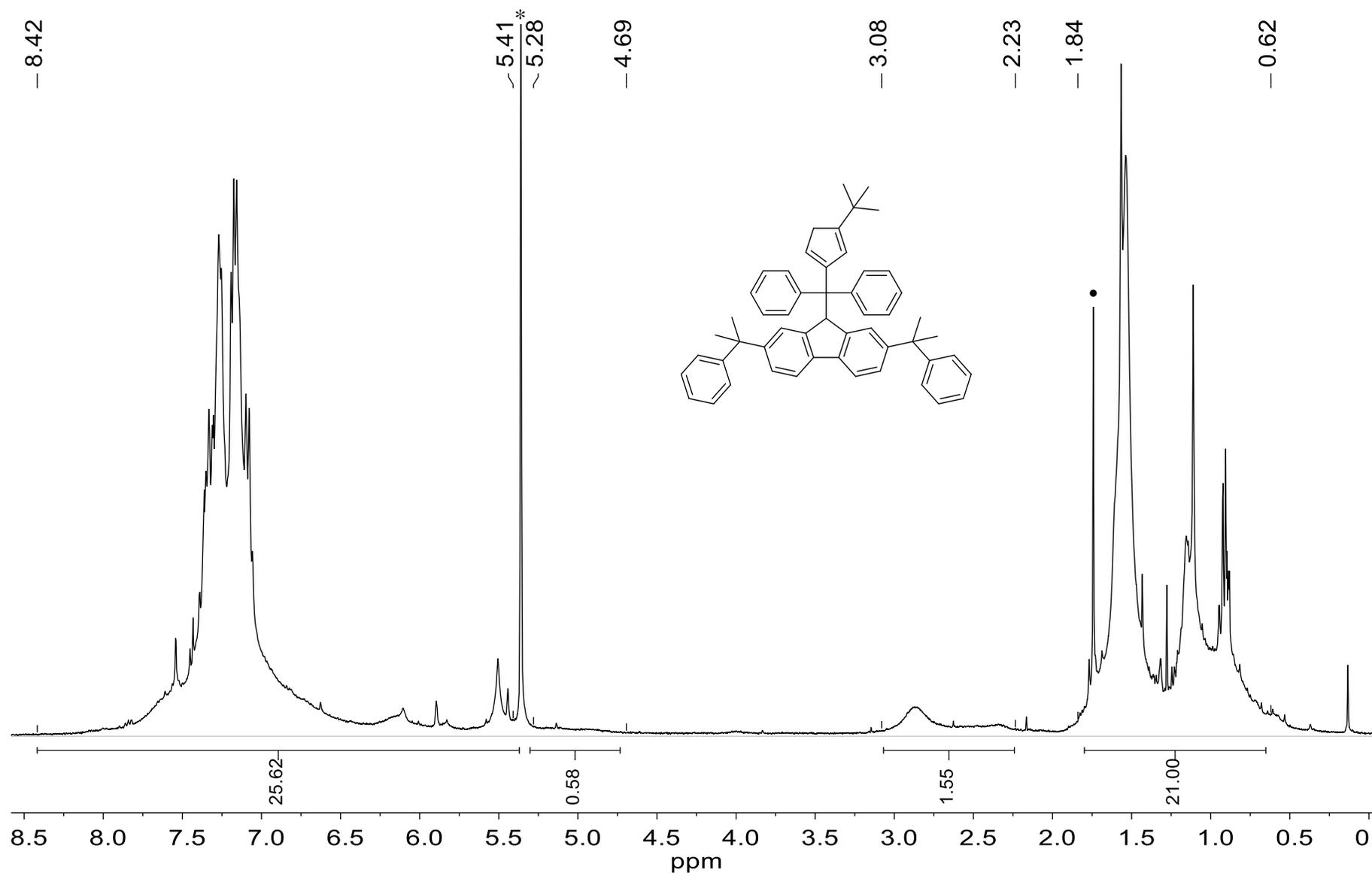
Figure S67. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du proligand **2f**, \* pour le solvant RMN



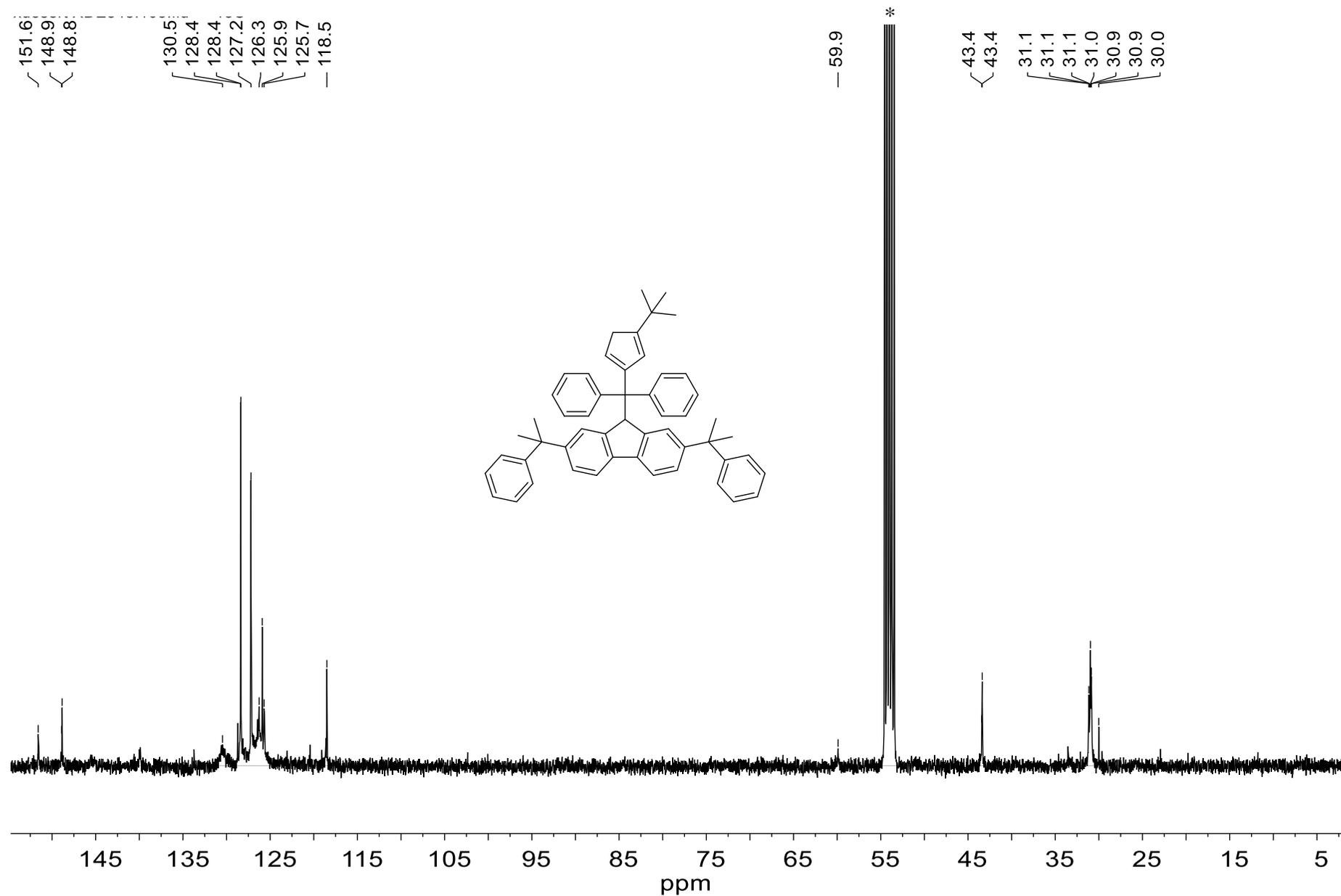
**Figure S68.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500MHz, 25°C) du complexe **3f**; \* pour le solvant RMN; ▼ pour l'heptane résiduel



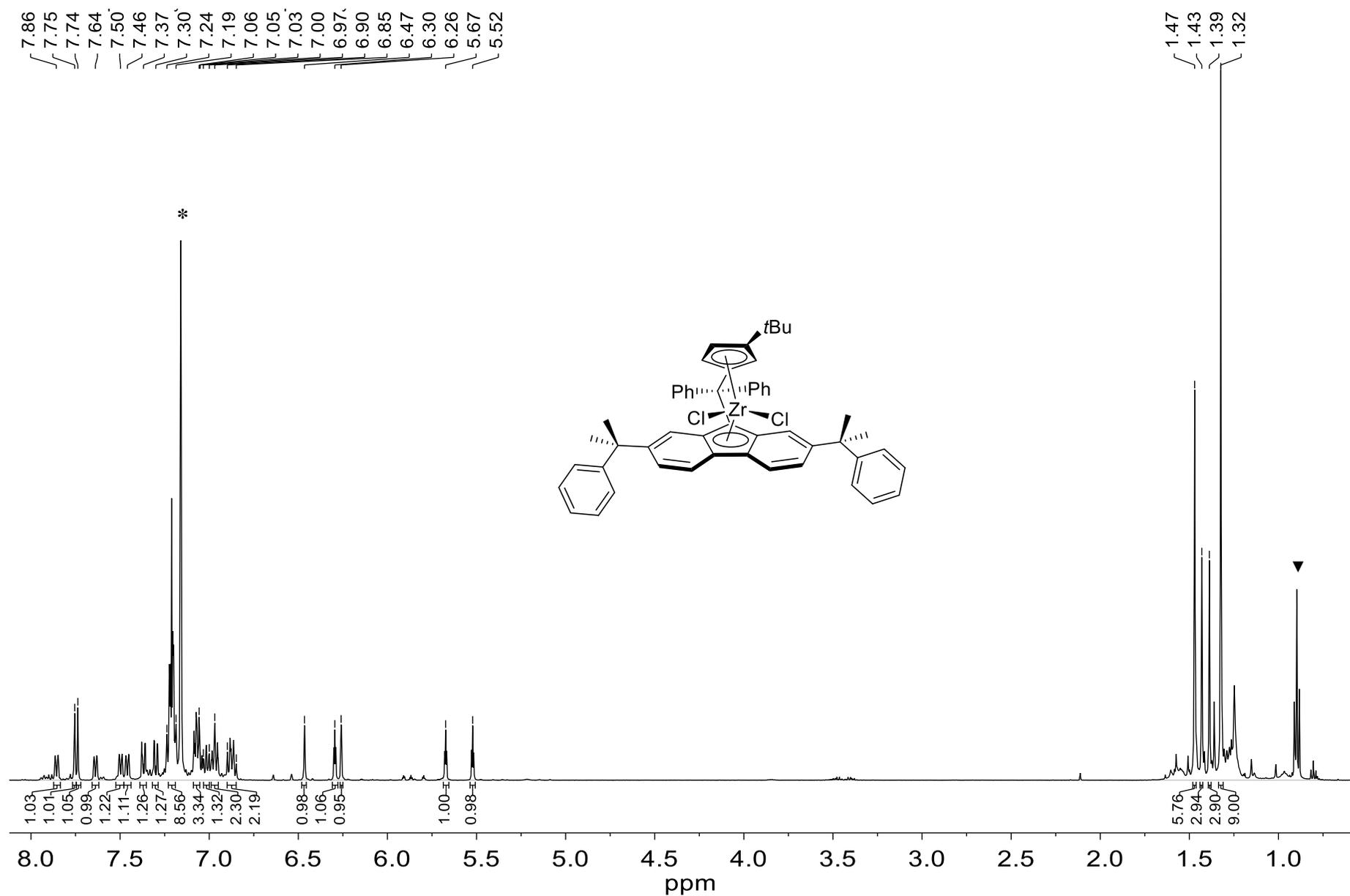
**Figure S69.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125MHz, 25°C) du complexe **3f** ; \* pour le solvant RMN

Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-tBu-Cp})(2,7\text{-}(\text{cumyle})_2\text{-Flu})\text{ZrCl}_2\}$ 

**Figure S70.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C) du proligand **2g**; \* pour le solvant RMN, • pour l'eau résiduelle (solvant RMN)



**Figure S71.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du proligand **2g**, \* pour le solvant RMN



**Figure S72.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500MHz, 25°C) du complexe **3g**, \* pour le solvant RMN; ▼ pour l'heptane résiduel

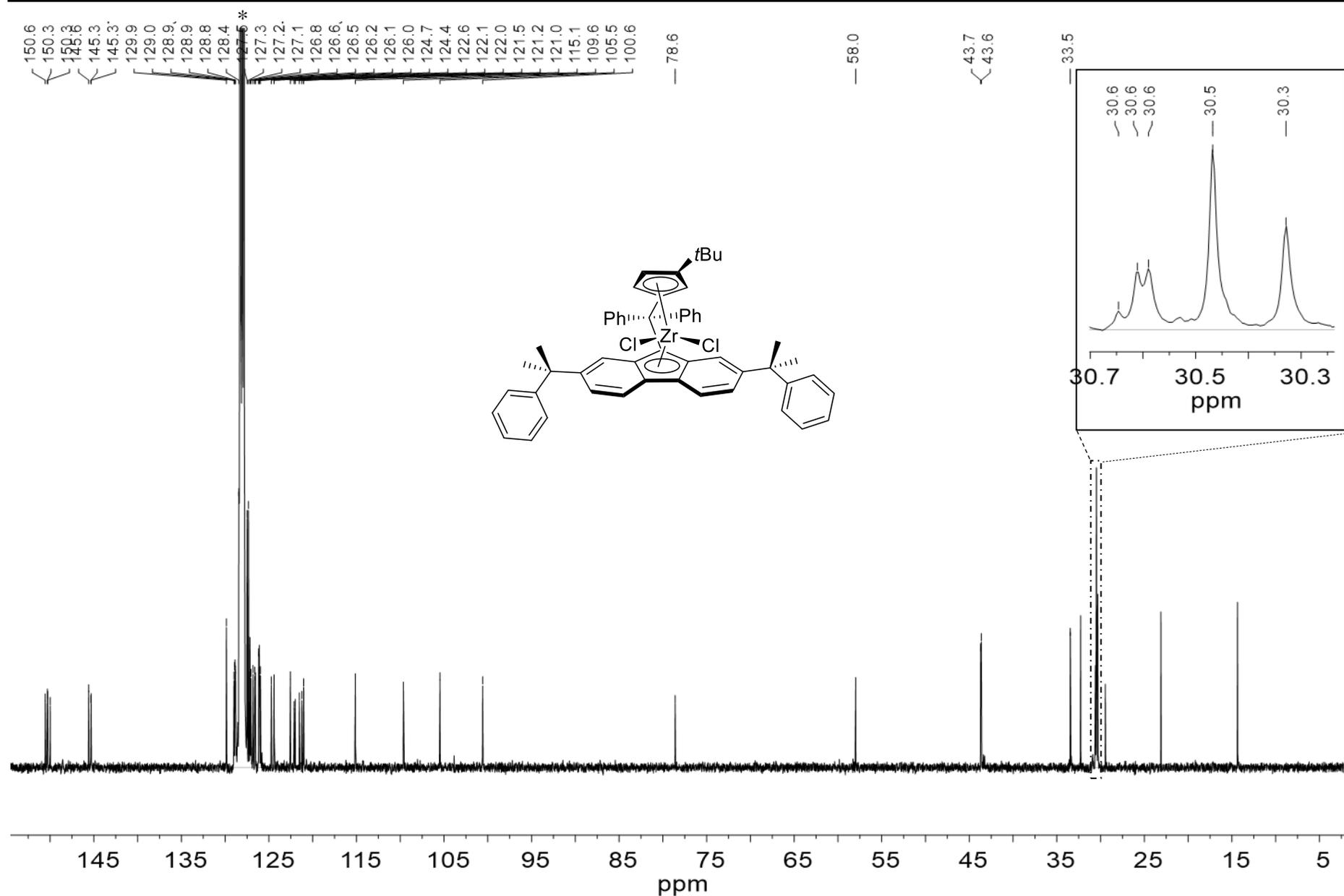
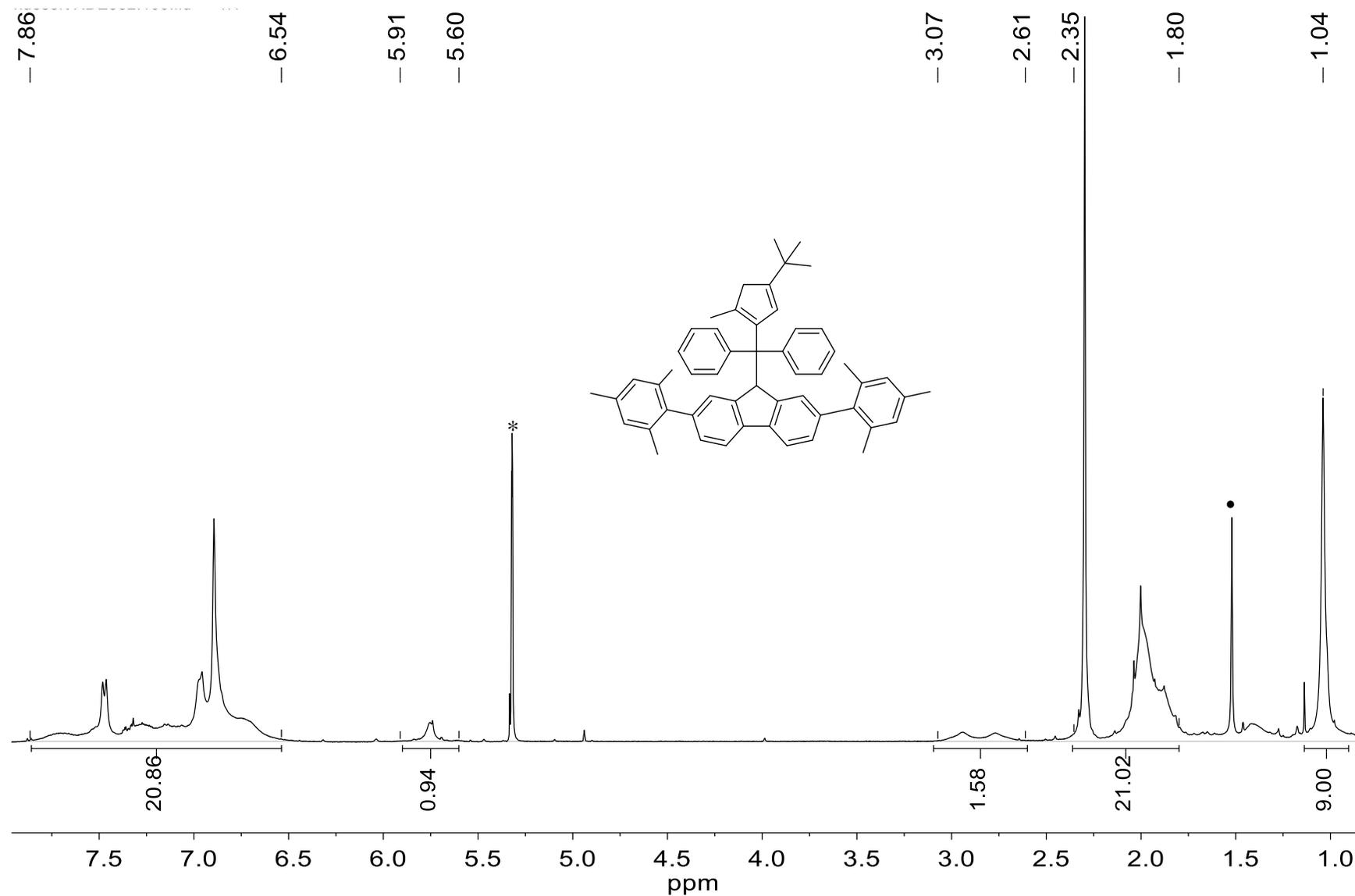


Figure S73. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du complexe **3g**, \* pour le solvant RMN

Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(5\text{-Me-3-}t\text{Bu-Cp})(2,7\text{-(mésityl)}_2\text{-Flu)}\}\text{ZrCl}_2$ 

**Figure S 74.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du prolégand **2h**, \* pour le solvant RMN, • pour l'eau résiduelle (solvant RMN)

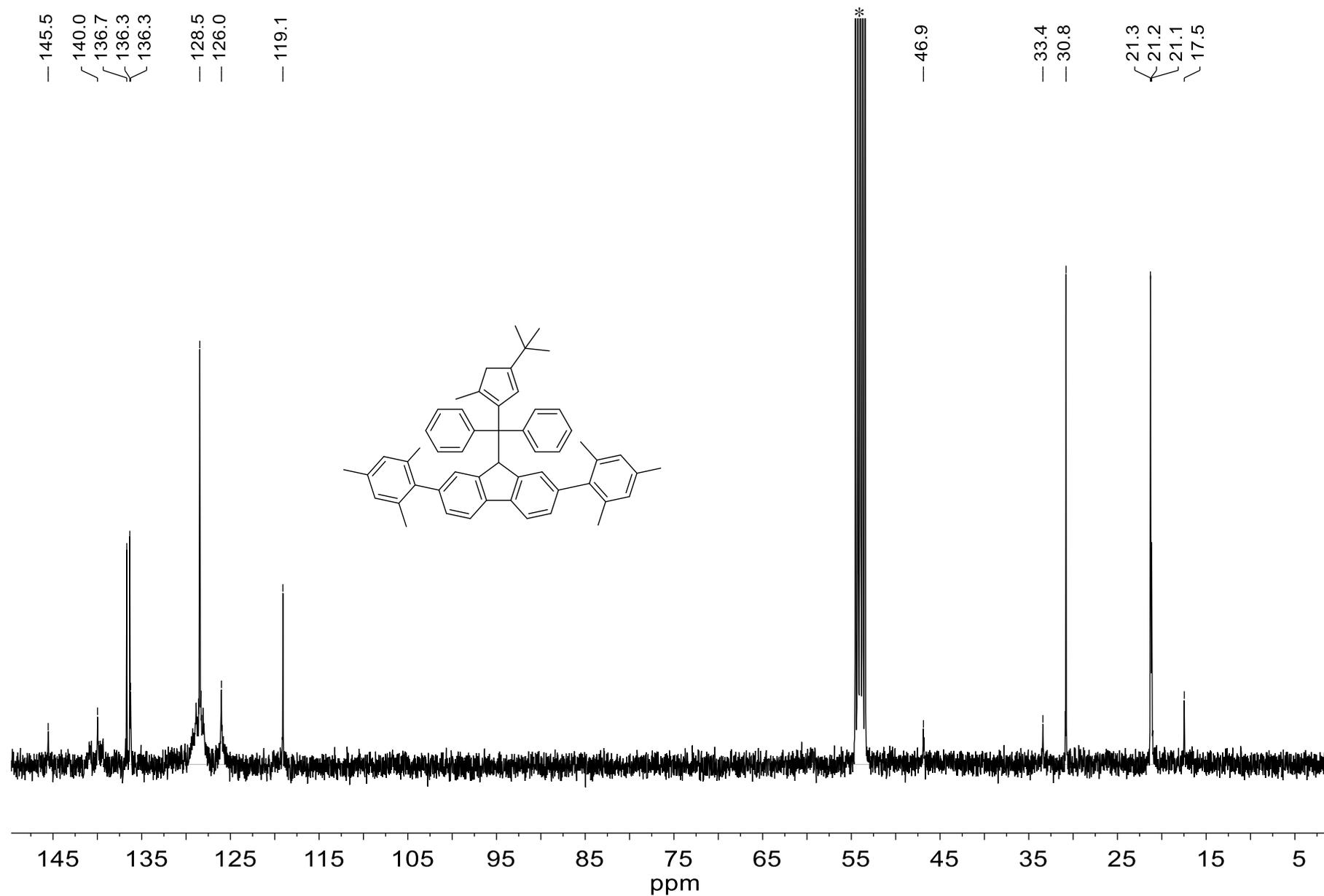


Figure S75. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du proligand **2h**, \* pour le solvant RMN,

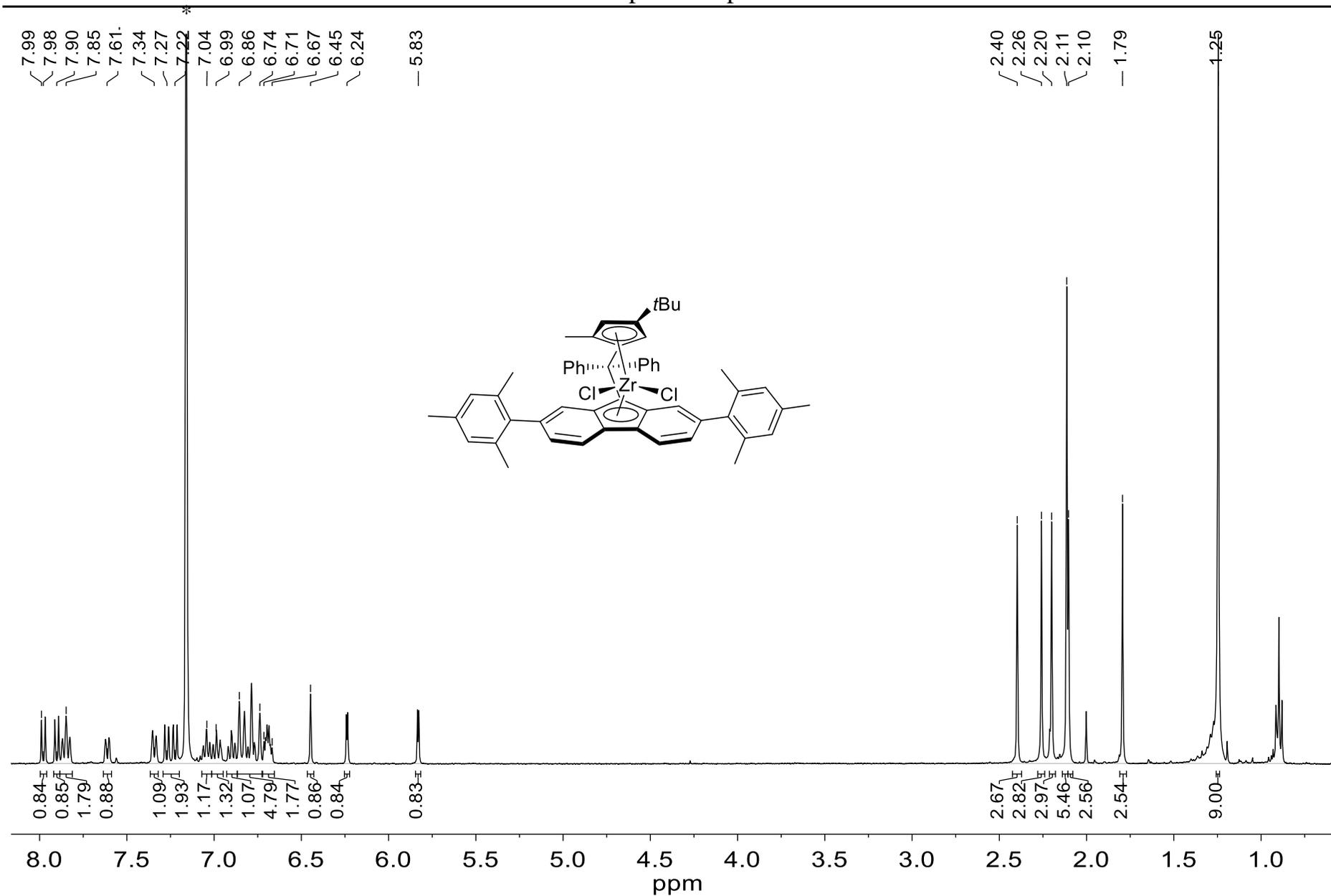


Figure S76. Spectre RMN  $^1\text{H}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100MHz, 25°C) du complexe **3h**, \* pour le solvant RMN

Annexe – Chapitre 3: Spectres RMN

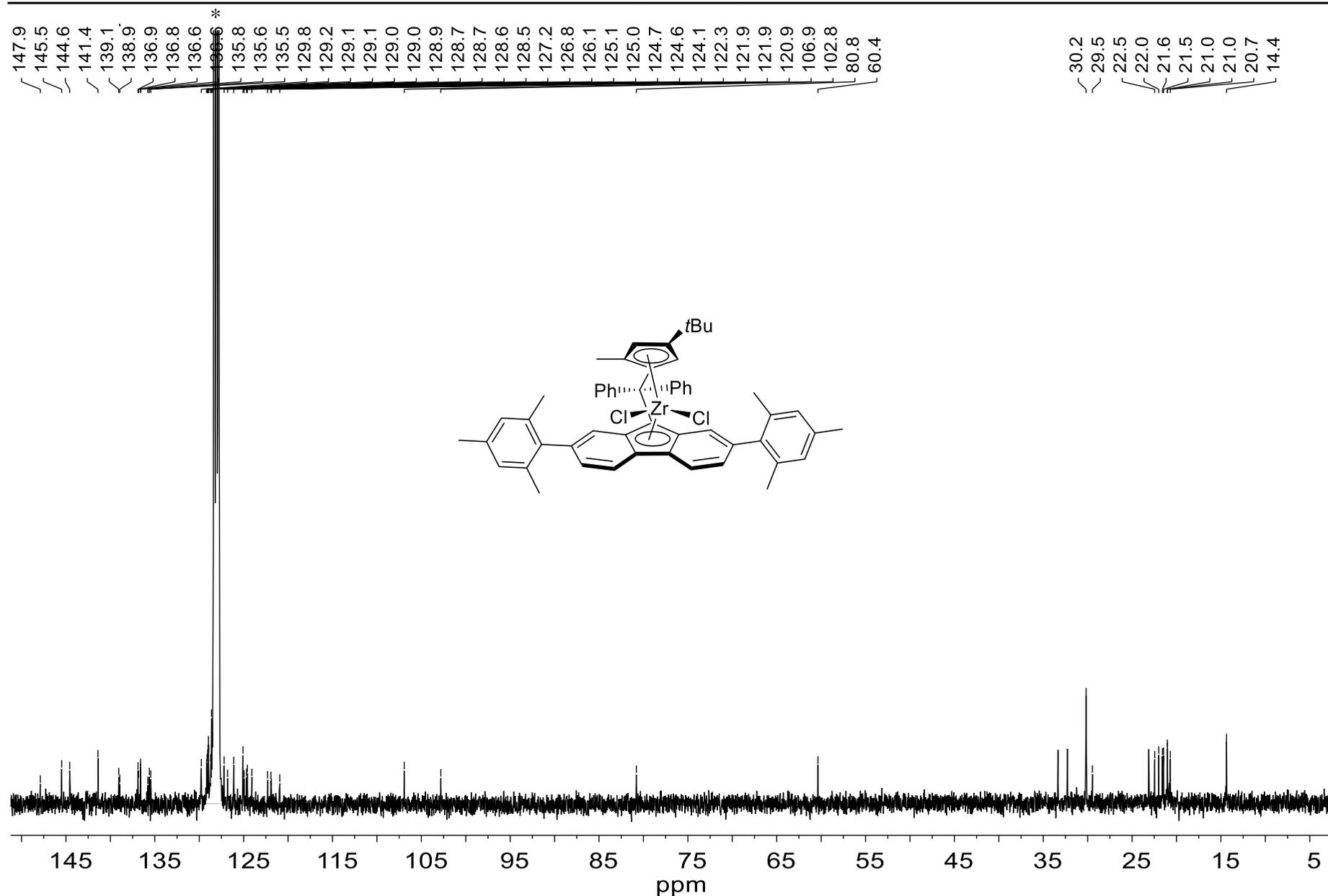
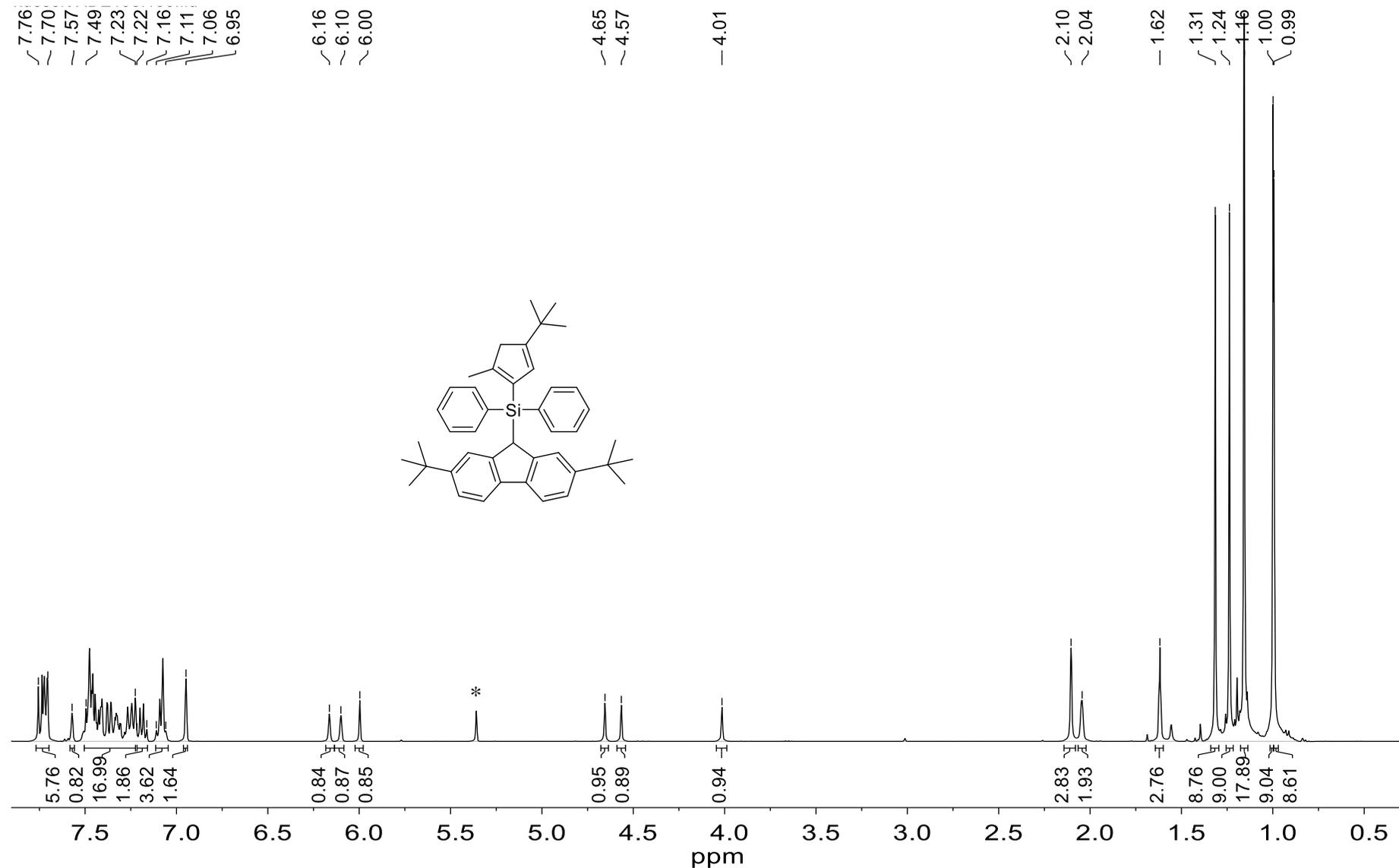
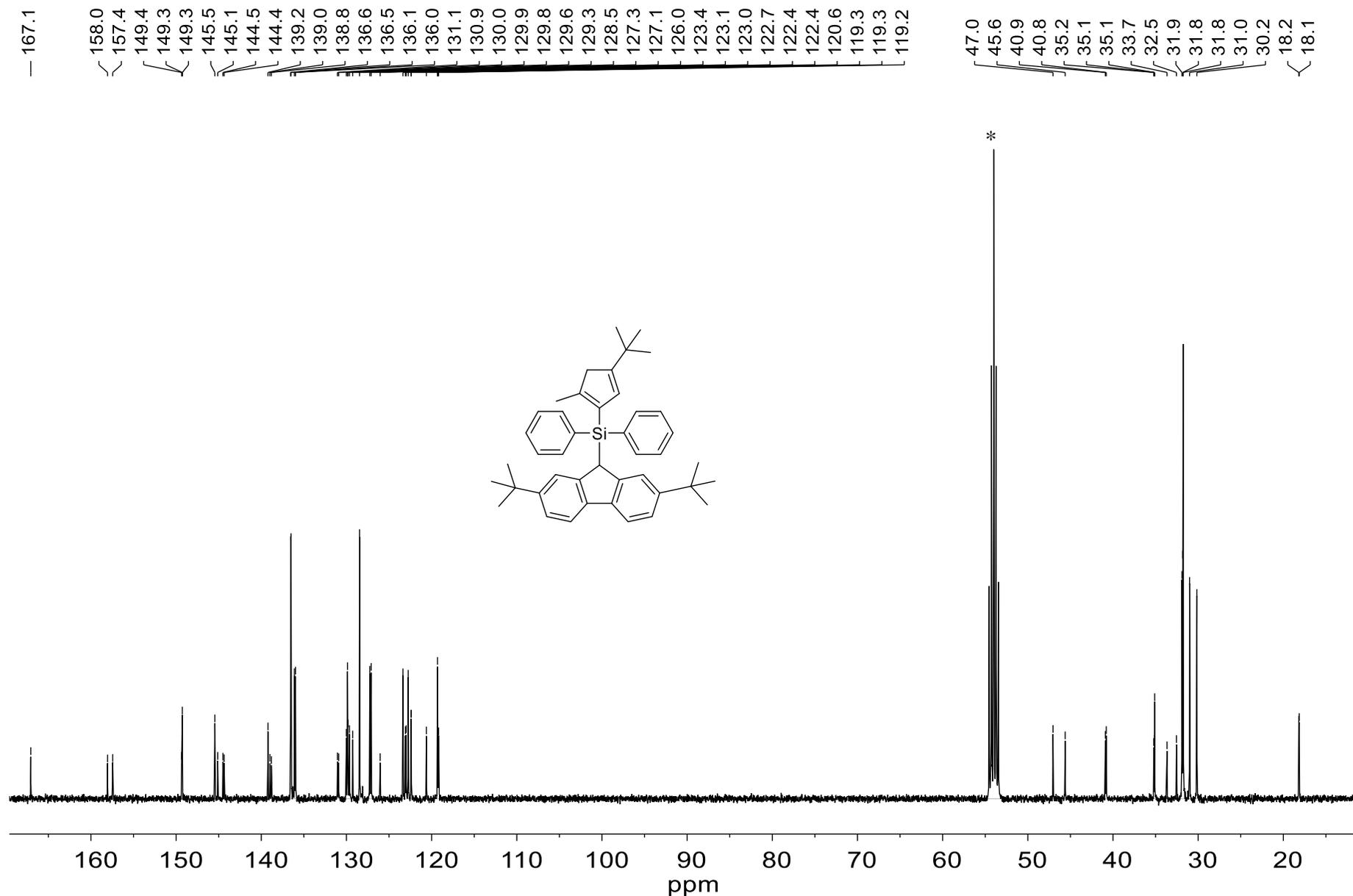


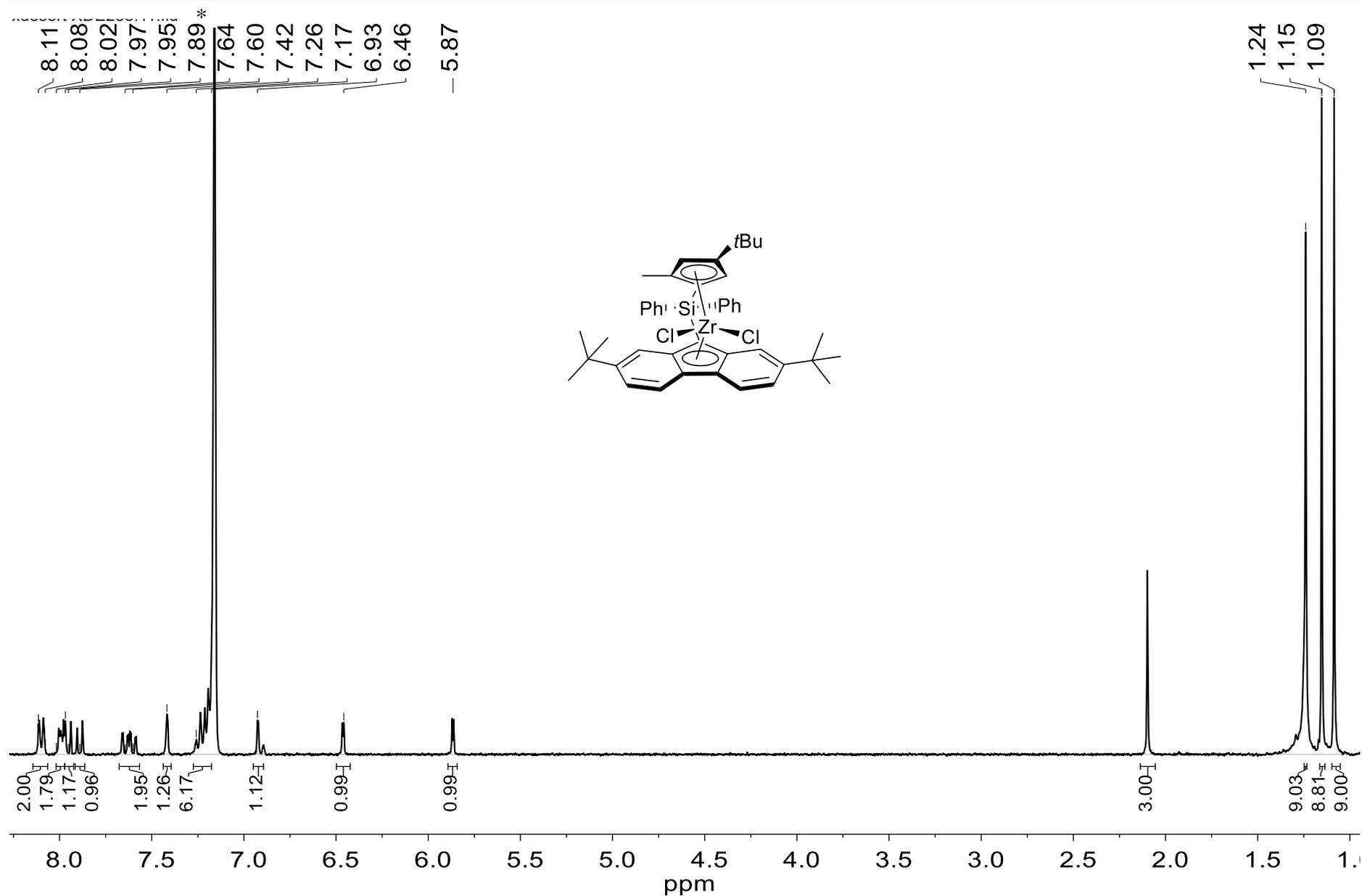
Figure S77. Spectre RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100MHz, 25°C) du complexe **3h**, \* pour le solvant RMN

Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-}t\text{Bu-Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{-Flu})\}\text{ZrCl}_2$ Figure S78. Spectre RMN  $^1\text{H}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) du proligand **2i**, \* pour le solvant RMN

# Annexe – Chapitre 3: Spectres RMN



**Figure S79.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du proligand **2i**, \* pour le solvant RMN



**Figure S80.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400MHz, 25°C) du complexe **3i**, \* pour le solvant RMN, • pour eau résiduelle (solvant RMN)

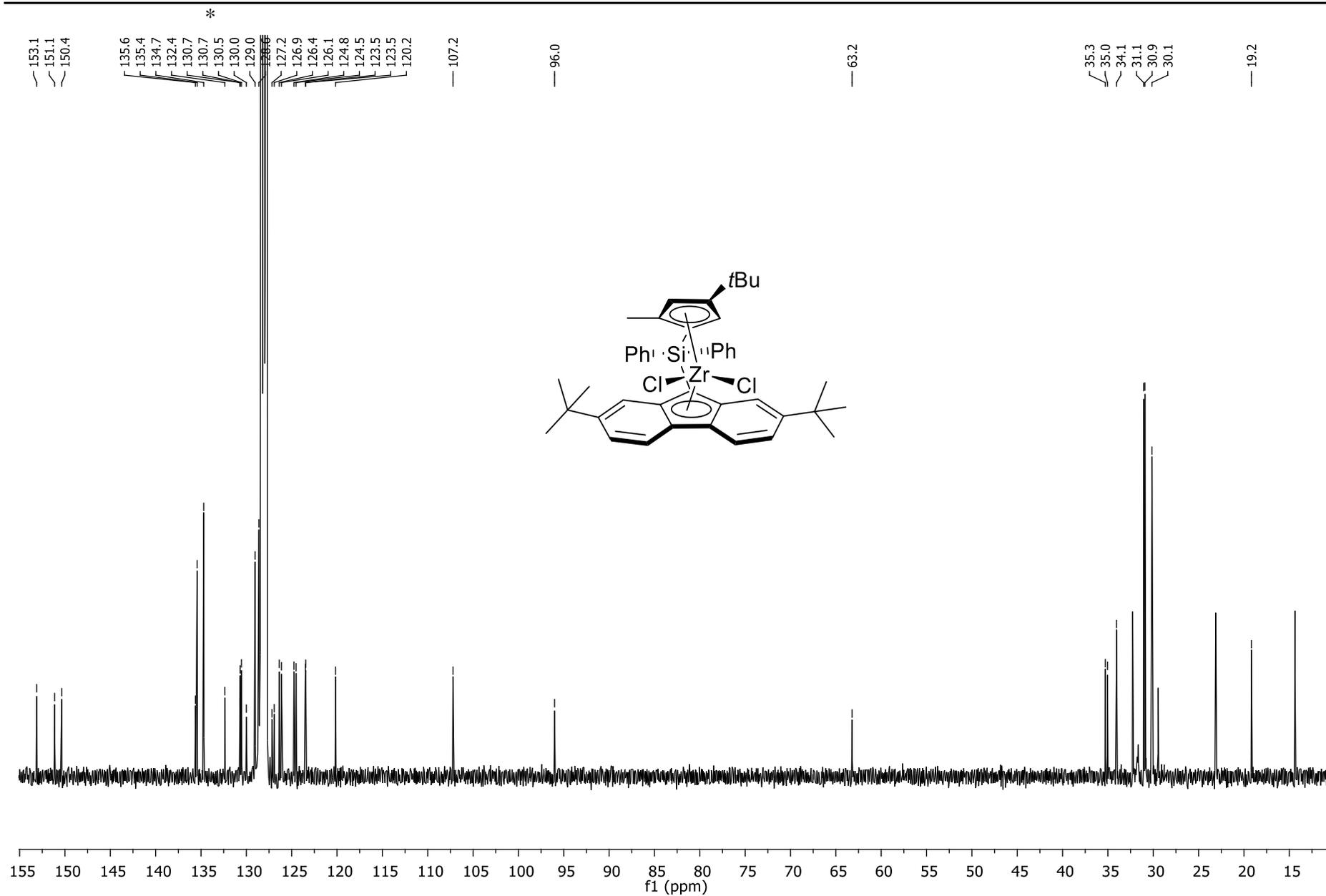
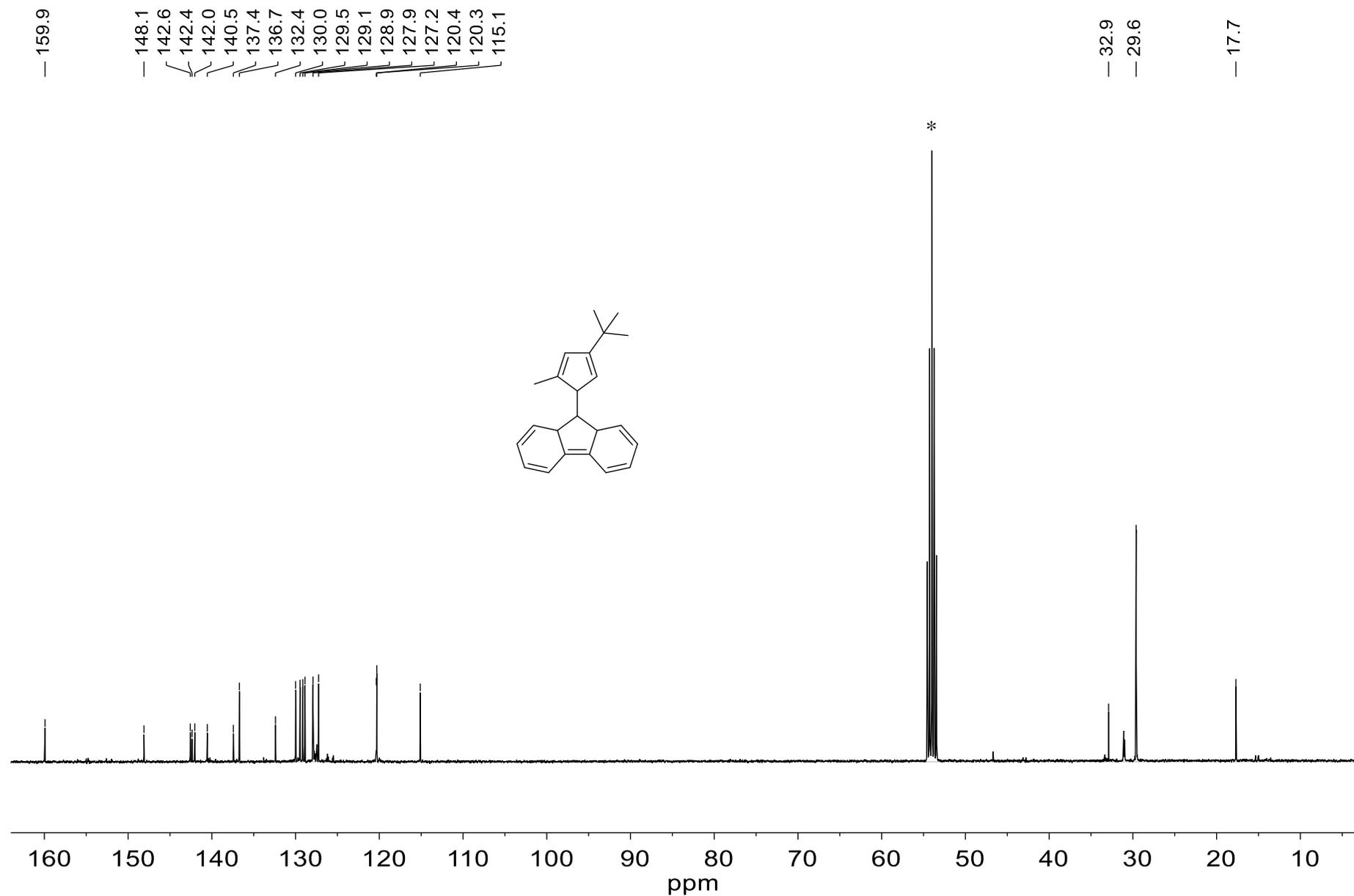
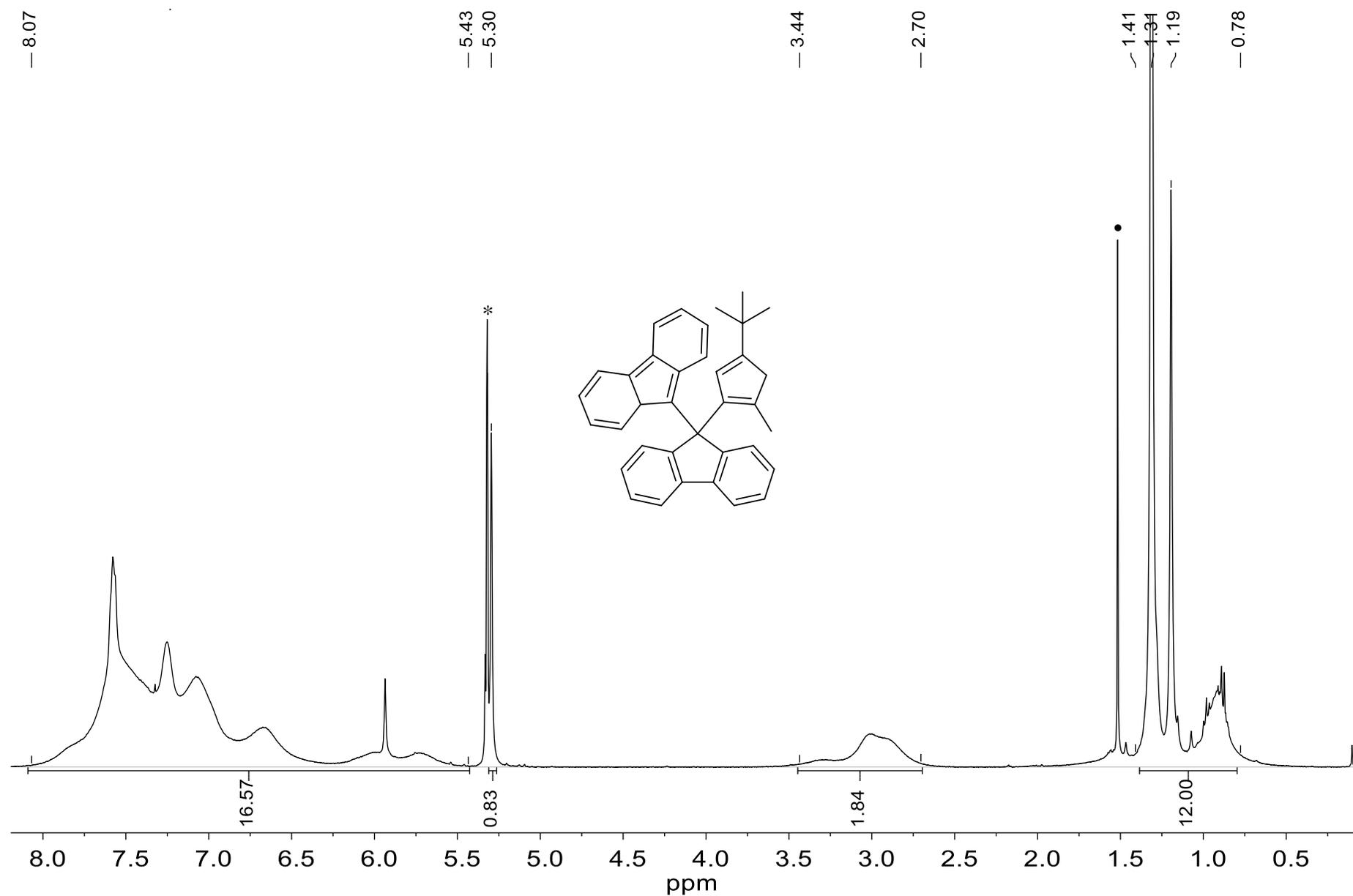


Figure S81. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100MHz, 25°C) du complexe **3i**, \* pour solvant RMN





**Figure S83.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100MHz, 25°C) du fulvène **1j**, \* pour le solvant RMN



**Figure S84.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C) du proligand **2j**, \* pour le solvant RMN, • pour eau résiduelle (solvant RMN)

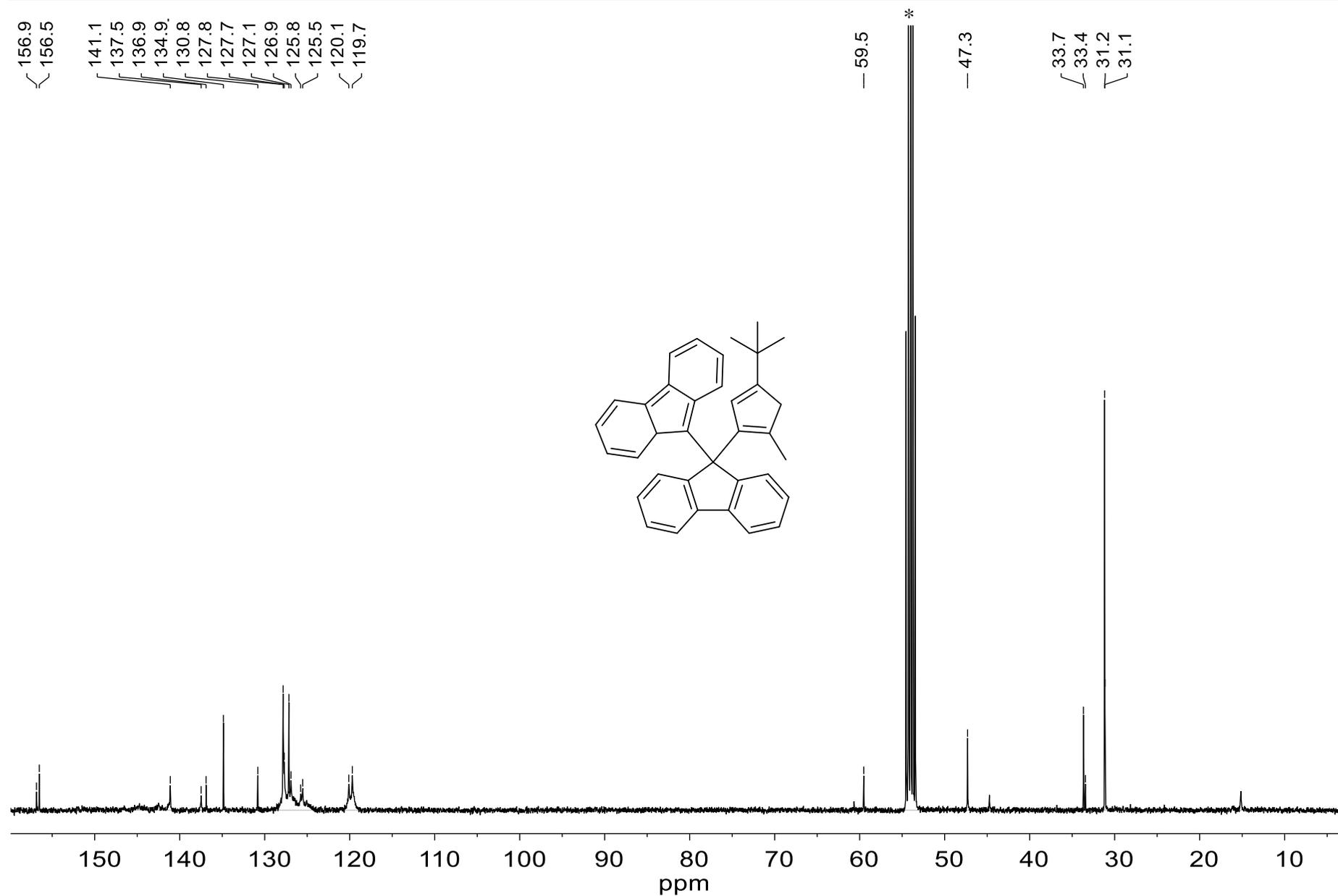
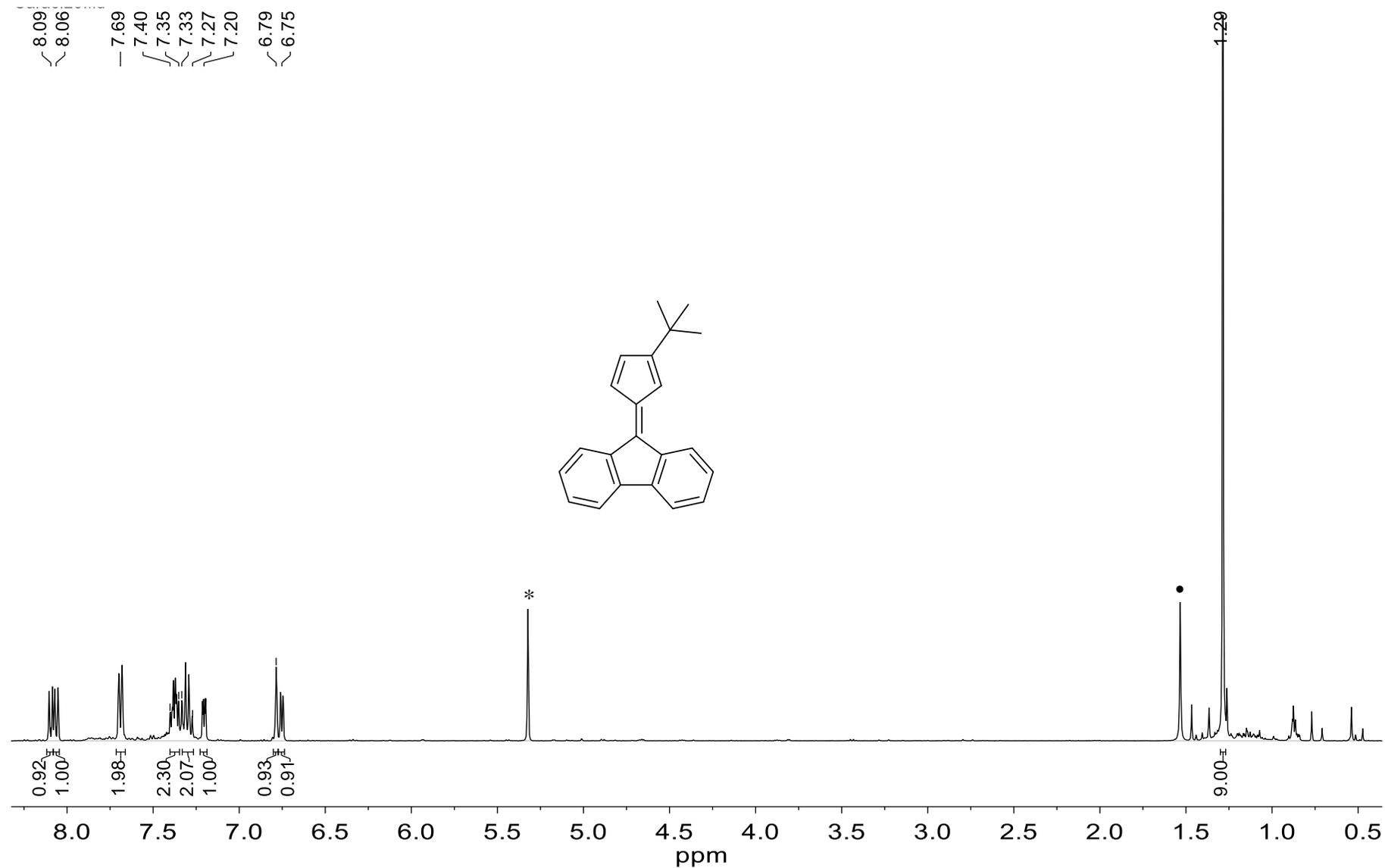
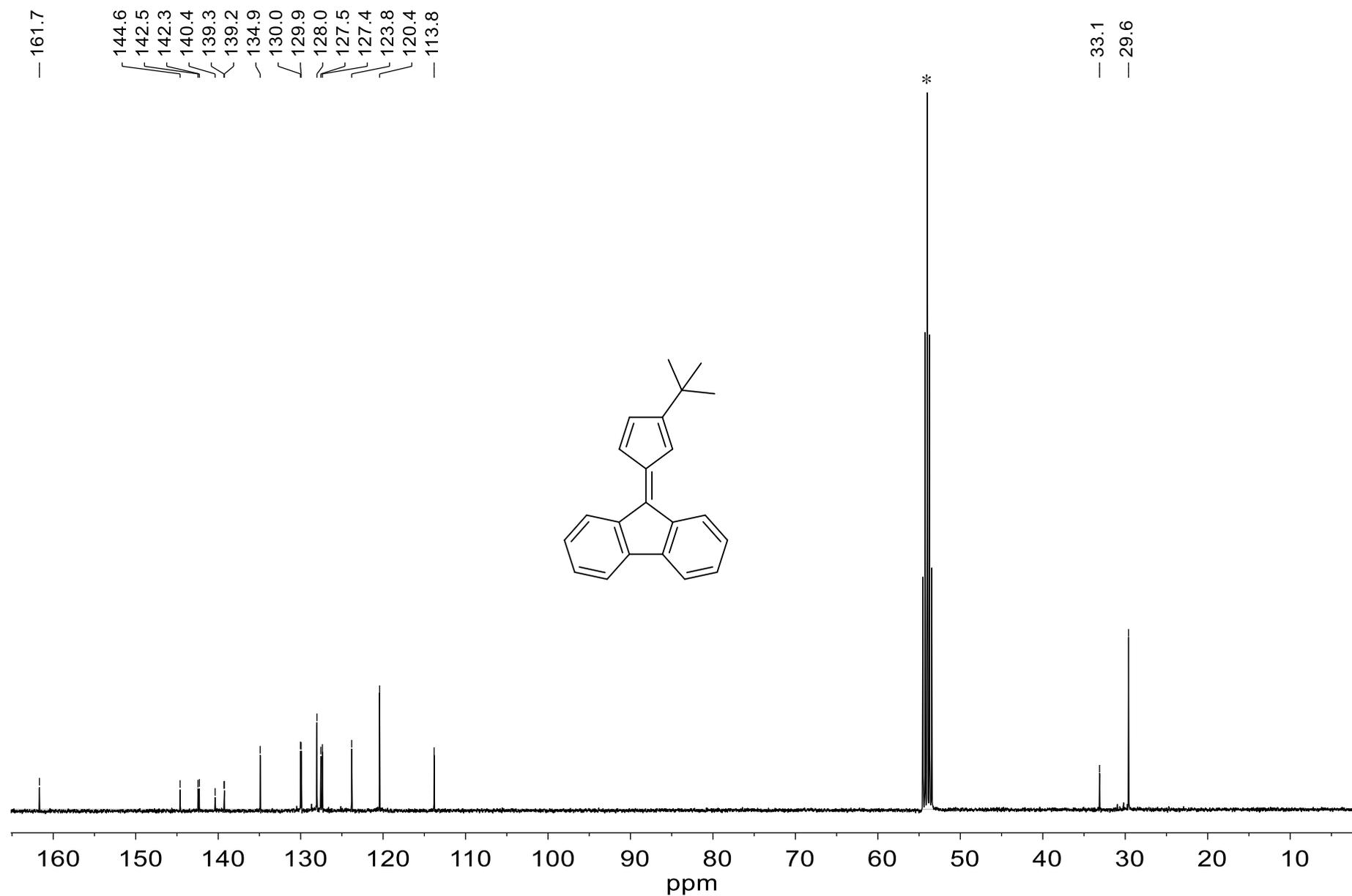


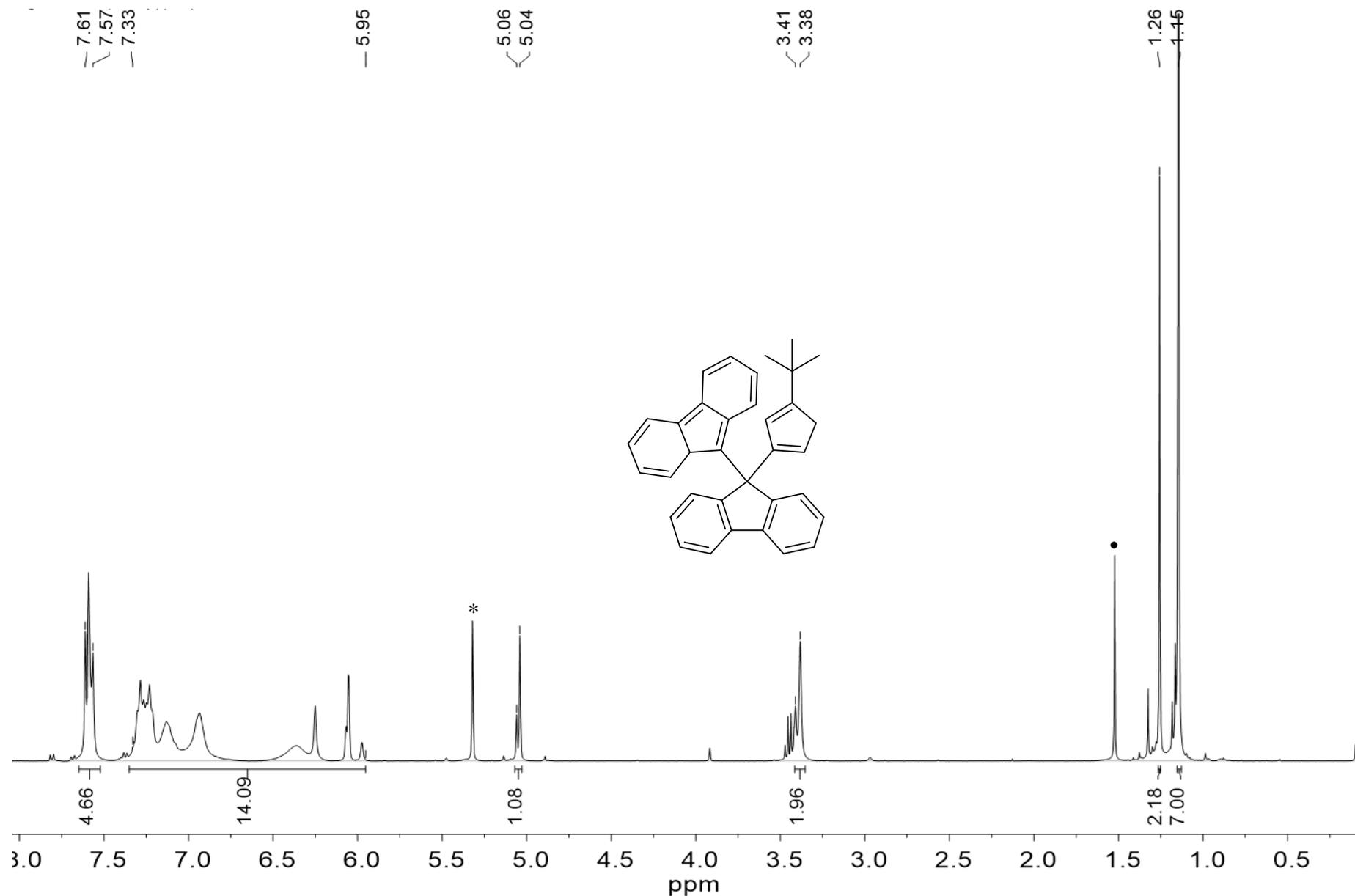
Figure S85. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100MHz) du proligand **2j**, \* pour le solvant RMN

Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{FluC}(3\text{-tBu-Cp})(\text{Flu})\}\text{ZrCl}_2$ 

**Figure S86.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz, 25°C) du fulvène **1k**, \* pour solvant RMN, • pour l'eau résiduelle (solvant RMN)

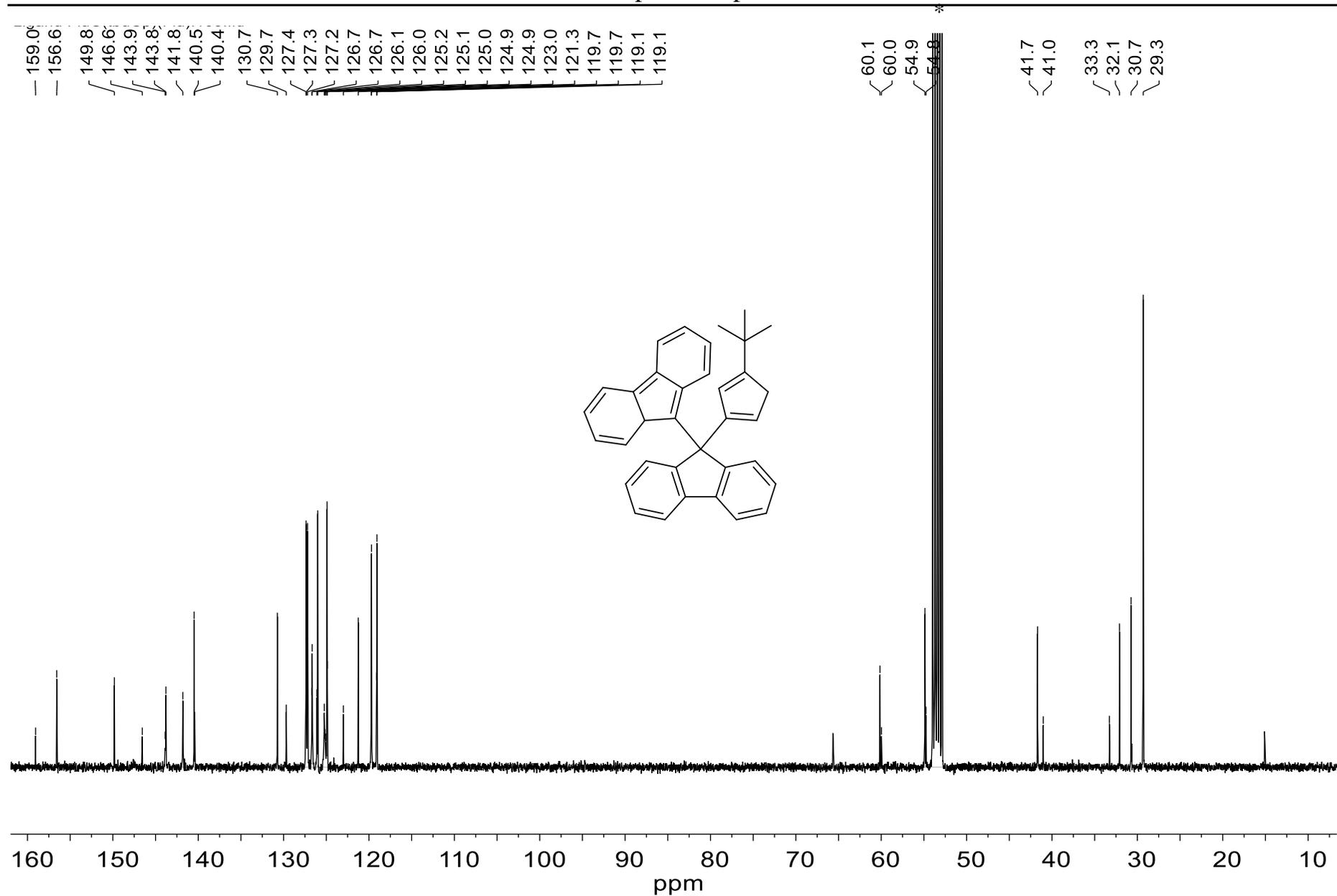


**Figure S87.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C) du fulvène **1k**, \* pour le solvant RMN,

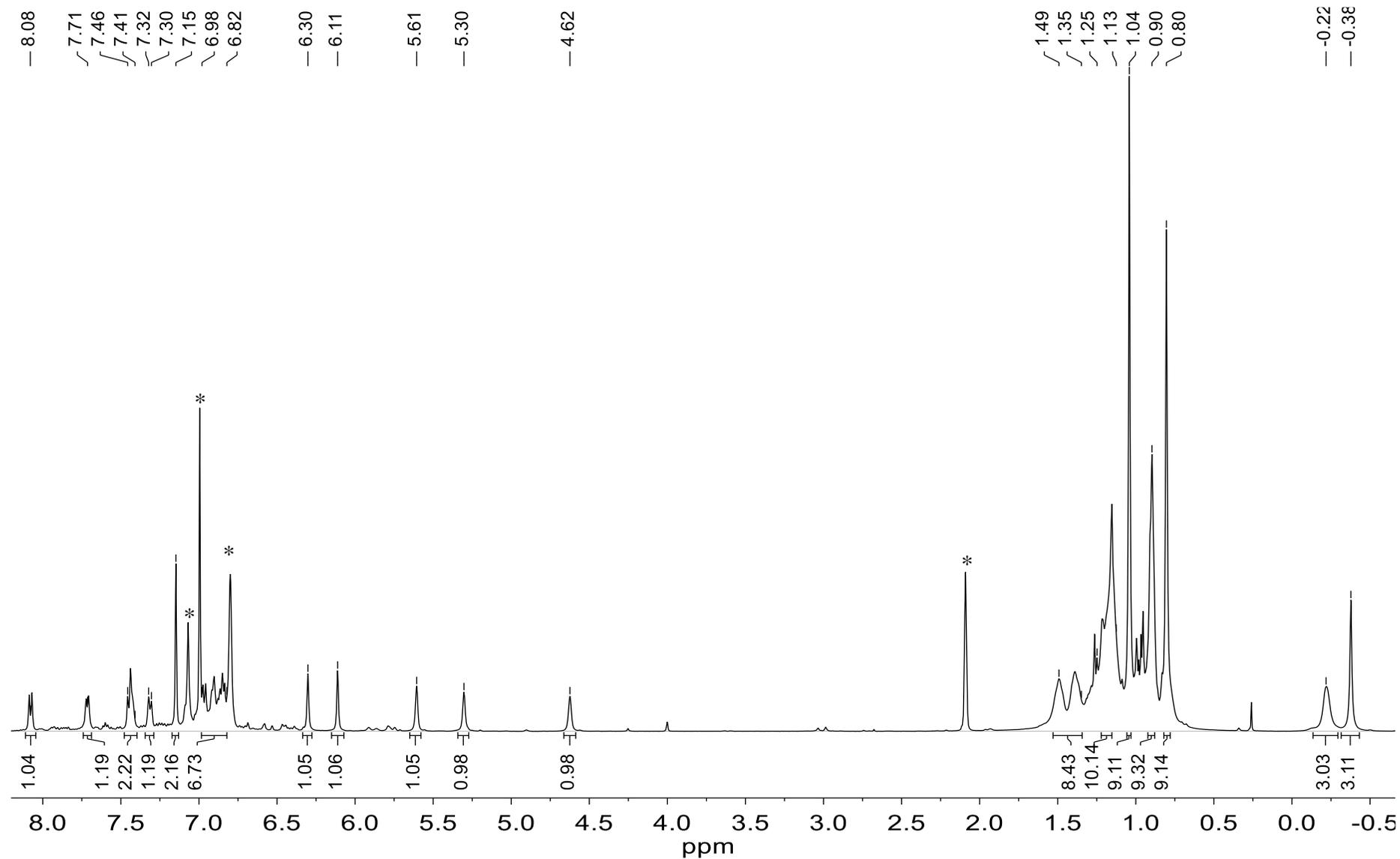


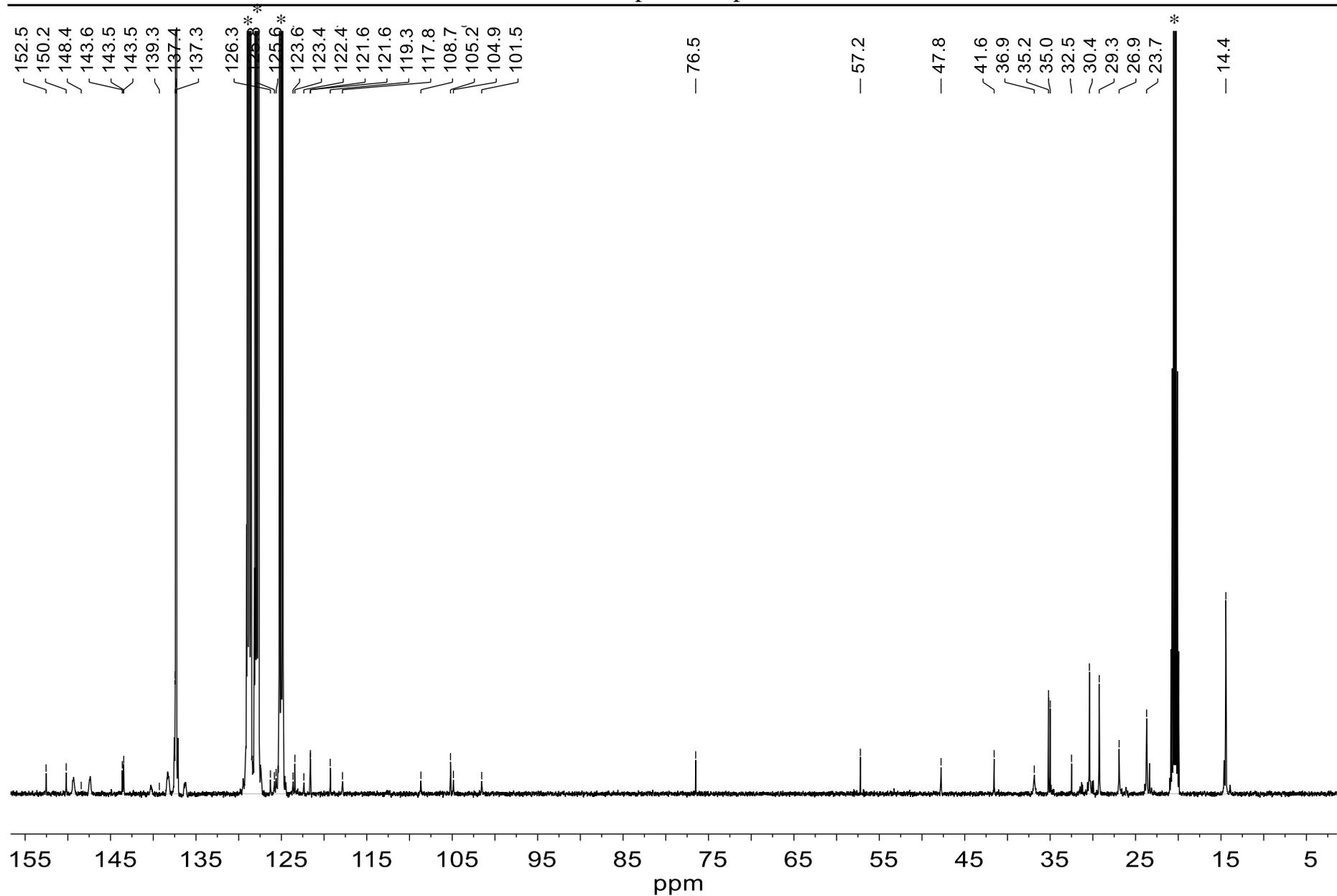
**Figure S88.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400MHz, 25°C) du proligand **2k**, \* pour le solvant RMN, • pour l'eau résiduelle (solvant RMN)

Annexe – Chapitre 3: Spectres RMN

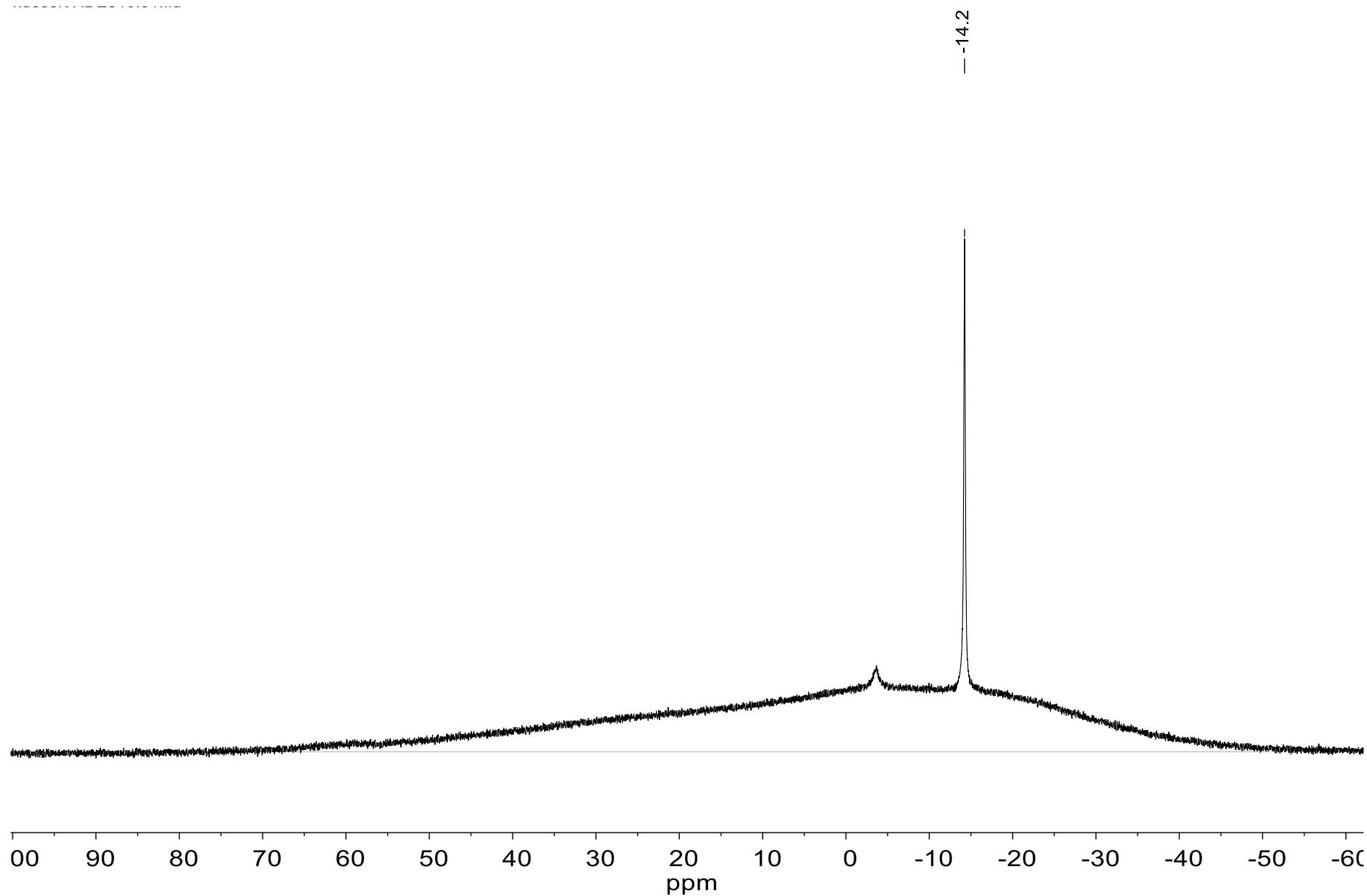


**Figure S89.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  NMR du proligand **2k** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100MHz, 25°C), \* pour le solvant RMN.

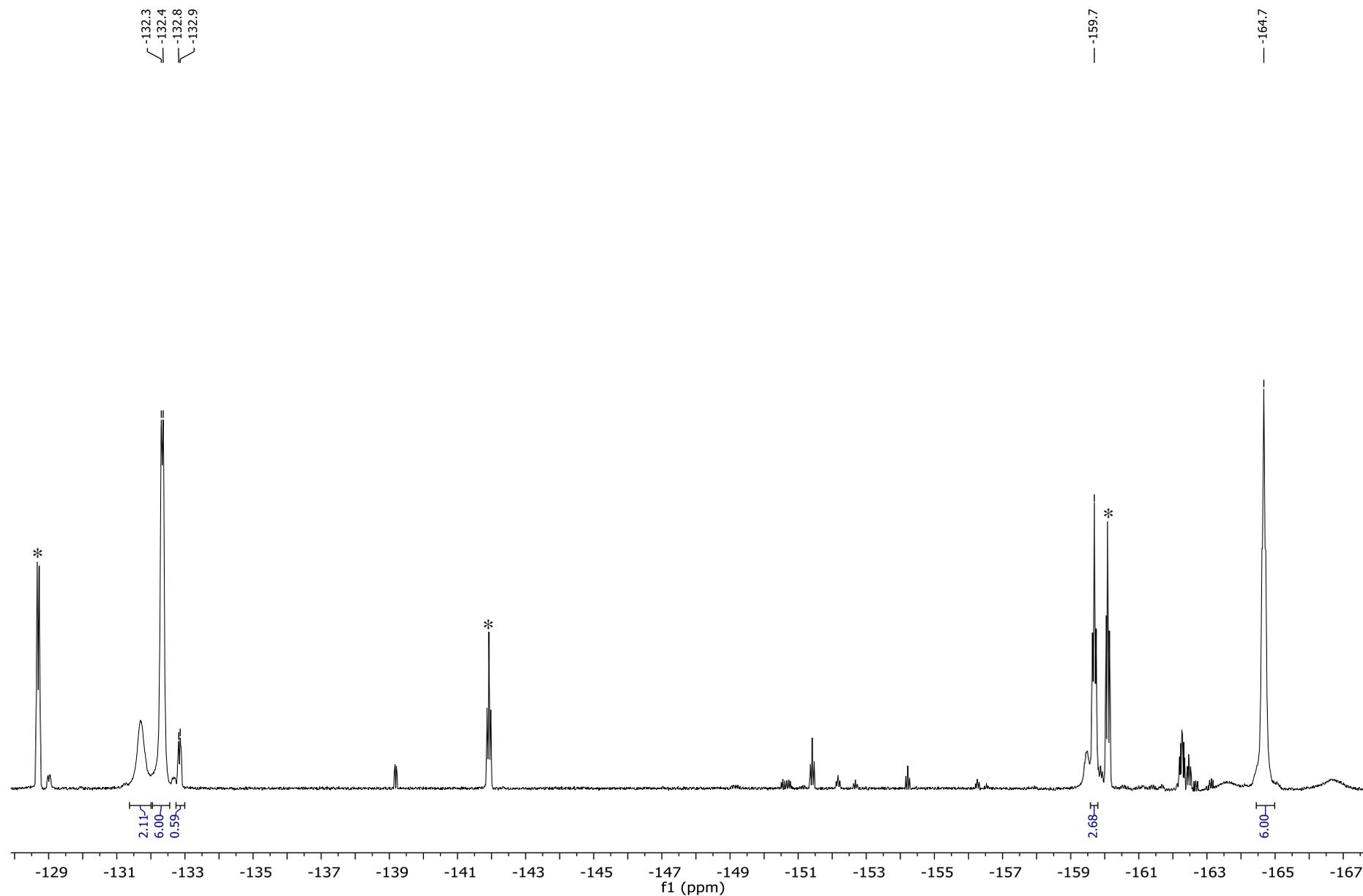
Spectres RMN concernant la synthèse de  $\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{nBu})_3\text{Cp}\}(2,7\text{-}(\text{tBu})_2\text{-Flu})(\text{ZrMe})(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Figure S90. Spectre RMN  $^1\text{H}$  (tol- $d_8$ , 500 MHz,  $-50^\circ\text{C}$ ) de la paire d'ions  $\mathbf{3c}\text{-Me}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , \* pour le solvant RMN



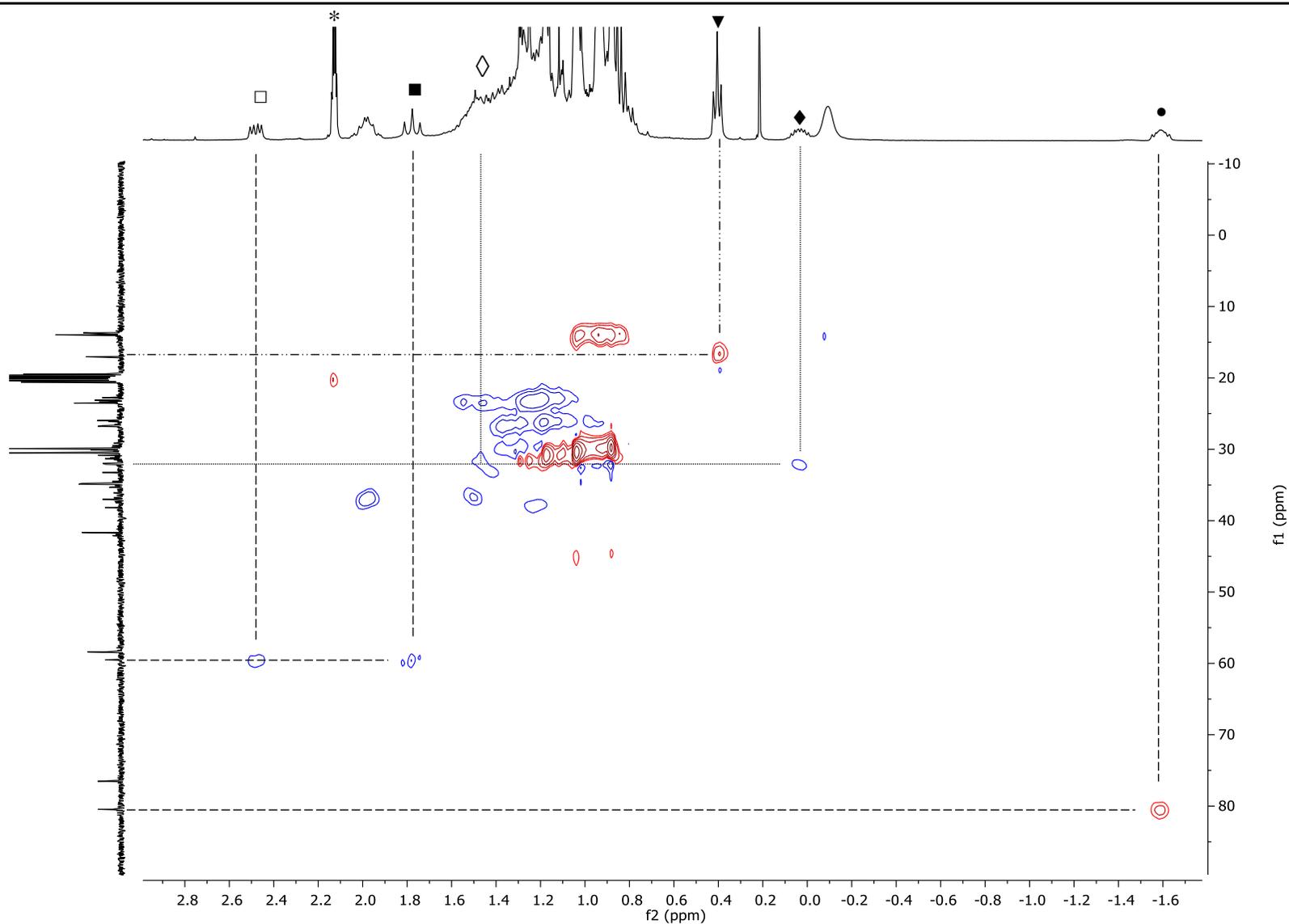
**Figure S91.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  NMR (tol- $d_8$ , 125 MHz,  $-50^\circ\text{C}$ ) de la paire d'ion **3c-Me**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , \* pour le solvant RMN



**Figure S92.** Spectre RMN  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{tol-}d_8$ , 125 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) de la paire d'ion **3c-Me**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  après 24h à  $T_{\text{amb}}$ , \* pour le solvant RMN



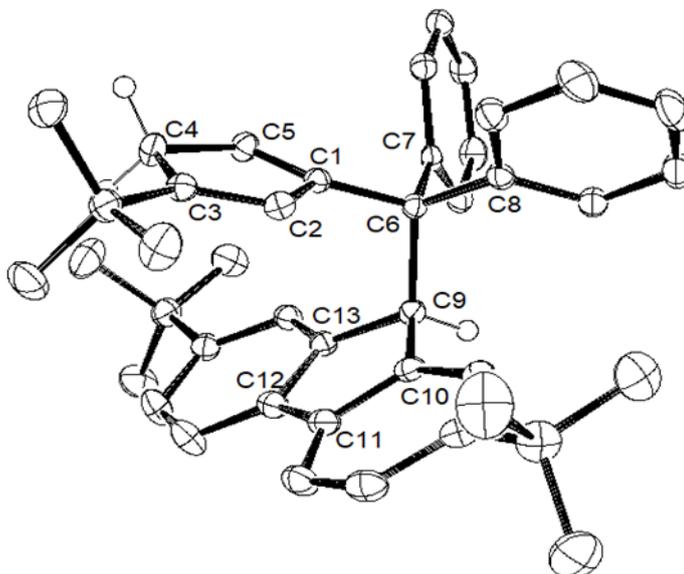
**Figure S93.** Spectre RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (376 MHz,  $\text{tol-}d_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) de la paire d'ion **3c-Me**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)$  après 24h à  $T_{\text{amb}}$ , \* pour les signaux de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$



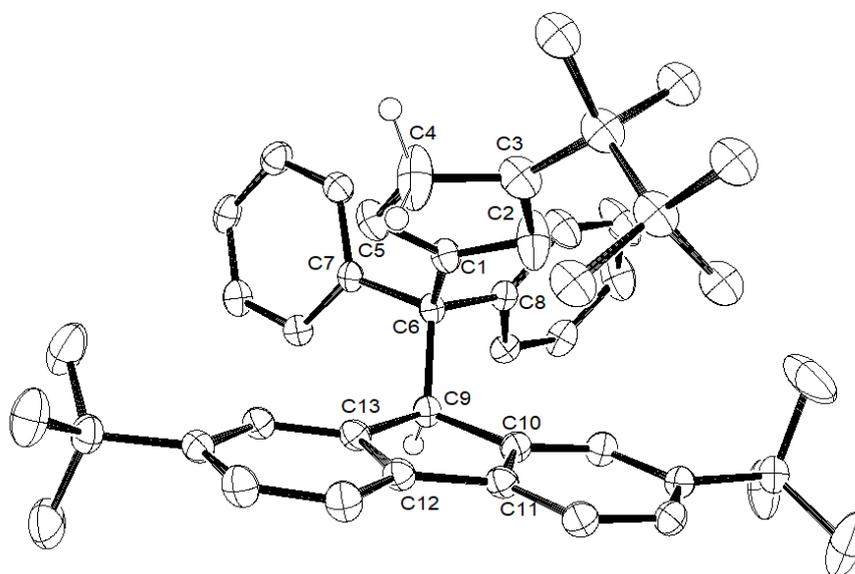
**Figure S94.** Agrandissement de la zone aliphatique de l'expérience RMN 2D HSQC sur le produit de la potentielle C–H activation avec la paire d'ion **3c-Me**/  $B(C_6F_5)_3$  après 24h à  $T_{amb.}$ ; \* pour le solvant RMN

## Données cristallographiques

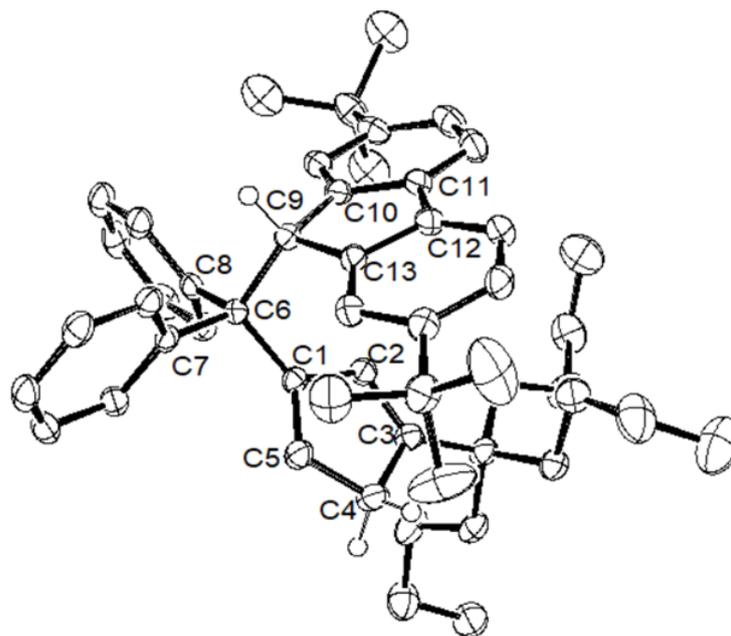
Structures cristallines des proligands :



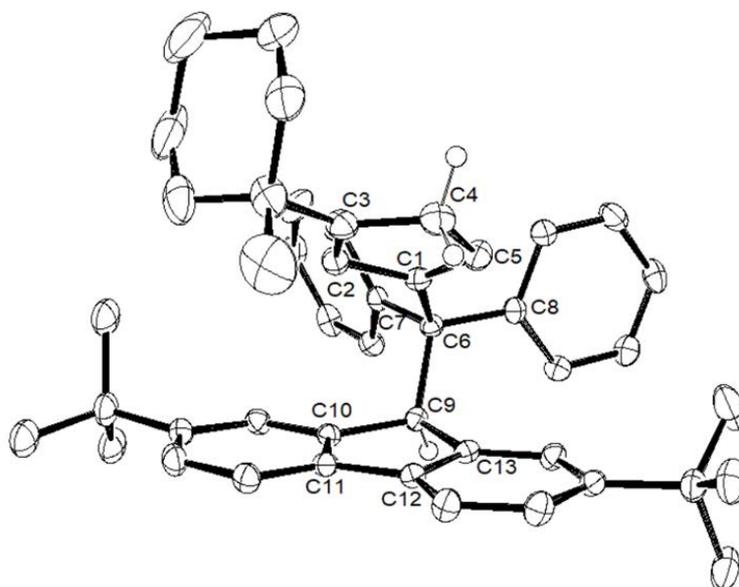
**Figure S95.** Structure cristalline de **2a**. (Les atomes d'hydrogène sauf ceux des cycles à 5 carbones sont omis pour plus de clarté ; ellipsoïdes dessinés à un niveau de probabilité de 50%).



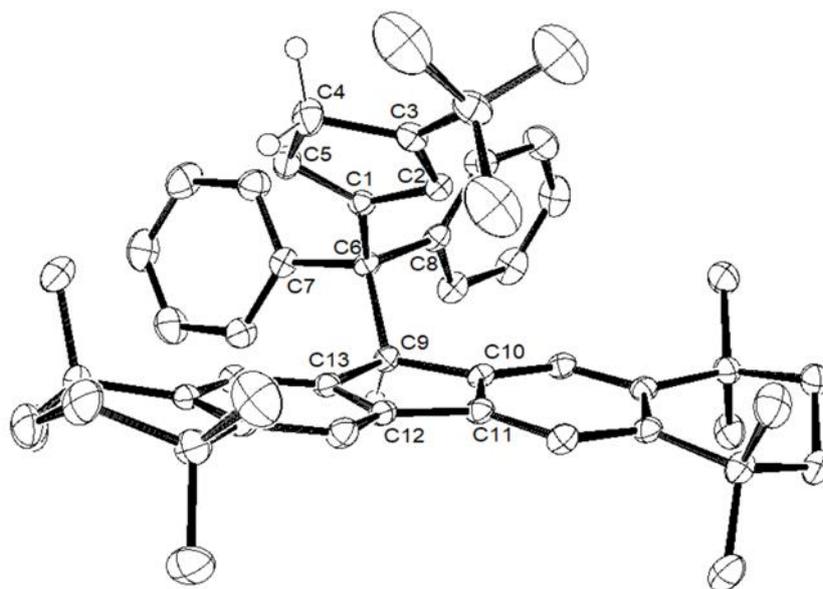
**Figure S96.** Structure cristalline du proligand **2b**. (Les atomes d'hydrogène sauf ceux des cycles à 5 carbones sont omis pour plus de clarté ; ellipsoïdes dessinés à un niveau de probabilité de 50%)



**Figure S97.** Structure cristalline du proligand **2c**. (Les atomes d'hydrogène sauf ceux des cycles à 5 carbones sont omis pour plus de clarté ; ellipsoïdes dessinés à 50% de probabilité)



**Figure S98.** Structure cristalline du proligand **2f**. Les atomes d'hydrogène (sauf ceux des cycles à 5 carbones) sont omis pour plus de clarté ; ellipsoïdes dessinés un niveau de probabilité de 50%)



**Figure S99.** Structure cristalline du proligand **2g**. Les atomes d'hydrogène (sauf ceux des cycles à 5 carbones sont omis pour plus de clarté ; ellipsoïdes dessinés un niveau de probabilité de 50%)

Annexes – Chap 3 : Données cristallographiques

**Tableau S1.** Sommaire des données d'ajustement cristallographique pour les ligands 2a-c, 2e and 2f

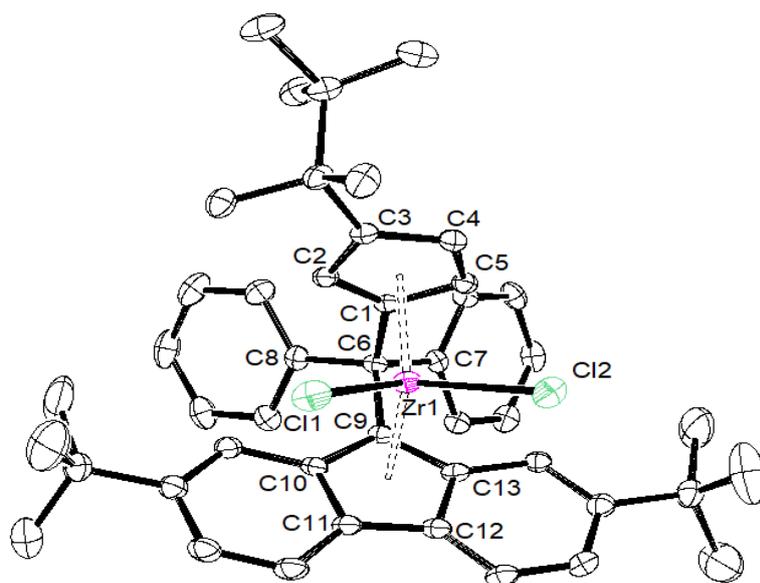
	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2e</b>
Emp. Formula	C <sub>43</sub> H <sub>48</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>57</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>52</sub>
Formula wt (g.mol <sup>-1</sup> )	564.81	606.89	681.97	604.87
Temp (K)	150(2)	150	150(2)	150
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
cryst syst	triclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
space group	P $\bar{1}$	P 2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	a = 11.4951(9)	15.9925(13)	11.9034(14)	14.2534(18) Å
b (Å)	b = 12.4130(10)	10.2789(8) Å	12.7457(17)	9.9731(11) Å
c (Å)	c = 13.1338(10)	22.0123(14) Å	15.433(2)	25.364(3) Å
$\alpha$ (deg)	$\alpha$ = 103.991(3)	90 °	99.243(5)	90 °
$\beta$ (deg)	$\beta$ = 102.779(3)	97.392(3) °	102.407(4)	98.429(5) °
$\gamma$ (deg)	$\gamma$ = 104.644(3)	90 °	107.119(4)	90 °
Volume (Å <sup>3</sup> )	1677.9(2)	3588.4(5) Å <sup>3</sup>	2121.7(5)	3566.5(8)
Z	2	4	2	4
Density (calcd, g.cm <sup>-3</sup> )	1.118	1.123	1.067	1.126
Abs coeff (mm <sup>-1</sup> )	0.063	0.063	0.060	0.063
Crystal size	0.560 x 0.480 x 0.410 mm	0.540 x 0.360 x 0.290	0.600 x 0.590 x 0.450	0.550 x 0.270 x 0.160
no. of rflns collected	38100 /	37617	48327	51126
no. of indpt rflns	7582 [R(int)a = 0.0491]	8120 [R(int)a = 0.0472]	9423 [R(int)a = 0.0828]	8190 [R(int)a = 0.0578]
Max. and min. transmission	0.975, 0.892	0.982, 0.809	0.973, 0.737	0.990, 0.901
No. of data/ restraints/ parameters	7582 / 0 / 397	8120 / 0 / 404	9423 / 3 / 473	8190 / 1 / 438
Final R indices [ $I > 2\sigma$ ]	R1c = 0.0441, wR2d = 0.1051	R1c = 0.0616, wR2d = 0.1481	R1c = 0.0760, wR2d = 0.1930	R1c = 0.0593, wR2d = 0.1324
R indices (all data)	R1c = 0.0608, wR2d = 0.1145	R1c = 0.0786, wR2d = 0.1597	R1c = 0.1132, wR2d = 0.2184	R1c = 0.0743, wR2d = 0.1413
<sup>b</sup> S (Goodness-of-fit)	1.040	1.008	1.064	1.054
Largest diff. peak and hole (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> )	0.295 and -0.217	0.385 and -0.476	0.720 and -0.387	0.280 and -0.384

## Annexes – Chap 3 : Données cristallographiques

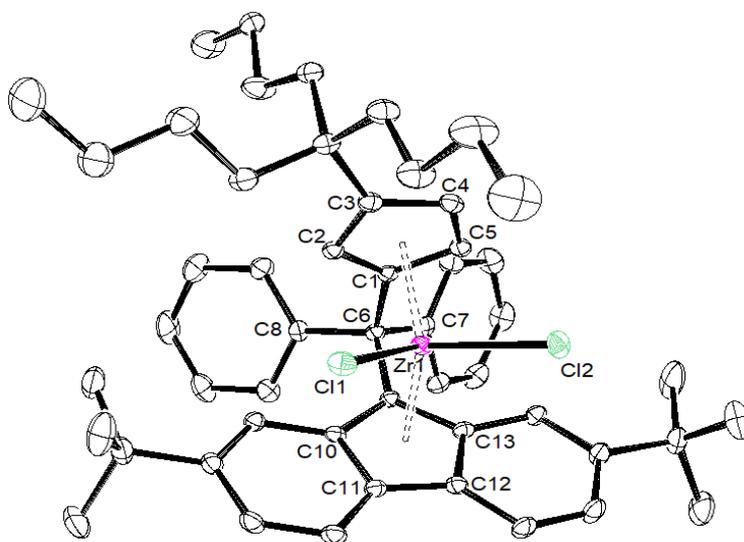
**Tableau S2.** Sommaire des données d'ajustement cristallographique pour les ligands **2g,2j-k**

	<b>2f</b>	<b>2i</b>	<b>2j</b>	<b>2k</b>
Emp. Formula	C <sub>52</sub> H <sub>62</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>50</sub> Si	C <sub>36</sub> H <sub>32</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>30</sub>
Formula wt (g.mol <sup>-1</sup> )	687.01	594.92	464.61	450.59
Temp (K)	150(2)	150(2)	150	150
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
cryst syst	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
space group	P 2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	13.8368(9)	10.4218(11)	12.1627(19)	9.798(3)
b (Å)	13.9699(8)	12.5110(12)	22.247(4)	7.244(2)
c (Å)	22.3164(15)	14.8341(16)	9.9020(14)	34.496(14)
$\alpha$ (deg)	90	103.433(4)	90	90
$\beta$ (deg)	104.210(2)	106.097(4)	102.334(5)	95.352(17)
$\gamma$ (deg)	90	96.180(4)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	4181.7(5)	1776.6(3)	2617.4(7)	2437.9(14)
Z	4	2	4	4
Density (calcd, g.cm <sup>-3</sup> )	1.091	1.112	1.179	1.228
Abs coeff (mm <sup>-1</sup> )	0.061	0.094	0.066	0.069
Crystal size	0.600 x 0.280 x 0.190	0.580 x 0.400 x 0.360	0.580 x 0.340 x 0.300	0.300 x 0.160 x 0.050
no. of rflns collected	59362	40641	25603	17226
no. of indpt rflns	9494 [R(int)a = 0.0728]	8066 [R(int)a = 0.0398]	5939 [R(int)a = 0.0529]	5519 [R(int)a = 0.0875]
Max. and min. transmission	0.988, 0.918	0.967, 0.900	0.980, 0.797	0.997, 0.572
No. of data/ restraints/ parameters	9494 / 0 / 482	8066 / 0 / 402	5939 / 0 / 325	5519 / 0 / 319
Final R indices [I>2 $\sigma$ ]	R1c = 0.0590, wR2d = 0.1342	R1c = 0.0484, wR2d = 0.1398	R1c = 0.1092, wR2d = 0.2483	R1c = 0.0796, wR2d = 0.1816
R indices (all data)	R1c = 0.0845, wR2d = 0.1500	R1c = 0.0586, wR2d = 0.1519	R1c = 0.1293, wR2d = 0.2592	R1c = 0.1320, wR2d = 0.2105
<sup>b</sup> S (Goodness-of-fit)	1.026	0.939	1.109	1.028
Largest diff. peak and hole (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> )	0.354 and -0.517	0.562 and -0.629	0.683 and -0.517	0.330 and -0.389

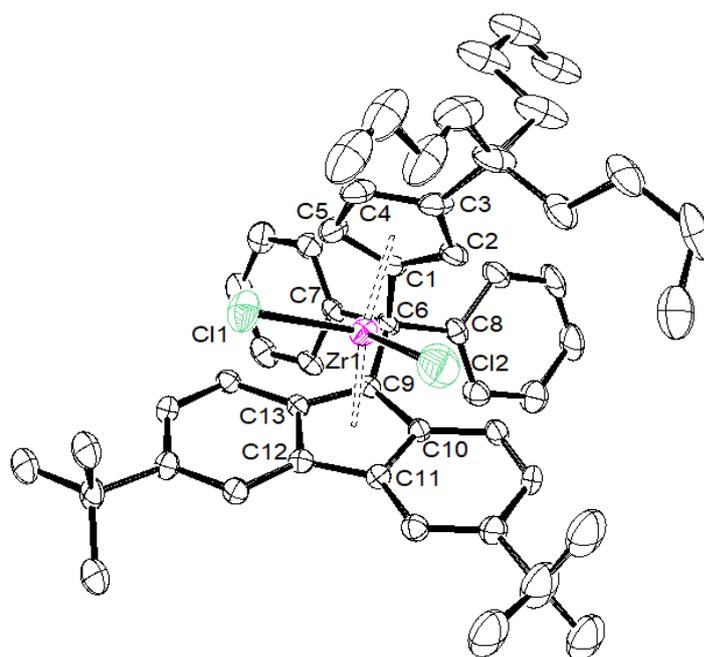
Structures cristallines des complexes:



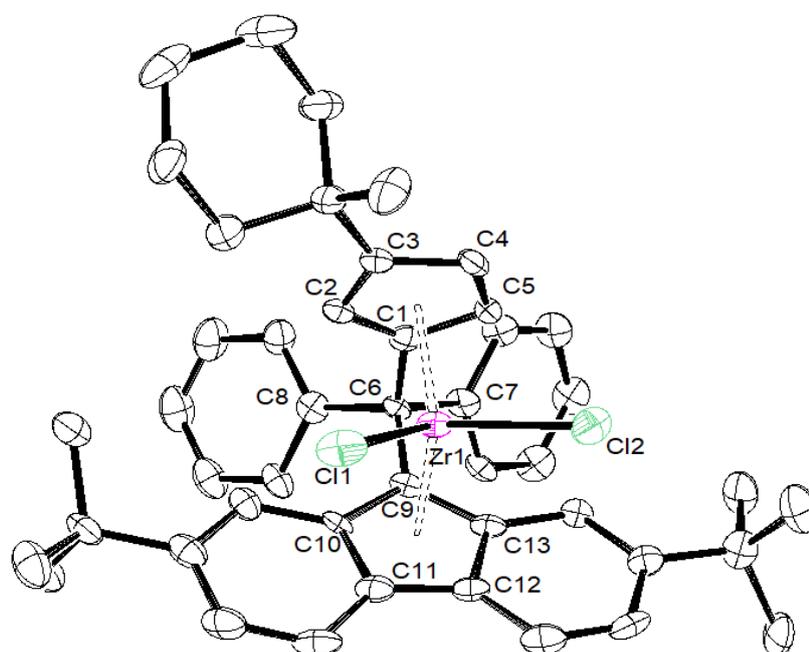
**Figure S100.** Structure cristalline du complexe **3b** (les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté ; les ellipsoïdes sont dessinés pour un niveau de probabilité de 50%).



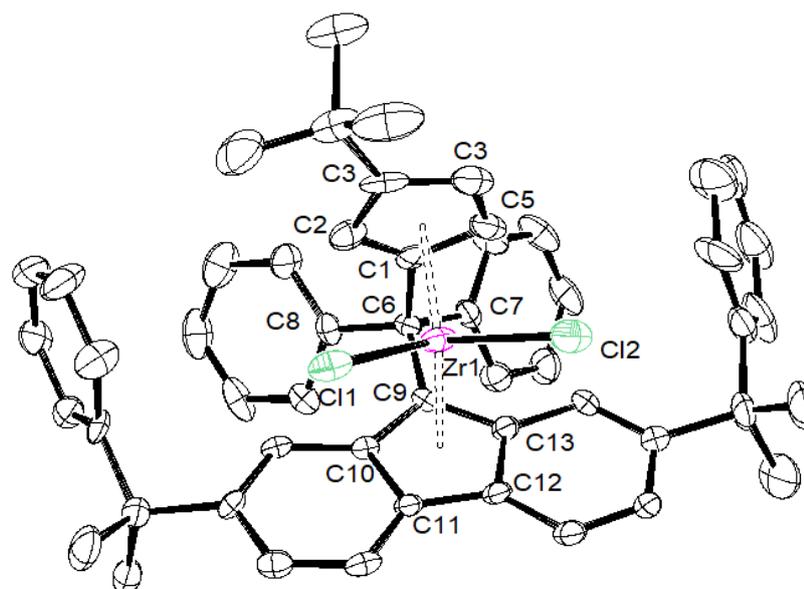
**Figure S101.** Structure cristalline du complexe (**3c. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**) (les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis pour plus de clarté ; les ellipsoïdes sont dessinés pour un niveau de probabilité de 50%).



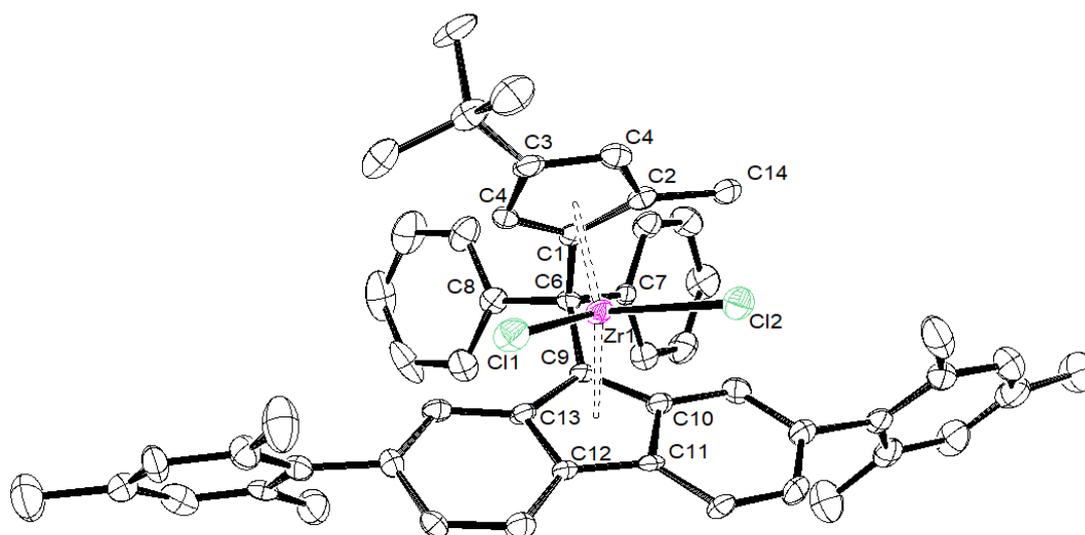
**Figure S102.** Structure cristalline du complexe **3d** (les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté ; les ellipsoïdes sont dessinés pour un niveau de probabilité de 50%).



**Figure S103.** Structure cristalline du complexe **3e** (les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté ; les ellipsoïdes sont dessinés pour un niveau de probabilité de 50%).



**Figure S104.** Structure cristalline du complexe **3g** (les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté ; les ellipsoïdes sont dessinés pour un niveau de probabilité de 50%).



**Figure S105.** Structure cristalline du complexe **(3h. (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)<sub>0.5</sub>)** (les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis pour plus de clarté ; les ellipsoïdes sont dessinés pour un niveau de probabilité de 50%).

**Tableau S3.** Données d'ajustement cristallographique pour les complexes **3b-d**, **3g** et **3h**

	<b>3b</b>	<b>3c.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>3d</b>	<b>3e</b>	<b>3g</b>	<b>3h.(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)<sub>0.5</sub></b>
Emp. Formula	C <sub>46</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> Zr	C <sub>53</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>4</sub> Zr	C <sub>52</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>2</sub> Zr	C <sub>46</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> Zr	C <sub>53</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> Zr	C <sub>57</sub> H <sub>59</sub> Cl <sub>2</sub> Zr
Formula wt (g.mol <sup>-1</sup> )	766.99	936.07	851.15	764.98	849.05	906.16 g/mol
Temp (K)	150(2)	150(2)	150(2)	150	150(2)	150(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
cryst syst	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
space group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	10.3181(7)	11.2674(9)	11.7049(12)	14.403(2)	17.015(2)	15.8497(8)
b (Å)	12.9034(9)	13.9717(12)	14.8848(14)	14.830(2)	13.0978(17)	32.7640(17)
c (Å)	16.0657(13)	17.5036(16)	16.8154(17)	19.387(3)	21.227(2)	20.2613(10)
$\alpha$ (deg)	73.916(3)	90.887(3)	115.290(3)	76.012(5)	90	90
$\beta$ (deg)	88.413(3)	108.682(3)	96.794(4)	74.990(5)	102.993(5)	113.137(2)
$\gamma$ (deg)	78.747(3)	108.336(3)	105.509(4)	75.358(6)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2014.9(3)	2457.0(4)	2459.8(4)	3800.4(10)	4609.6	9675.4(9)
Z	2	2	2	4	4	8
Density (calcd, g.cm <sup>-3</sup> )	1.264	1.265	1.149	1.337	1.223	1.244
Abs coeff (mm <sup>-1</sup> )	0.435	0.475	0.363	0.462	0.388	0.374
Crystal size	0.470 x 0.240 x 0.070	0.560 x 0.440 x 0.150	0.240 x 0.150 x 0.070	0.330 x 0.110 x 0.060	0.570 x 0.420 x 0.180	0.310 x 0.140 x 0.060
no. of rflns collected	48218	58491	54855	17364	40845	98593
no. of indpt rflns	9239 [R(int)a = 0.0530]	11273 [R(int)a = 0.0492]	10967 [R(int)a = 0.0970]	17364 [R(int)a = ?]	10047 [R(int)a = 0.1247]	22060 [R(int)a = 0.1425]
Max. and min. transmission	0.970, 0.834	0.931, 0.747	0.975, 0.867	0.973, 0.773	0.933, 0.680	0.978, 0.739
No. of data/restraints/parameters	9239 / 0 / 453	11273 / 0 / 532	10967 / 0 / 466	17364 / 60 / 923	10047 / 20 / 518	22060 / 12 / 1073
Final R indices [I>2 $\sigma$ ]	R1c = 0.0342 wR2d = 0.0871	R1c = 0.0333 wR2d = 0.0846	R1c = 0.0735 wR2d = 0.1828	R1c = 0.1099 wR2d = 0.2859	R1c = 0.0838 wR2d = 0.1812	R1c = 0.1127 wR2d = 0.2188
R indices (all data)	R1c = 0.0429 wR2d = 0.0931	R1c = 0.0378 wR2d = 0.0888	R1c = 0.1047 wR2d = 0.2033	R1c = 0.1477 wR2d = 0.3111	R1c = 0.1276 wR2d = 0.2041	R1c = 0.1747 wR2d = 0.2436
<sup>b</sup> S (Goodness-of-fit)	1.086	1.095	1.012	1.057	1.023	1.117
Largest diff. peak and hole (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> )	1.170 and -0.725	0.861 and -1.018	1.922 and -1.279	3.946 and -2.014	1.764 and -1.632	1.605 and -1.039

## Données de polymérisation

Tableau S4 Sommaire des données de polymérisation pour les précatalyseurs **3a-i**.

Entrée	Cat	[Zr]	T <sub>Pol</sub> (T <sub>pol max</sub> )	Productivity (kg.mol <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	T <sub>fus</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>cri</sub> <sup>a</sup> (°C)	M <sub>n</sub> <sup>b</sup> (× 10 <sup>3</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sub>b</sub>	[ <i>m</i> ] <sup>4,c</sup>	Insertion	Insertion	Insertion	Term
		(μmol.L <sup>-1</sup> ) ([Al]/[Zr])								1,2- <sup>c</sup> (% mol)	2,1- <sup>c</sup> (% mol)	1,3- <sup>c</sup> (% mol)	nBu <sup>c</sup> (% mol)
1	<b>3a</b>	10.0	60(68)	25 500	135.2	101.7	16.2	2.2	86.1	99.3	< 0.1	0.3	0.3
2		(5 000)	60(67)	35 500	135.8	102.6	11.4	2.1	86.5	99.3	< 0.1	0.3	0.2
3	<b>3b</b>	10.0	60(65)	4 800	141.0	106.3	-	-	88.6	99.2	0.2	0.3	0.3
4		(5 000)	60(65)	5 300	141.1	106.2	15.4	2.1	88.6	99.2	0.2	0.4	0.3
5	<b>3c</b>	10.0	60(63)	29	122.8	101.9	-	-	-	-	-	-	-
6		(5 000)	60(64)	40	134.3	106.0	-	-	-	-	-	-	-
7		60(65)	241	137.1	106.2	-	-	-	-	-	-	-	-
8	<b>3d</b>	10.0	60(64)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9		(5 000)	60(64)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	<b>3e</b>	10.0	60(76)	33 600	132.9	100.3	13.7	2.1	81.6	99.3	< 0.02	0.3	0.04
11		(5 000)	60(76)	34 130	132.8	99.9	13.6	2.1	80.6	99.3	< 0.02	0.3	0.04
12		5.0	60(67)	16 700	139.8	104.5	21.7	2.1	86.2	99.5	<<0.1	0.3	≈ 0.1
13		(5 000)	60(68)	18 000	139.0	103.8	23.9	2.1	85.4	99.4	<<0.1	0.2	0.1
14	<b>3f</b>	10.0	60(66)	13 300	148.4	112.6	17.6	2.3	91.7	99.6	< 0.02	0.1	0.1
15		(5 000)	60(67)	13 000	148.7	114.5	17.4	2.3	91.5	99.6	< 0.02	0.1	0.1
16	<b>3g</b>	10.0	60(66)	12 700	136.1	102.3	21.0	2.3	82.9	99.4	0.1	0.3	<0.1
17		(5 000)	60(67)	13 300	134.9	101.2	19.6	2.3	82.8	99.3	0.1	0.3	0.1
18	<b>3h</b>		60(68)	17 200	-	-	24.9	2.1	54.0	99.7	<0.02	Entre 0.2 et 0.1	<0.02
19		10.0 (5 000)	60(67)	15 300	-	-	24.9	2.1	54.8	99.7	<0.02	Entre 0.2 et 0.1	<0.02
20	<b>3i</b>	10.0 (5 000)	60(64)	1870	131.7	119.8	13.4	2.2	31.9	99.6	< 0.02	< 0.01	< 0.02

<sup>a</sup> déterminé par DSC ; <sup>b</sup> déterminé par CPG/CES, <sup>c</sup> déterminé par RMN <sup>13</sup>C

## Annexes – Chapitre 3 : Données de polymérisation

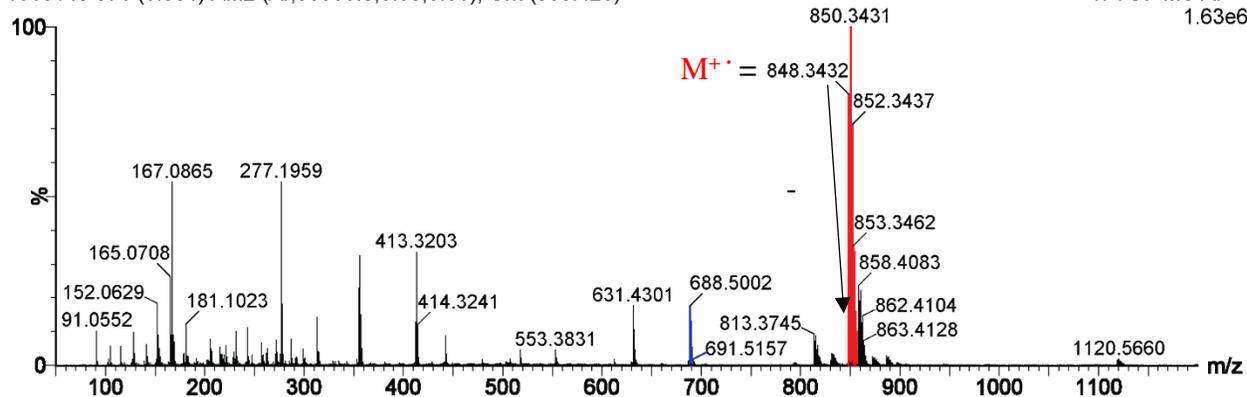
**Tableau S5.** Sommaire des données de polymérisation pour les précatalyseurs synthétisés auparavant au laboratoire

Entrée	Cat	[Zr] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) ([Al]/[Zr])	T <sub>Pol</sub> (T <sub>pol</sub> max)	Productivity ( $\text{kg.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )	T <sub>fus</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>cris</sub> <sup>a</sup> (°C)	$\overline{M}_n$ <sup>b</sup> ( $\times 10^3$ )	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ <sup>b</sup>	[ $\eta$ ] <sup>d</sup> <sup>c</sup> (%)	Insertion 1,2- <sup>c</sup> (% mol)	Insertion 2,1- <sup>c</sup> (% mol)	Insertion 1,3- <sup>c</sup> (% mol)	Term <i>n</i> Bu <sup>c</sup> (% mol)
1	<b>{SBI}-1</b>	2.0 (25 000)	60(76)	27 900	145.0	109.5	38.2	2.3	83.4	99.2	0.45	0.05	Entre 0.04 et 0.1
2	<b>{SBI}-2</b>	2.0 (25 000)	60(88)	62 700	148.1	112.6	17.2	2.7	93.6	98,6	0.26	0.5	0.05
3	<b>{Cp/Flu}-1</b>	10.0 (5 000)	60(64)	1 100	147.3	112.7	46.6	2.6	90.5	-	< 0.02	<0.01	< 0.02
4	<b>{Cp/Flu}-2</b>	10.0 (5 000)	60(64)	9 730	147.3	109.1	62.9	2.3	89.5	99.8	< 0.02	Entre 0.1 et 0.01	< 0.02
5	<b>{Cp/Flu}-3</b>	5.0 (10 000)	60(68)	50 700	131.1	93.6	50.8	2.5	82.1	99.8	< 0.02	0.1	0.1
6	<b>I</b>	10.0 (5 000)	60(64)	15 470	147.5	-	56.3	2.3	88.1	99.77	< 0.02	Entre 0.1 et 0.02	< 0.02
7	<b>II</b>	10.0 (5 000)	60(64)	1 550	131.2	-	30.1	3.1	80.7	99.6	< 0.02	0.09	0.2
8	<b>III</b>	20.0 (5 000)	60(64)	2 000	91.5	56.6	9.6	2	53.8	99.48	< 0.02	< 0.01	< 0.02
9	<b>IV</b>	10.0 (5 000)	60(78)	29 600	148.8	111.9	40.2	2.3	90.7	99.77	< 0.02	0.02	< 0.02
10	<b>V</b>	10.0 (5 000)	60(71)	26 260	147.8	109.6	38.2	2.3	90.8	99.72	< 0.02	0.02	< 0.02

<sup>a</sup> déterminé par DSC ; <sup>b</sup> déterminé par CPG/CES, <sup>c</sup> déterminé par RMN <sup>13</sup>C

**iASAP XDE 202 SC40V Toluene V+ IMS**

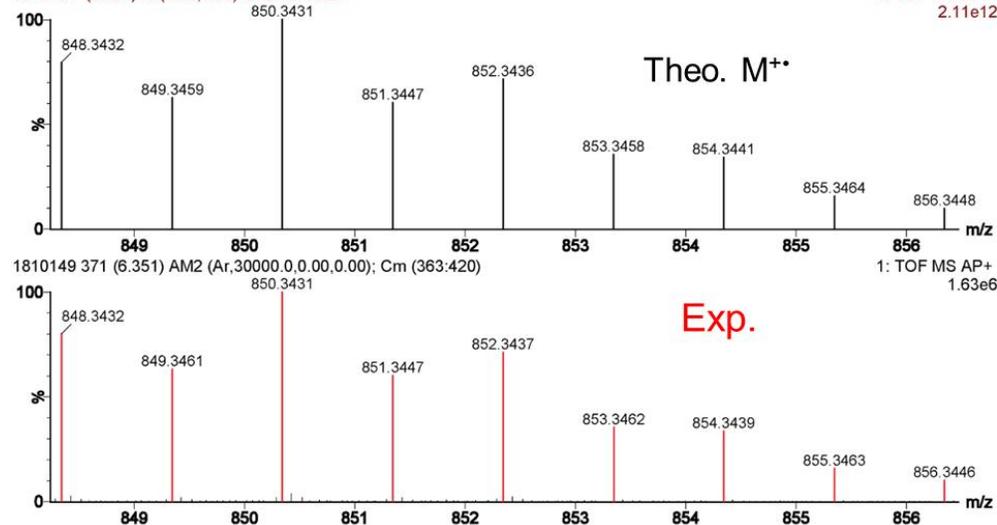
1810149 371 (6.351) AM2 (Ar,30000.0,0.00,0.00); Cm (363:420)

 1: TOF MS AP+  
1.63e6


(a)

**iASAP XDE 202 SC50V Toluene V+ IMS**

 1810151 (0.034) Is (1.00,1.00) C<sub>52</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>2</sub>Zr

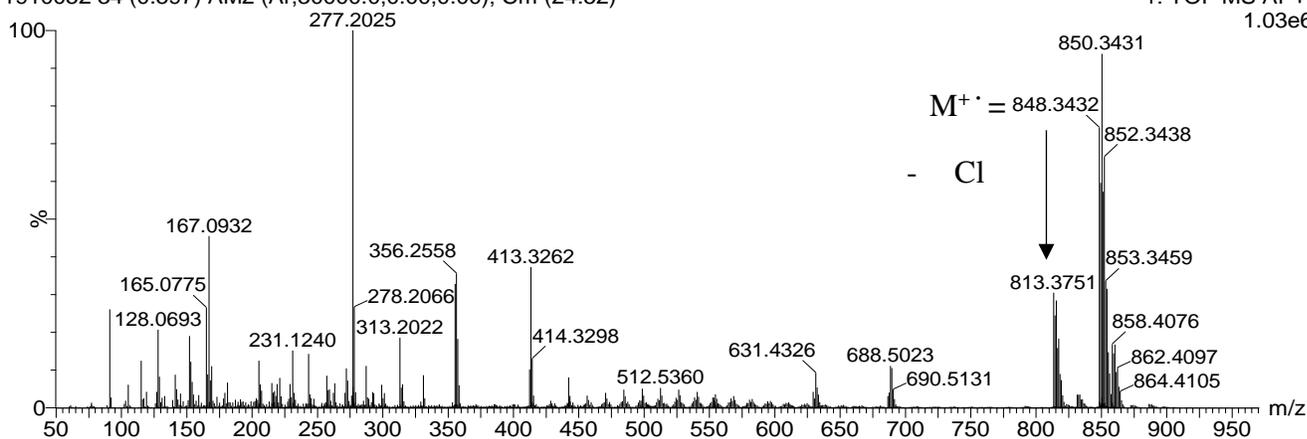
 1: TOF MS AP+  
2.11e12


(b)

**Figure S106.** (a) Spectre de masse (iASAP, toluène, 40 eV) du complexe **3d** pur ; (b) agrandissement du massif isotopique de l'ion moléculaire ( $M^{+\bullet}$ ) du complexe

**XDE 202 W+ SC40V**

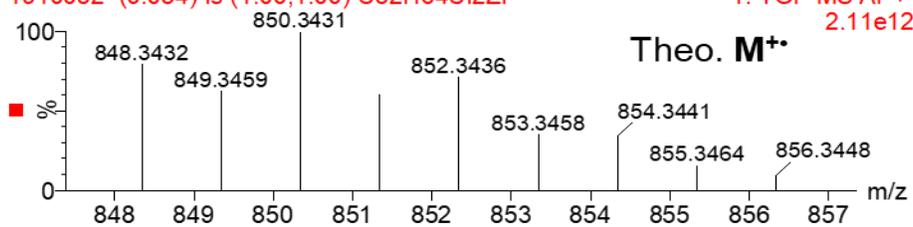
1910052 34 (0.597) AM2 (Ar,30000.0,0.00,0.00); Cm (24:52)

 1: TOF MS AP+  
1.03e6


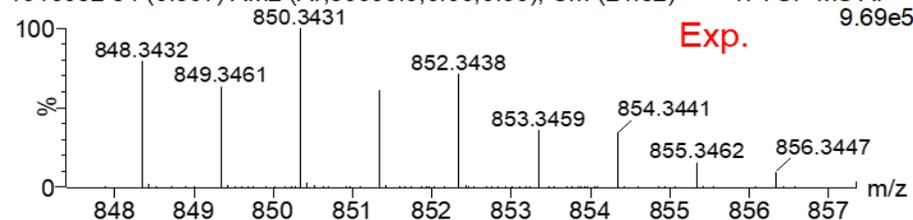
(a)

**XDE 202 W+ SC40V**

1910052 (0.034) Is (1.00,1.00) C52H64Cl2Zr

 1: TOF MS AP+  
2.11e12


1910052 34 (0.597) AM2 (Ar,30000.0,0.00,0.00); Cm (24:52)

 1: TOF MS AP+  
9.69e5


(b)

**Figure S107.** (a) Spectre de masse (iASAP, toluène, 40eV) du mélange du métallocène **3d** et de l'espèce inconnue ; (b) agrandissement du massif isotopique de l'ion moléculaire ( $M^+$ ) du complexe et comparaison avec la distribution théorique)





**Titre :** Synthèses et études cinétiques de précatalyseurs zirconocènes utilisés pour la polymérisation isosélective des  $\alpha$ -oléfines

**Mots clés :** Cinétique chimique, Sites actifs, Catalyse, Polymères, Polyoléfines, Composés organométalliques, Métallocènes, Zirconium

**Résumé :** Les travaux de recherches décrits dans ce manuscrit s'intéressent à la différence de productivité entre deux familles de précatalyseurs utilisés pour la polymérisation homogène du propylène. Ces précatalyseurs sont des métallocènes du groupe IV : les complexes silylènes bis(indényle)s ou complexes {SBI} et les complexes Cyclopentadiényle/Fluorényles ou {Cp/Flu}. Pour être actifs, ces précatalyseurs ont besoin d'un co-catalyseur : le MAO.

À l'aide d'étude cinétique, les résultats de la première partie de ces recherches ont révélé que les complexes {SBI} ne disposent pas d'un plus grand nombre de sites actifs, pouvant expliquer leur meilleure productivité. Au contraire, les complexes {Cp/Flu} sont intrinsèquement plus actifs, mais semblent également plus sensibles à la formation de composés dormants avec le triméthylaluminium provenant du cocatalyseur.

La deuxième partie s'intéresse à la désactivation des systèmes {Cp/Flu} par la suite d'erreurs d'insertions du monomère lors de la propagation. Les investigations n'ont pas permis de montrer une tendance claire entre erreurs et productivité, mais permettent tout de même d'identifier l'influence de certains groupements sur l'activité catalytique.

**Title:** Syntheses and kinetic studies of zirconocenes precatalysts used in isoselective polymerization of propylene

**Keywords:** Chemical kinetics, Active sites, Catalysis, Polymers, "Polyolefins, Organometallic compounds Metalloenes, zirconium

**Abstract:** The research work presented in this manuscript aims at understanding the different productivity behavior of two families of group IV precatalysts used in homogeneous polymerization of propylene. These two families include silylene bis(indenyle)s or {SBI} complexes and cyclopentadienyl/fluorenyl or {Cp/Flu} complexes. In order to be active, these metallocenes need a cocatalyst: the MAO.

Thanks to kinetic studies, this work reveals that the better productivity of {SBI} complexes is not due to a better activation efficiency. In striking contrast, {Cp/Flu} precatalysts are intrinsically more active but also seem more prone to the formation of dormant adduct with trimethylaluminium issued from the cocatalyst.

The second part of this work deals with the possibility of deactivation of {Cp/Flu} precatalysts as result of propagation errors. Although this work highlighted the influence of several structural modifications on the catalytic behavior of {Cp/Flu} complexes, no clear trend was observed between the number of propagation errors and productivity.