



HAL
open science

Étude de la synthèse de complexes phénoxy-imine d'yttrium et application à la catalyse de polymérisation de l'éthylène et des diènes conjugués

Alexis Oswald

► **To cite this version:**

Alexis Oswald. Étude de la synthèse de complexes phénoxy-imine d'yttrium et application à la catalyse de polymérisation de l'éthylène et des diènes conjugués. Catalyse. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1062 . tel-03766335

HAL Id: tel-03766335

<https://theses.hal.science/tel-03766335>

Submitted on 1 Sep 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.



N°d'ordre NNT : 2020LYSE1062.

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale ED 206
Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat :
Catalyse de polymérisation

Soutenue publiquement le 23/06/2020, par :
Alexis OSWALD

Etude de la synthèse de complexes phénoxy-imine d'yttrium et application à la catalyse de polymérisation de l'éthylène et des diènes conjugués

Devant le jury composé de :

Bonnet, Fanny

Chargée de Recherche, CNRS, Université de Lille

Peruch, Frédéric

Directeur de Recherche, CNRS, Université de Bordeaux

Giroir-Fendler, Anne

Professeur des Universités, Université Lyon 1

Boisson, Christophe

Directeur de Recherche, CNRS, Université Lyon 1

Olivier-Bourbigou, Hélène

Directrice R&D, IFPEN

Vaultier, Florent

Ingénieur de Recherche, Michelin

Rapporteure

Rapporteur

Examinatrice

Directeur de thèse

Invitée

Invité

Co-directeur de thèse

Taoufik, Mostafa

Ingénieur de Recherche, CNRS, Université Lyon 1

Université Claude Bernard – LYON 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche des Services	M. Jean-François MORNEX Directeur Général M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Sommaire

Sommaire	1
Abréviations.....	5
Liste des différents complexes identifiés.....	7
Introduction générale.....	11
Etude Bibliographique : Complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués.....	19
Introduction.....	20
Préparations et propriétés catalytiques des précurseurs de type L^nMR_3	22
Complexes homoleptiques perhydrocarbyl-silyl de terres rares.....	22
Complexes homoleptiques tri-benzyle de terres rares.....	28
Complexes homoleptiques tri-allyle de terres rares.....	30
Autres complexes homoleptiques de terres rares.....	31
Utilisation de complexes homoleptique de terres rares.....	31
Préparation et propriétés catalytiques des complexes hémi-métallocène de terres rares de type $(L^nX)MR_2$	33
Catalyseurs de type mono-cyclopentadiényle.....	33
Catalyseurs de type Fluorényle et Indényle	41
Catalyseurs de type cyclopentadiényle fusionnés avec un hétérocycle	48
Préparation et propriétés catalytiques des complexes post-métallocène de terres rares de type L^nMR_2	51
Catalyseurs de type amidinate	51
Catalyseurs de type iminophosphonamide.....	57
Catalyseurs de type amidopyridines	60
Catalyseurs de type Indole et pyrrole	64
Catalyseur de type amidure et diketimine	69
Catalyseur de type L^2X	71
Catalyseur de type L^3X	74
Complexes hétéroleptiques de terres rares portant des ligands phénoxy-imine de type $(L^nX)MR_n$	77
Précurseurs tri-amidures pour la synthèse de complexes phénoxy-imine de terres rares	78
Précurseurs tri-silylméthyle pour la synthèse de complexes phénoxy-imine de terres rares	81
Précurseurs chlorures ou tri-Cp pour la synthèse de complexes phénoxy-imine de terres rares.....	84
Conclusion sur la synthèse des complexes mono-FI de terres rares	86

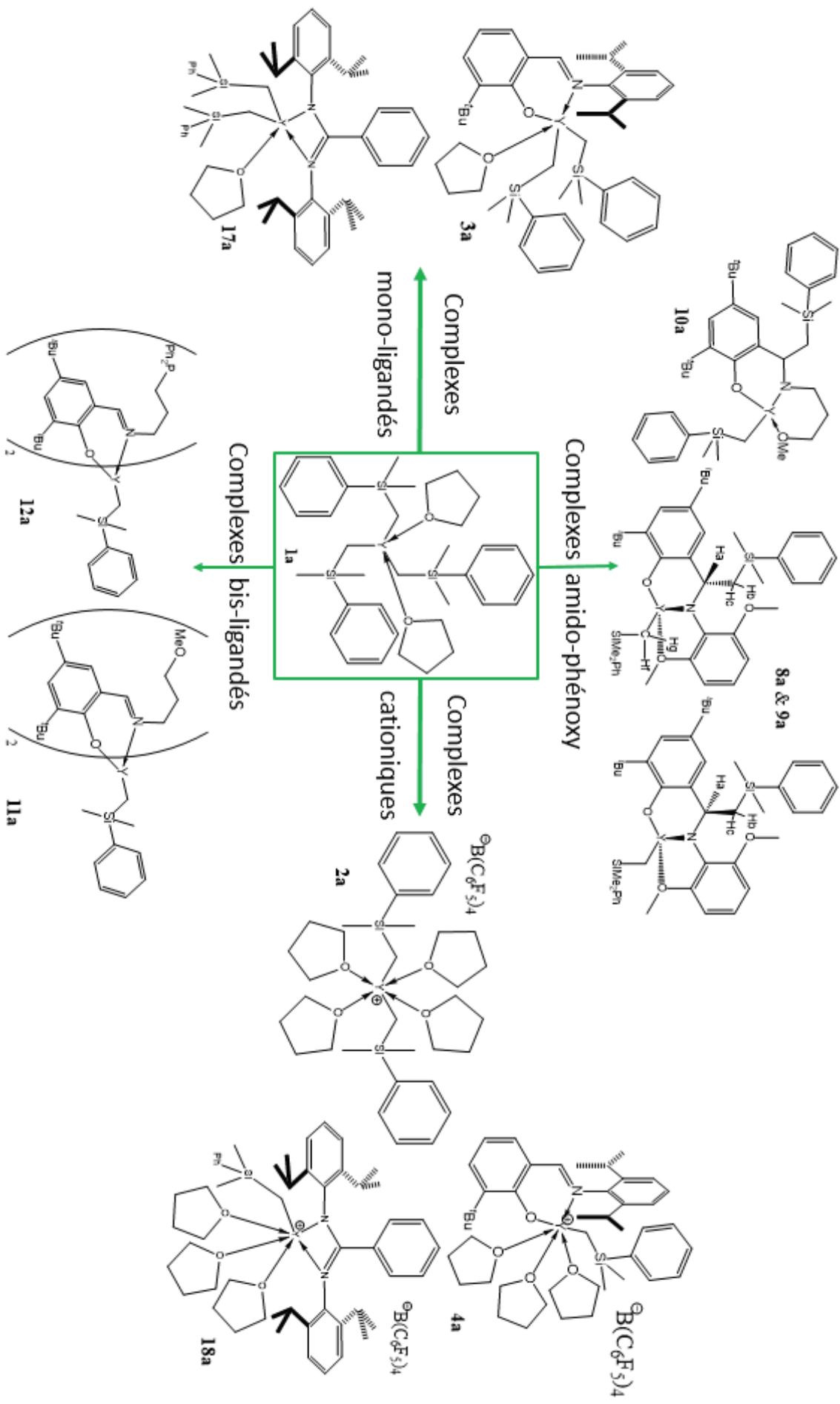
Conclusion.....	87
Bilan des différentes parties	87
Notre stratégie.....	91
Références bibliographique	93
Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène.....	109
Introduction.....	110
Synthèses et caractérisations des complexes neutres 1a-c	114
Synthèse et caractérisations du complexe homoleptique d'yttrium, 1a , $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3 \cdot THF_2$	114
Synthèse du complexe homoleptique d'yttrium, 1b , $[Y(\eta^3-C_3H_5(SiMe_3)_2)_3]$	118
Synthèse du complexe homoleptique d'yttrium, 1c , $Y(CH_2C_6H_4-o-NMe_2)_3$	119
Synthèses et caractérisations des complexes cationiques 2a-c	121
Synthèses du complexe cationique homoleptique 2a	123
Synthèses du complexe cationique homoleptique 2b	125
Synthèses des complexes cationiques homoleptiques 2c	127
Analyse des effets de structure et de solvant sur le déplacement chimique de l'yttrium	129
Polymérisations.....	130
Polymérisations de l'isoprène.....	130
Polymérisations de l'éthylène.....	133
Conclusion.....	136
Partie expérimentale	138
Références.....	158
Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur.....	163
Introduction.....	164
Synthèses des ligands HL^{1-5}	167
Synthèses de complexes mono-phénoxy-imine cationiques à partir de précurseurs cationiques .	168
Modélisation du déplacement de ligands des différents précurseurs d'yttrium	176
Formation, caractérisation et stabilité du complexe $[L^1Y(CH_2SiMe_2Ph)(THF)_3][B(C_6F_5)_4]$	179
Réactivité de HL^1 avec différents précurseurs homoleptiques	185
Réactivité des précurseurs $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ et de $Y[1,3-(SiMe_3)_2C_3H_3]_3$ avec différents ligands FI tridentes	194
Conclusion	211
Partie expérimentale	213
Références	253

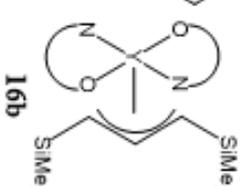
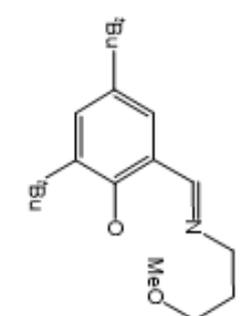
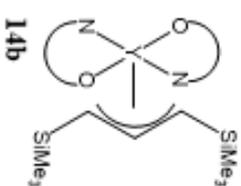
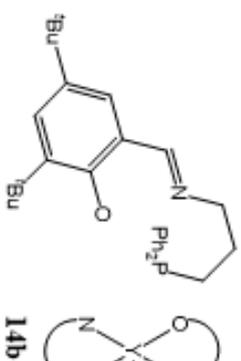
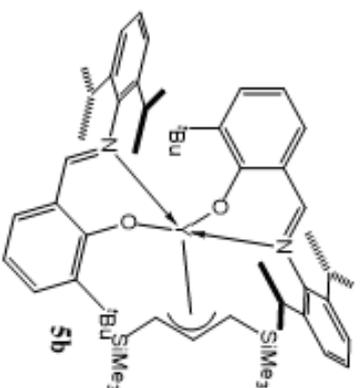
Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène	255
Introduction.....	256
Polymérisation de l'isoprène à partir du complexe 4a $[L^1Y(CH_2SiMe_2Ph)(THF)_3][B(C_6F_5)_4]$	258
Rôle de l'alkylaluminium en polymérisation de l'isoprène.....	258
Effet de la température de polymérisation et étude cinétique.....	264
Application à la polymérisation du butadiène.....	265
Polymérisation de l'isoprène par formation <i>in situ</i> du catalyseur à partir du complexe neutre 3a	267
Comparaison de différents procédés (cationisation <i>in situ</i> et système one pot de 3a).....	267
Étude de l'ordre d'ajout des réactifs.....	268
Étude de complexes bis-phénoxy-imine d'yttrium (14b) en polymérisation d'isoprène.....	269
Préparation d'un complexe amidinate cationique d'yttrium et son application en polymérisation de l'isoprène.....	271
Synthèses de nouveaux complexes cationiques amidinate d'yttrium 18a	272
Polymérisation de l'isoprène.....	275
Polymérisation de l'éthylène avec les catalyseurs amidinate et phénoxy-imine d'yttrium.....	277
Utilisation de complexes neutres (7c).....	277
Utilisation des catalyseurs cationiques.....	277
Conclusion.....	281
Partie expérimentale.....	282
Référence.....	294
Conclusion générale	297
Annexe	305
Résumé	310

Abréviations

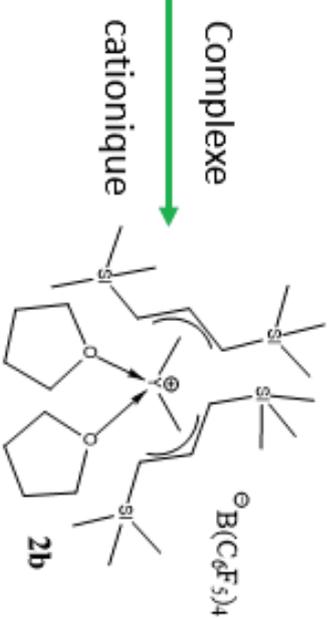
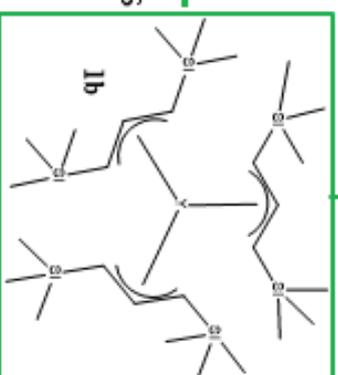
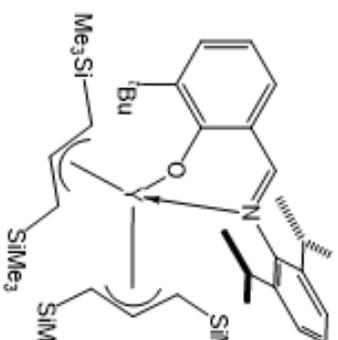
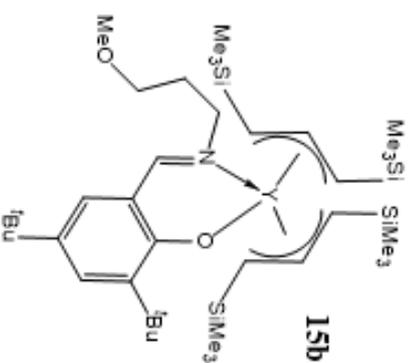
BD : Butadiène	PI : PolyIsoprène
BHT : 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol	PP : PolyPropylène
DFT : Density Functional Theory	PS : PolyStyrène
Cp : Cyclopentadiényle	PUR : PolyURéthane
Cp* : Pentaméthylcyclopentadiényle	PVC : PolyVinylChloride
Cy : Cyclohexane	Py : Pyridine
Đ : Dispersité	Py-F ₅ : Perfluoropyridine
FI : Phénoxy-Imine	RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
HMBC : Heteronuclear Multiple Bond Connectivity	St : Styrène
HDPE : High Density PolyEthylene	Tf : Température de Fusion
LDPE : Low Density PolyEthylene	Tg : Température de transition vitreuse
INEPT : Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer	TEA : TriEthylAluminium
IP : Isoprène	THF : TétraHydroFurane
Flu : Fluorényle	TiBA : Tri- <i>iso</i> -ButylAluminium
MAO : MéthylAluminOxane	TIBAO : Tri- <i>iso</i> -ButylAluminium Oxyde
M _n : Masse moléculaire moyenne en nombre	TMA : TriMéthylAluminium
M _w : Masse moléculaire moyenne en poids	TMS : Tétraméthylsilane
PB : PolyButadiène	TOA : Trioctylaluminium
PE : PolyEthylène	TOAO : Trioctylaluminium oxyde
PET : PolyEthylene Téréphthalate	

Liste des différents complexes
identifiés





Complexes bis-ligandés



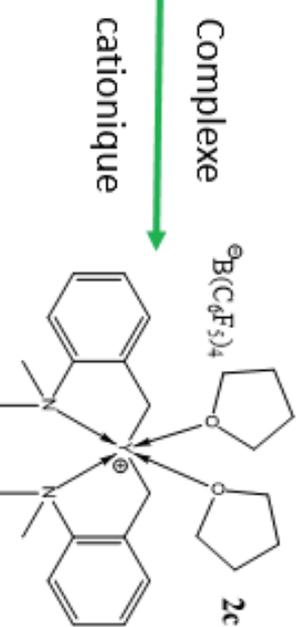
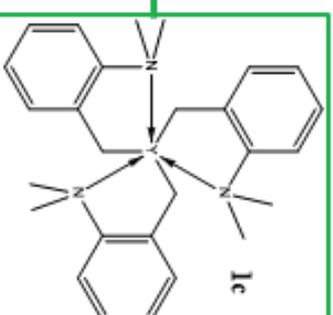
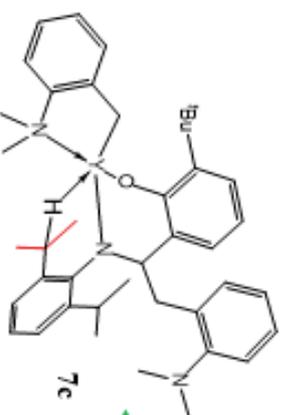
mono-ligandés

Complexe

cationique

Complexe

amido-phénoxy



Introduction générale

Les polymères de synthèse se retrouvent dans tous les domaines de notre vie : des pare-chocs de voitures à l'aérospatiale en passant par les fibres optiques. La production des polymères synthétiques n'a cessé de croître, par exemple la production de plastique dans le monde est passée d'une quantité négligeable au début des années 50 à plus de 400 millions de tonnes en 2015 (figure 1). Parmi la grande diversité des polymères synthétiques, nous allons nous intéresser au polyéthylène, polybutadiène et polyisoprène. Le polyisoprène peut être préparé de façon synthétique ou être d'origine naturelle. Le polyisoprène naturel est issu du latex de l'hévéa (caoutchouc naturel). Une fois purifié, ce polymère rentre comme le polybutadiène dans la composition des pneumatiques. Nous étudierons plus spécifiquement la polymérisation de l'isoprène même si c'est le polybutadiène de synthèse qui est utilisé dans les applications pneumatiques. En effet, l'isoprène est un monomère très proche du butadiène qui a l'avantage d'être sous forme liquide à température ambiante (à l'inverse du butadiène qui est gazeux). Il est donc plus facilement utilisable.

a) Polymérisation de l'éthylène

Sur les 400 millions de tonnes de plastiques produits durant l'année 2015 (figure 1), 36 % sont du polyéthylène (High Density PolyEthylene (HDPE), Linear Low Density PolyEthylene (LLDPE), Low Density PolyEthylene (LDPE)). C'est le plastique le plus produit au monde.¹ Il trouve des applications dans la vie de tous les jours : emballage alimentaire, sacs réutilisables, jouets, bouteilles (lait ou shampoing). Ces polymères sont produits par deux voies de synthèse : radicalaire (LDPE) ou catalytique (LLDPE et HDPE).

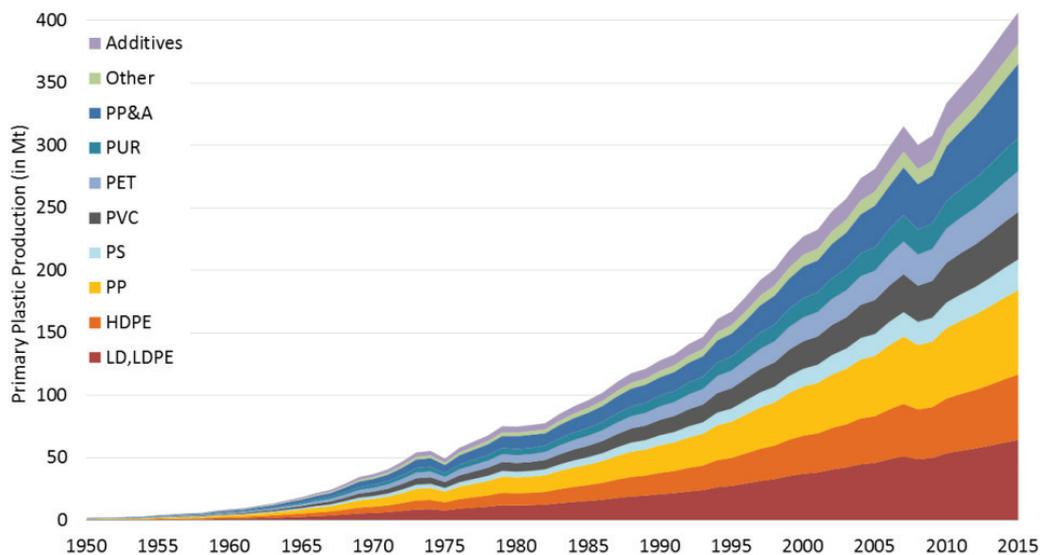


Figure 1 : Production globale des plastiques primaires entre 1950 et 2015 répartie en fonction du type de polymère.¹

Les catalyseurs de polymérisation Ziegler-Natta ont été découverts dans les années 50. Cette découverte a permis la polymérisation de l'éthylène à basse pression et à basse température. Depuis, les chercheurs sont en recherches constantes d'innovations dans la synthèse de nouveaux catalyseurs (à base des métaux du groupe IV). Ils espèrent ainsi obtenir des catalyseurs plus actifs,

plus faciles à produire, mais aussi des polymères avec de nouvelles propriétés. En presque 70 ans, de nombreux catalyseurs Ziegler-Natta ont été isolés, ils sont divisés en deux familles qui sont les catalyseurs hétérogènes (ex : TiCl_4 supporté sur MgCl_2) et les catalyseurs moléculaires (schéma 1). Les catalyseurs moléculaires peuvent être utilisés dans les procédés en solution, mais aussi être supportés pour être mis en œuvre dans les procédés en suspension et en phase gaz.

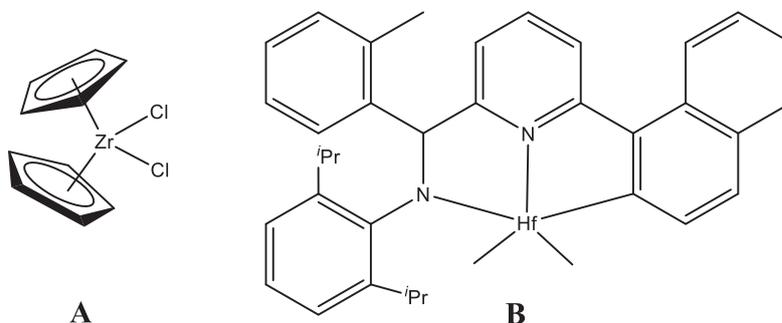


Schéma 1 : Exemple de composés métallocènes et post-métallocènes utilisés comme précatalyseurs en polymérisation des oléfines

b) Polymérisations des diènes conjugués

L'industrie du caoutchouc synthétique se montre très importante. En effet, on estime les revenus globaux d'ici 2020 à environ 56 milliards de dollars. En 2012, le polymère le plus produit a été le SBR (Styrene Butadiene Rubber) avec 5,4 millions de tonnes, suivi par le BR (Butadiene Rubber). Le caoutchouc polybutadiène est très majoritairement utilisé pour la conception des pneus (70%) et aussi en tant qu'additif (25%) pour augmenter la résistance des plastiques [ex ABS (Acrylonitrile butadiène styrène)].²

Déjà 110 ans se sont écoulés depuis la première polymérisation du butadiène (1909) et la recherche dans ce domaine n'a fait que s'accroître. Le polybutadiène a d'abord été formé en chauffant le monomère. Désormais, il existe quatre voies de synthèse du polybutadiène : Radicalaire / Anionique / Cationique / Catalyse Ziegler-Natta.

Suite aux découvertes du groupe de Ziegler sur la polymérisation de l'éthylène à basse pression, Horne et al. réussissent en 1954, à synthétiser du polyisoprène 1,4-*cis* et 1,4-*trans* avec un système $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$.³ Le polyisoprène 1,4-*cis* de synthèse présente des propriétés proches au polyisoprène que l'on trouve dans la nature (le caoutchouc naturel). Très rapidement, le cobalt et le nickel ont été utilisés comme métaux pour catalyser la polymérisation du butadiène. Ce n'est que dans les années 80 que le néodyme a été utilisé à des fins commerciales pour polymériser le butadiène. Les complexes de type Ziegler-Natta utilisés pour la synthèse de polybutadiène 1,4-*cis*, sont divisés selon le métal utilisé (tableau 1).⁴

Tableau 1 : Résumé des différents métaux utilisés en catalyse pour la polymérisation du butadiène ⁴

Métal	Caractéristique du polymère	Avantage	Inconvénient	Exemple de système actif
Titane	Faible taux de ramification, dispersité faible, faible taux 1,4- <i>cis</i> (90-95%)	bonne propriété de traction, bonne résistance à l'usure	mise en œuvre difficile	TiCl ₄ /TiBA/I ₂ (1:8:1,5)
Cobalt	haut taux 1,4- <i>cis</i> (95-98%)	mise en œuvre facile	Concentration élevée de cobalt (10 mmol _{Co} pour 100 g _{monomère})	Co(O ₂ CR) ₂ /H ₂ O /AlEt ₂ Cl (1:10:200)
Nickel	haut taux 1,4- <i>cis</i> (95-98%), faible taux de ramification, dispersité élevée	mise en œuvre facile, Concentration faible de nickel (0,1 mmol _{Ni} pour 100 g _{monomère})	Compétition transfert de chaîne et propagation	Ni(O ₂ CR) ₂ /BF ₃ .OEt ₂ /HAl(<i>i</i> Bu) ₂ (1:7,5:8))
Néodyme	haut taux 1,4- <i>cis</i> (>98%), faible taux de ramification, dispersité faible	bonne résistance à l'usure et aux frottements, système efficace dans les hydrocarbures	mise en œuvre difficile	Nd(O ₂ CR) ₂ /Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /HAl(<i>i</i> Bu) ₂ (1:1:8)

c) Objectifs de la thèse

Comme nous venons de le voir, les polymérisations de diènes-1,3 et de l'éthylène peuvent se faire par différentes chimies de synthèse. Nous allons ici nous concentrer sur la voie catalytique qui permet un bon contrôle de la microstructure des polymères. Le but de cette thèse est de développer des catalyseurs actifs à la fois pour la polymérisation de l'éthylène et de diènes-1,3.

La famille de métaux que nous avons choisie d'étudier sont les terres rares. Comme nous l'avons vu ci-dessus, ces métaux, notamment le néodyme, sont utilisés dans l'industrie pour la production de polybutadiène 1,4-*cis*. Nous avons choisi comme type de catalyseurs, des complexes de type post-métallocènes. Cette classe de catalyseurs s'est beaucoup développée suite aux performances exceptionnelles des catalyseurs bis-phénoxy-imine du groupe 4 en polymérisation de l'éthylène.⁵ Le groupe Fujita a montré que ces catalyseurs avaient des activités supérieures aux complexes métallocènes.⁶⁻⁸ Ce même groupe a réussi à synthétiser un catalyseur mono-phénoxy-imine de titane permettant l'oligomérisation sélective de l'éthylène en hexène-1.⁹ Cette utilisation des ligands phénoxy-imine ne s'est pas limitée aux métaux du groupe 4, le nickel a été, par exemple, utilisé pour l'oligomérisation de l'éthylène.^{10,11} Cependant, les complexes phénoxy-imine de terres rares sont peu

développés. Nous avons décidé d'explorer cette famille de complexes afin d'évaluer leur potentiel en catalyse de polymérisation.

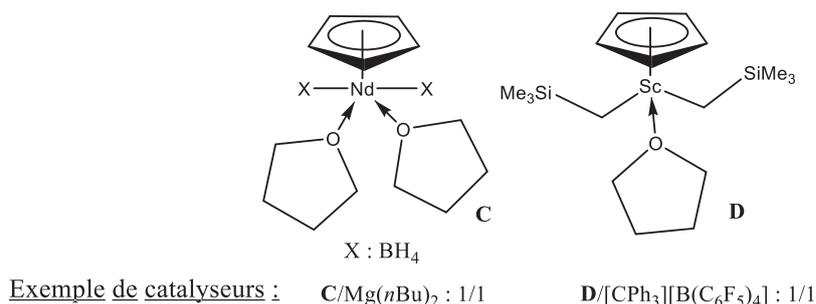


Schéma 2 : Exemple de catalyseurs monocyclopentadiényle neutres et cationiques

Les catalyseurs homogènes de terres rares peuvent être actifs soit sous forme neutre soit sous forme cationique pour la polymérisation de diènes-1,3 ou de l'éthylène. Le schéma 2 compare deux catalyseurs mono-cyclopentadiényle actifs sur la forme neutre (**C**/Mg(*n*Bu)₂)¹² ou cationique (**D**/[CPh₃][B(C₆F₅)₄]) en polymérisation de l'isoprène.¹³ A ma connaissance, très peu de complexes neutres de terres rares (hors complexes mono-cyclopentadiényle ou bis-cyclopentadiényle de terres rares) sont actifs en polymérisation de diènes-1,3. La grande majorité de ces catalyseurs sont des tris-allyle de terre rare.^{14,15} C'est pour cela que nous avons choisi d'écarter la formation de catalyseurs neutres et de nous concentrer sur la préparation de catalyseurs cationiques. Ces complexes cationiques sont généralement formés à partir d'un précurseur organométallique et des activateurs [CPh₃][B(C₆F₅)₄] ou [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] pour respectivement l'abstraction ou la protonation d'un groupement alkyle. Si l'on s'intéresse aux composés phénoxy-imine de terres rares, cela implique la formation d'un précatalyseur mono-phénoxy-imine (FI) de terre rare de type (FI)MR₂ (Schéma 3).

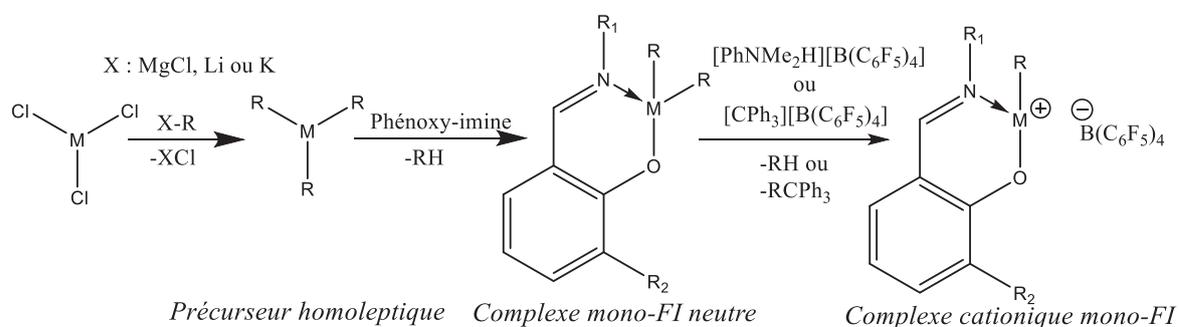


Schéma 3 : Synthèses de complexes mono-phénoxy-imine cationiques de terres rares par la voie organométallique

Nous allons donc au cours de cette thèse essayer de former de nouveaux complexes mono-phénoxy-imine cationiques de terres rares pour la polymérisation de l'éthylène et de diènes-1,3. Il existe différentes voies d'accès permettant de former des complexes mono-phénoxy-imine de terres rares. Nous avons choisi la voie organométallique car celle-ci permet d'éviter la présence de sel dans le produit. Cette voie est la plus utilisée pour la préparation de complexes organométalliques de terres rares à partir de précurseurs allyles, aryles, benzyles ou alkyles.¹⁶ On note que très peu d'exemples de complexes mono-FI ont été synthétisés par cette voie.¹⁷⁻¹⁹

Parmi les terres rares, nous avons décidé de nous focaliser sur l'yttrium. Ce métal n'est pas paramagnétique comme le néodyme. De plus, les meilleures activités en polymérisation de l'éthylène sont obtenues par des complexes de terres rares à base d'yttrium.

Pour finir sur le choix des monomères diènes-1,3, nous nous sommes concentrés sur l'isoprène. En effet, même si industriellement le PI est issu du caoutchouc naturel, ce monomère a une réactivité très proche du butadiène et présente l'avantage d'être sous forme liquide à température ambiante.

d) Le plan de thèse

Les travaux de recherches ont été divisés en 4 chapitres.

I Etude Bibliographique : Complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

Le travail bibliographique a consisté en l'étude de la synthèse de différents complexes homoleptiques de terres rares et de leur utilisation pour la polymérisation de diènes-1,3 et/ou de l'éthylène ou comme précurseurs de complexes mono-ligandés de terres rares. La mise en œuvre de ces complexes organométalliques en catalyse de polymérisation est également détaillée. Pour finir, un état de l'art est réalisé sur la synthèse des complexes phénoxy-imine de terres-rares.

II Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse de nouveaux complexes homoleptiques cationiques d'yttrium et à leur utilisation pour la polymérisation de l'isoprène de l'éthylène. Nous mettrons en évidence les différences en termes de polymérisation entre l'utilisation de complexes cationiques isolés et la formation de complexes cationiques *in situ*. De plus, deux nouvelles caractérisations par RMN des complexes d'yttrium ont été mises au point : l'INEPT et l'INEPT couplés proton. Ces analyses nous ont permis de mieux caractériser l'ensemble des complexes d'yttrium.

III Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques : effet de la structure du ligand et du précurseur

Le chapitre III est consacré à la synthèse de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium. La réactivité des précurseurs neutres homoleptiques rapportée dans le chapitre précédent, avec différents ligands phénol-imine est étudiée. Nous testerons aussi des voies de synthèses originales, notamment l'utilisation des complexes homoleptiques cationiques comme précurseurs.

IV Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation de diènes-1,3 et de l'éthylène

Le dernier chapitre rapporte l'utilisation des complexes phénoxy-imine d'yttrium en polymérisation de l'éthylène et de diènes-1,3. Nous montrerons l'influence de l'alkylaluminium (et du ratio Al/Y) pour mieux comprendre son rôle en tant que co-catalyseur. L'influence de la température de polymérisation, et du procédé (formation du complexe cationique : isolé versus *in situ*) seront étudiées. Pour finir, un complexe cationique amidinate d'yttrium a été isolé. L'utilisation en polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène de différents pré-catalyseurs d'yttrium va nous permettre d'étudier l'effet des ligands sur le fonctionnement des catalyseurs.

Références

- (1) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Science Advances* **2017**, *3* (7), e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- (2) Synthetic Rubber—Study: Market, Analysis, Trends | Ceresana <https://web.archive.org/web/20150416032333/http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/synthetic-rubber> (accessed Feb 6, 2019).
- (3) Horne, S. E.; Kiehl, J. P.; Shipman, J. J.; Folt, V. L.; Gibbs, C. F.; Willson, E. A.; Newton, E. B.; Reinhart, M. A. Ameripol SN—A Cis-,4-Polyisoprene. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48* (4), 784–791. <https://doi.org/10.1021/ie50556a033>.
- (4) Kerns, M.; Henning, S.; Rachita, M. Butadiene Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; American Cancer Society, 2002. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst034>.
- (5) Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Takagi, Y.; Tsuru, K.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; et al. A Family of Zirconium Complexes Having Two Phenoxy–Imine Chelate Ligands for Olefin Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (28), 6847–6856. <https://doi.org/10.1021/ja0032780>.
- (6) Fujita, T.; Kawai, K. FI Catalysts for Olefin Oligomerization and Polymerization: Production of Useful Olefin-Based Materials by Unique Catalysis. *Top Catal* **2014**, *57* (10–13), 852–877. <https://doi.org/10.1007/s11244-014-0246-z>.
- (7) Oakes, D. C. H.; Kimberley, B. S.; Gibson, V. C.; Jones, D. J.; White, A. J. P.; Williams, D. J. The Surprisingly Beneficial Effect of Soft Donors on the Performance of Early Transition Metal Olefin Polymerisation Catalysts. *Chem. Commun.* **2004**, *0* (19), 2174–2175. <https://doi.org/10.1039/B409870F>.
- (8) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344* (5), 477–493. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(200207\)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1615-4169(200207)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6).
- (9) Suzuki, Y.; Kinoshita, S.; Shibahara, A.; Ishii, S.; Kawamura, K.; Inoue, Y.; Fujita, T. Trimerization of Ethylene to 1-Hexene with Titanium Complexes Bearing Phenoxy–Imine Ligands with Pendant Donors Combined with MAO. *Organometallics* **2010**, *29* (11), 2394–2396. <https://doi.org/10.1021/om1003368>.
- (10) Oliveira, L. L. de; Silva, S. M. da; Casagrande, A. C. A.; Stieler, R.; Casagrande, O. L. Synthesis and Characterization of Ni (II) Complexes Supported by Phenoxy/Naphthoxy-imine Ligands with

Pendant N- and O-donor Groups and Their Use in Ethylene Oligomerization. *Appl. Organometal. Chem.* **2018**, 32 (7). <https://doi.org/10.1002/aoc.4414>.

(11) Kim, I.; Kwak, C. H.; Kim, J. S.; Ha, C.-S. Ethylene Oligomerizations to Low-Carbon Linear α -Olefins by Structure Modulated Phenoxy-Imine Nickel(II) Complexes Combined with Aluminum Sesquichloride. *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, 287 (1), 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.026>.

(12) Bonnet, F.; Visseaux, M.; Pereira, A.; Barbier-Baudry, D. Highly Trans-Stereospecific Isoprene Polymerization by Neodymium Borohydrido Catalysts. *Macromolecules* **2005**, 38 (8), 3162–3169. <https://doi.org/10.1021/ma047615r>.

(13) Li, X.; Nishiura, M.; Hu, L.; Mori, K.; Hou, Z. Alternating and Random Copolymerization of Isoprene and Ethylene Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Scandium Alkyls. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (38), 13870–13882. <https://doi.org/10.1021/ja9056213>.

(14) Ajellal, N.; Furlan, L.; Thomas, C. M.; Casagrande, O. L.; Carpentier, J.-F. Mixed Aluminum-Magnesium-Rare Earth Allyl Catalysts for Controlled Isoprene Polymerization: Modulation of Stereocontrol. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27 (5), 338–343. <https://doi.org/10.1002/marc.200500775>.

(15) Taube, R.; Windisch, H.; Maiwald, S. The Catalysis of the Stereospecific Butadiene Polymerization by Allyl Nickel and Allyl Lanthanide Complexes — A Mechanistic Comparison. *Macromol. Symp.* **1995**, 89 (1), 393–409. <https://doi.org/10.1002/masy.19950890137>.

(16) Zimmermann, M.; Anwender, R. Homoleptic Rare-Earth Metal Complexes Containing Ln–C σ -Bonds. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (10), 6194–6259. <https://doi.org/10.1021/cr1001194>.

(17) Lara-Sanchez, A.; Rodriguez, A.; Hughes, D. L.; Schormann, M.; Bochmann, M. Synthesis, Structure and Catalytic Activity of New Iminophenolato Complexes of Scandium and Yttrium. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663 (1–2), 63–69. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01657-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01657-1).

(18) Piers, W. E.; Parvez, M.; McDonald, R. Organometallic Complexes of Scandium and Yttrium Supported by a Bulky Salicylaldimine Ligand. *Organometallics* **2002**, 21 (20), 4226–4240. <https://doi.org/10.1021/om020382c>.

(19) Ge, S.; Bambirra, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. The 6-Amino-6-Methyl-1,4-Diazepine Group as an Ancillary Ligand Framework for Neutral and Cationic Scandium and Yttrium Alkyls. *Chem. Commun.* **2006**, No. 31, 3320–3322. <https://doi.org/10.1039/B606384E>.

Chapitre I :

Etude Bibliographique : Complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

Introduction

Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés chimiques proches. Ce groupement de métaux est composé des lanthanides et des métaux du groupe 3 (scandium et yttrium). Tous ces métaux sont stables au degré d'oxydation III et ils diffèrent par leur nombre d'électrons sur la couche *f*. Dans la série des lanthanides, plus le numéro atomique augmente, plus le rayon ionique diminue. Cela est dû à la faible efficacité d'écrantage des électrons de la couche *f*. Une des particularités des terres rares est leur rayon ionique important (1,04 Å Y³⁺ versus 0,81 Å Ti³⁺). Comme nous le verrons par la suite, la taille du métal influe sur les propriétés du complexe. Ces métaux sont utilisés dans différents domaines. Le néodyme est connu pour entrer dans la fabrication des aimants les plus puissants au monde.¹ Il est aussi utilisé industriellement en tant que catalyseur pour la polymérisation du butadiène. Les procédés à base de néodyme présentent deux avantages : un haut taux d'unité 1,4-*cis* (>98%) pour le polybutadiène et la possibilité d'utiliser des hydrocarbures comme solvants au cours de la polymérisation. Voici un exemple de système actif en polymérisation du butadiène: Nd(O₂CR)₃/Et₃Al₂Cl₃/HAl(*i*Bu)₂ (1:1:8).

Nous allons dans cette étude bibliographique nous intéresser aux complexes de terres rares mono-ligandé utilisés en polymérisation de diènes-1,3 et d'alpha-oléfinés. Ces complexes peuvent être regroupés selon la voie de synthèse utilisée. Il en existe deux majoritaires : la voie organométallique et la voie halogénure. Nous ne parlerons ici que de la voie organométallique. Cette voie de synthèse nécessite la formation de précurseurs organométalliques homoleptiques (Schéma 1). Ces précurseurs peuvent ensuite soit être généralement utilisés pour former des complexes mono-ligandés (hémi-métallocène ou post-métallocène) soit directement comme pré-catalyseurs de polymérisation (Schéma 1). Pour être actifs, ces différents complexes doivent être sous forme cationique. Il existe différentes voies permettant la cationisation des pré-catalyseurs, nous allons nous intéresser uniquement à celles qui font intervenir des activateurs à base de bore.

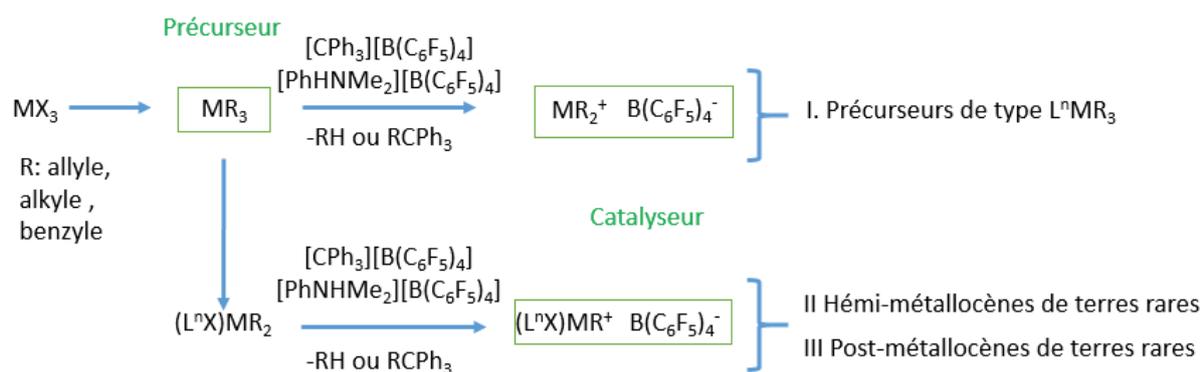


Schéma 1: Voie de synthèse des catalyseurs cationiques pour la polymérisation de diènes-1,3 et d'alpha-oléfinés

Nous allons dans la première partie de cette étude nous intéresser à la synthèse de précurseurs organométalliques de type L^nMR_3 (R : allyle, benzyle ou alkyle) et leur utilisation pour la polymérisation de diènes-1,3 ou d'alpha-oléfinés. Ces dérivés ont été utilisés comme précurseurs pour la synthèse de complexes héli-métallocène ou post-métallocène (post-Cp).

La deuxième partie (sur les complexes de type héli-métallocène) et la troisième (sur les complexes post-Cp) sera consacrée à l'influence des ligands de type L^nX en polymérisation d'éthylène ou de diènes-1,3. Dans certains cas, nous verrons que cet ajout de ligand L^nX permet de former des catalyseurs très actifs et stéréospécifiques en polymérisation.

La dernière partie de cette étude bibliographique sera consacrée particulièrement à la synthèse et la réactivité des complexes phénoxy-imine (FI) de terres rares. En effet, ces ligands ont été très étudiés dans le cas du groupe 4 pour la polymérisation et la trimérisation d'éthylène.² Cependant, seul un complexe mono-phénoxy-imine de terres rares a été décrit comme catalyseur pour la polymérisation d'éthylène et aucun pour la polymérisation de diènes-1,3.³ L'objectif de ma thèse est la synthèse de catalyseur mono-FI de l'yttrium pour la polymérisation des diènes-1,3 et d'éthylène. Dans les sections ci-dessous, nous rapportons l'état de l'art concernant la synthèse de composés de terres rares comportant des ligands.

I Préparations et propriétés catalytiques des précurseurs de type L^nMR_3

Au cours de cette partie bibliographique, nous allons décrire la synthèse des complexes de terres rares homoleptiques de type $MR_3(THF)_n$ (avec R = alkyle, benzyle, phényle ou allyle) et de leurs utilisations en polymérisation d'éthylène et/ou de diènes-1,3.

I.1. Complexes homoleptiques perhydrocarbyl-silyl de terres rares.

a) Complexes homoleptiques L^nMR_3 (R = CH_2SiMe_3)

En 1972, Lappert et al. ont synthétisé pour la première fois les complexes $M(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (M = Sc et Y).⁴ Par exemple, La synthèse de $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ passe par la réaction d'alkylation de $YCl_3(THF)_{3,5}$ avec 3 équivalents de $LiCH_2SiMe_3$ (Schéma 2). Les avantages du ligand $-CH_2SiMe_3$ sont l'absence d'hydrogène en β du métal et l'encombrement stérique.⁴⁻⁶ De plus, ces complexes sont solubles dans les solvants polaires (THF, Et_2O ..) et apolaires (hexane, toluène, benzène...). Il existe d'autres voies de synthèse mais la plus courante est celle décrite en schéma 2. Nous verrons plus loin qu'il s'agit du précurseur alkyle le plus utilisé pour former des complexes de type héli-métallocène et post-métallocène.

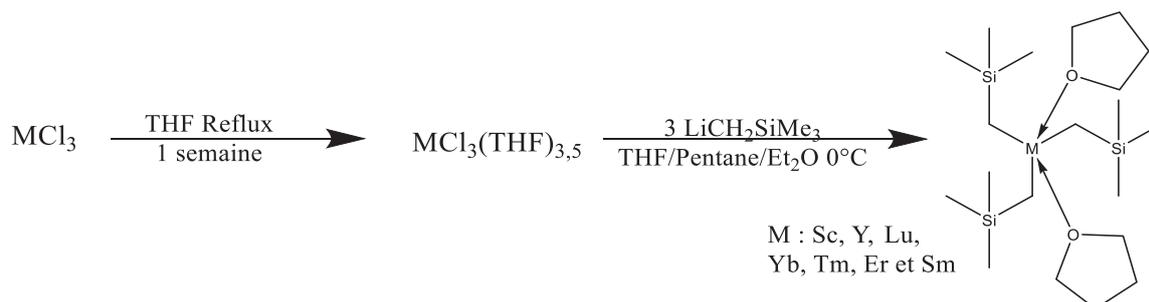


Schéma 2 : Synthèses des complexes homoleptiques $MR_3(THF)_n$ (R = CH_2SiMe_3)⁴⁻⁶

Cependant, ces complexes ne sont pas stables thermiquement. En effet, une étude cinétique réalisée dans notre laboratoire montre, par RMN 1H , la formation de $SiMe_4$ à température ambiante (Figure 1). Pour Schumann et al., la formation de $SiMe_4$ est due à une γ -élimination (Schéma 3).⁷ Cette décomposition thermique est amplifiée par la taille du métal. En effet, le complexe $Nd(CH_2SiMe_3)_3(THF)_n$ n'a pas pu être isolé à cause de sa décomposition rapide à température ambiante.

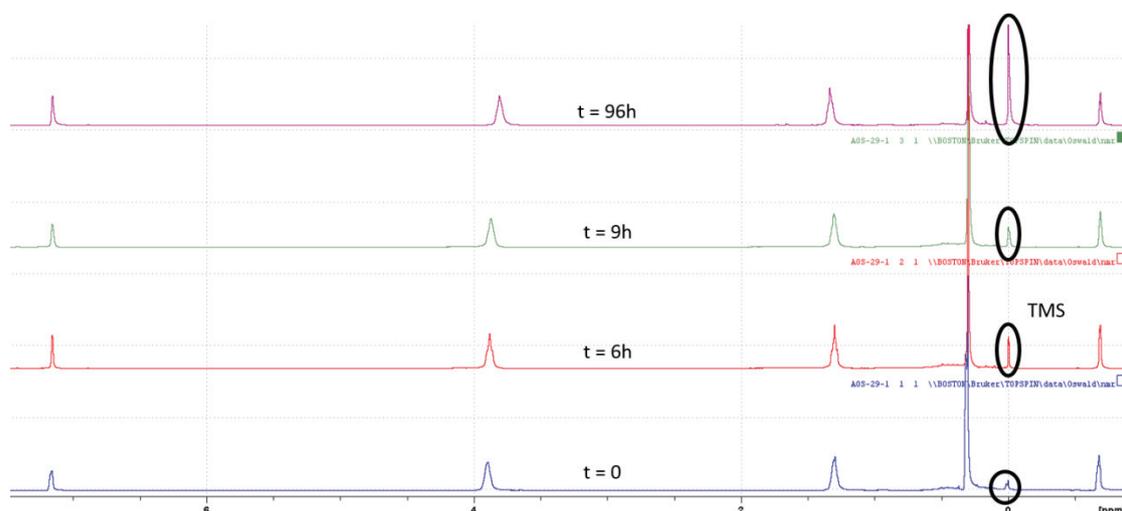


Figure 1 : Evolution du spectre RMN ^1H de $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ dans le C_6D_6 à différents temps à température ambiante.

En raison de la difficulté à isoler ce complexe et dans le but de préparer des complexes de néodyme ligandés, de nombreux auteurs font la synthèse *in situ* de $\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_n$ puis ajoutent le ligand en solution (Schéma 4).⁸ Un second inconvénient de cette famille de complexes est la compétition avec la formation de complexes anioniques de type $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ durant la synthèse du complexe neutre $\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$.

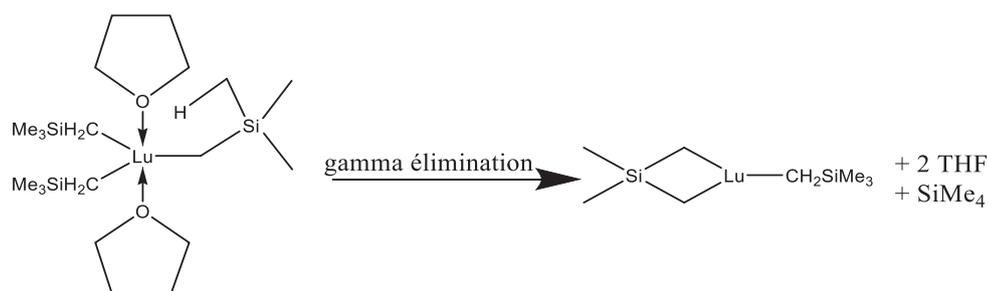


Schéma 3 : Réaction supposée de dégradation du complexe $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ⁷

Les complexes $\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ n'ont pas été utilisés en polymérisation de diènes-1,3 en présence ou en absence d'activateurs de type borate. Par contre, Okuda et al. ont étudié les précatalyseurs $\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{et Tb}$) en polymérisation de l'éthylène en présence de 5 équivalents de borate $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et de 200 équivalents de TIBA à 5 bars à température ambiante. Ils remarquent que l'activité dépend du rayon ionique (figure 2). La meilleure activité ($1840 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Y}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) est obtenue avec le complexe $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ en combinaison avec $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ ($\text{Al}/\text{Y}=200$) et 5 équivalents de $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.⁹

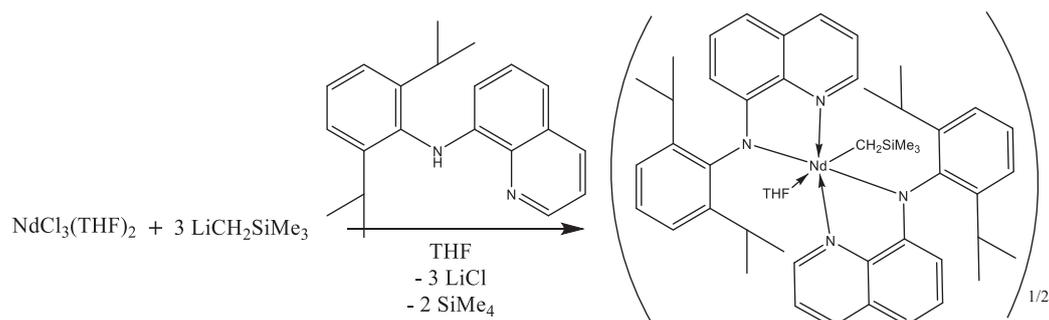


Schéma 4: Formation *in situ* de $\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_n$ permettant la synthèse du complexe quinolyl anilido de néodyme⁸

Les groupes d'Okuda et de Mountford ont démontré que $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ou $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$, en présence de composés alkylaluminium et d'un seul équivalent d'activateur borate, sont inactifs pour la polymérisation d'éthylène.^{9,10} Cependant, l'ajout d'un ligand L^nX_0 a une très grande influence sur la polymérisation (Tableau 1).¹¹ Mountford et al. ont testé différents complexes de type $\text{L}^n\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ en polymérisation de l'éthylène. On remarque que certains complexes à base d'yttrium sont inactifs alors que les complexes similaires, à base de scandium sont très actifs (entrée 2 versus 3 et entrée 7 versus 8). Cependant, Hessen et al. ont rapporté que les complexes E et F présentent une bonne activité en polymérisation d'éthylène en présence de borate et en absence d'alkylaluminium.¹²

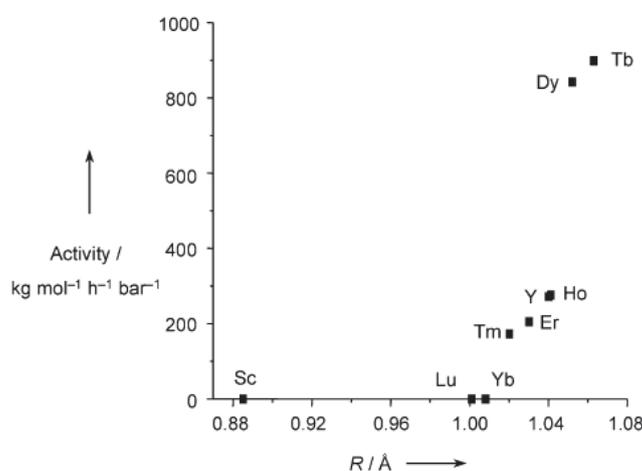


Figure 2: Polymérisation de l'éthylène avec les systèmes à base de $\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_n$. Impact de la taille du métal sur l'activité.⁹

En effet, cette étude a montré que la nature des groupements donneurs des ligands tridentate (complexe A vs complexe B) et la taille du cycle (Complexe B vs complexe D) influent sur l'activité en polymérisation. Cependant, avec des ligands L^nX_0 non cyclique, les complexes I et J ne présentent aucune activité en polymérisation d'éthylène.¹³ Aucune explication n'a été avancée pour élucider l'influence de la nature des ligands sur l'activité de ces catalyseurs.

Tableau 1 : Polymérisation de l'éthylène par des complexes $L^nM(CH_2SiMe_3)_3$ activés par $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]^{11,12}$

Entrée	Complexe	Masse produite (g)	Activité ($kg_{PE} mol_M^{-1} h^{-1} bar^{-1}$)	\bar{D}	M_n ($g mol^{-1}$)
1	A	8,4	860	83	2245
2	B	7,1	730	78	6820
3	C	0			
4	D	0,1	10	64	3780
5	E ^b	9,66	1160	9,4	235 000
6	F ^b	4,57	548	2,6	143 000
7	G	7,9	830	37	7920
8	H	0			

Conditions : 250 mL toluène, 33-36 °C, complexe = 10 μ mol, TiBA/M = 500, P = 6 bars, t = 10 min. B/M = 1^b
 $[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$, T=70°C, Al/M=0 P= 5 bars

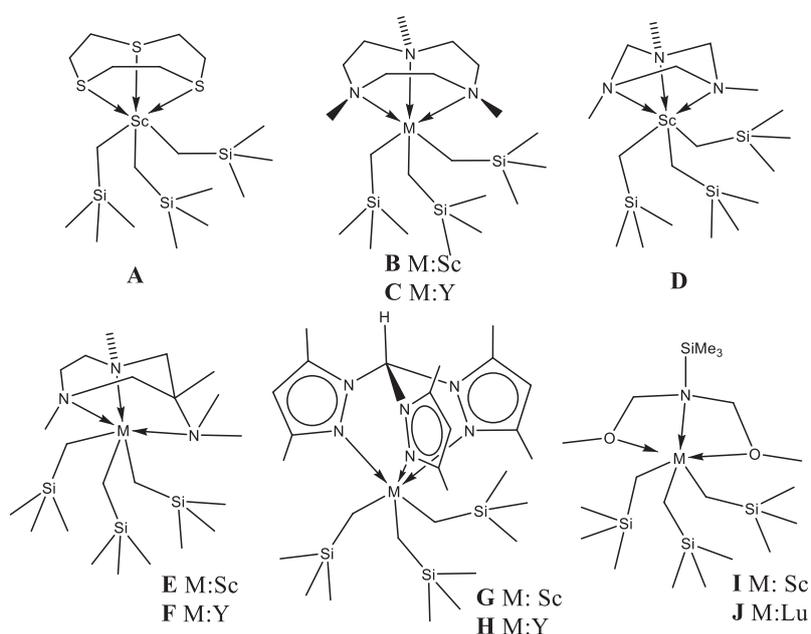


Figure 3: Différents complexes de type $L^nM(CH_2SiMe_3)_3$ utilisés en polymérisation de l'éthylène.¹¹⁻¹³

b) Complexes homoleptiques $M(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$, $M(CH(SiMe_3)_2)_3$ et $M(C(SiHMe_2)_3)_3$

En 2002, Piers et al. ont synthétisé un nouveau complexe homoleptique $M(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ (M, Sc ou Y). Ce précurseur présente plusieurs avantages par rapport à $M(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$. Plus encombré stériquement, il présente une stabilité thermique remarquable (stable 24h à 45 °C). REF En effet, la présence du fragment encombré $-CH_2SiMe_2Ph$ permet de stabiliser et d'isoler facilement des complexes monoligandés à partir du précurseur homoleptique $M(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$. Par exemple, le complexe mono-(phénoxy-imine) d'yttrium a été obtenu par simple protonolyse de la liaison Y- CH_2SiMe_2Ph par une molécule de FI avec un bon rendement après purification (Schéma 6).

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

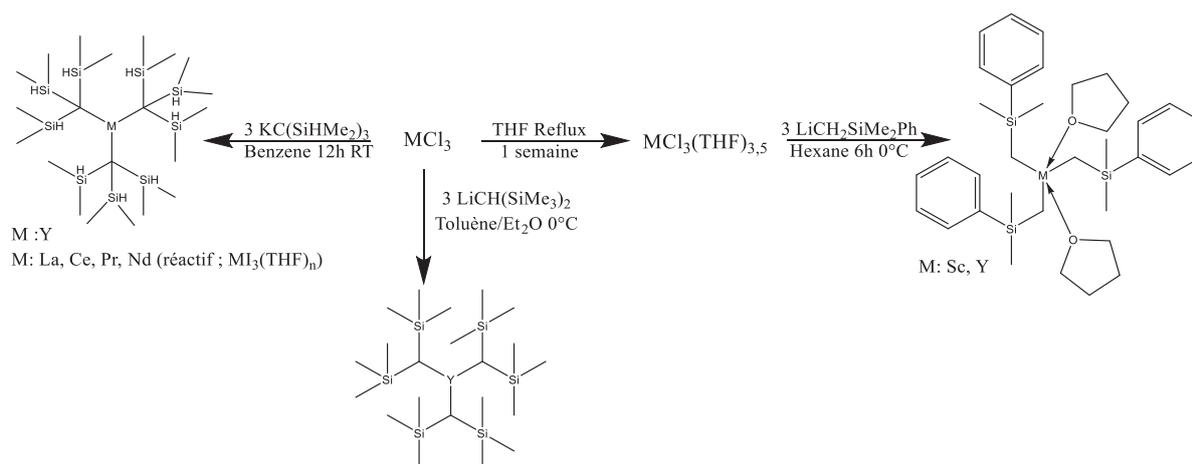


Schéma 5 : Synthèses des complexes $M(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$, $M(CH(SiMe_3)_2)_3$ et $M(C(SiHMe_2)_3)_3$ ^{15,17,20}

Cependant, le produit formé ($PhSiMe_3$) après protonolyse est plus difficile à éliminer à cause de son point d'ébullition très élevé ($PhSiMe_3$ 170 °C versus 27 °C pour $SiMe_4$). Cela nécessite une étape de purification par cristallisation et lavage.^{14,15} De plus, en présence de l'activateur borate $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$, il a été observé que le complexe avec le groupement $-CH_2SiMe_2Ph$ se comporte différemment du complexe avec le fragment $-CH_2SiMe_3$ (Schéma 7). En effet, Gade et al. parviennent à former *in situ* un complexe cationique actif en polymérisation d'alpha-oléfine (hexène-1, octène-1 et heptène-1) avec le groupement $-CH_2SiMe_3$ alors que dans le cas du fragment $-CH_2SiMe_2Ph$ le complexe formé *in situ* ne présente aucune activité en polymérisation des mêmes substrats.¹⁶

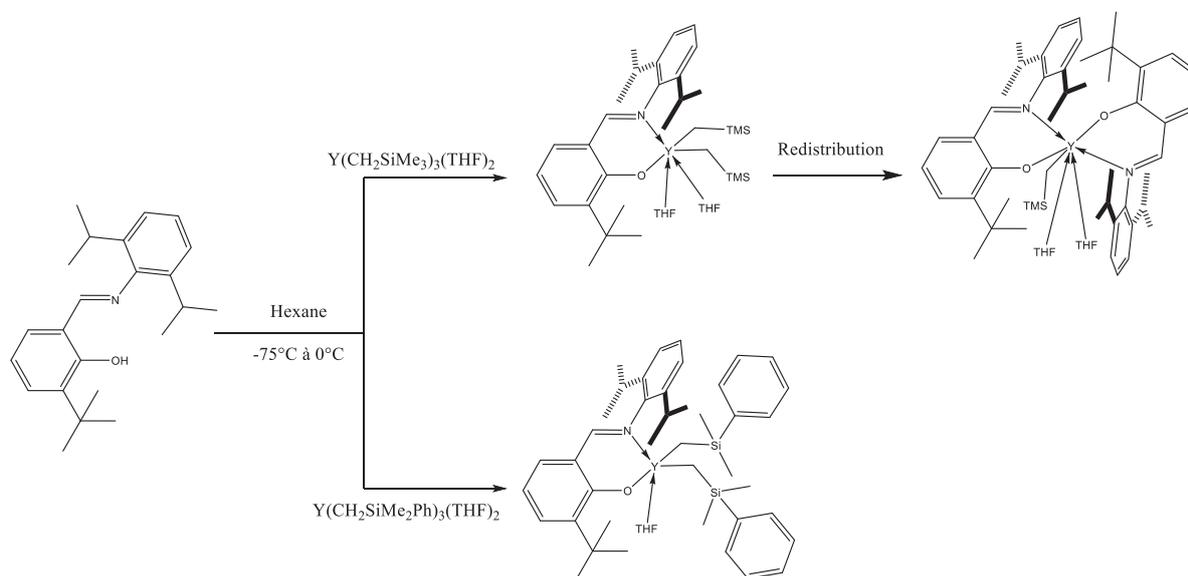


Schéma 6 : Différence de réactivité des précurseurs $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ et $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ envers une phénoxy-imine¹⁵

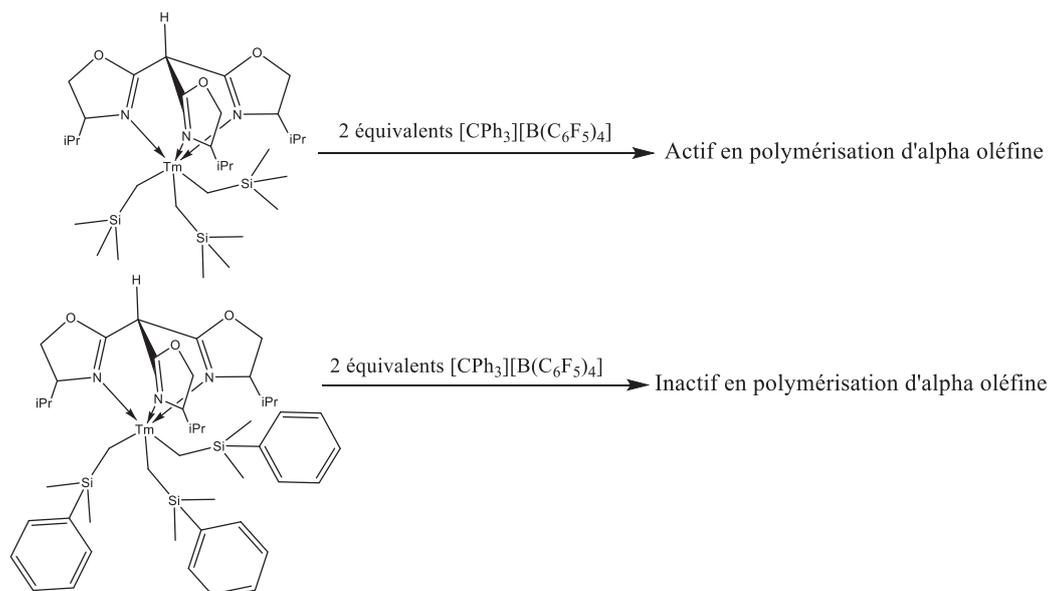


Schéma 7: Effet du groupement alkyle lié au métal sur l'activité du complexe en polymérisation d'alpha-oléfine¹⁶

En 1974, Lappert et al. ont isolé un nouveau précurseur homoleptique $Y(CH(SiMe_3)_2)_3$.¹⁷ Ce dernier est le premier précurseur homoleptique d'yttrium neutre de terre rare stable même en l'absence de solvant dans la sphère de coordination. Ceci est dû à l'encombrement stérique des ligands autour du métal. Cependant, cet encombrement stérique rend difficile le contrôle de l'addition de ligand lors de la réaction de protonolyse.¹⁸ En effet, Teuben et al. ont montré qu'il était difficile d'obtenir le complexe $Cp^*M(CH(SiMe_3)_2)_2$ par réaction de protonolyse de $M(CH(SiMe_3)_2)_3$ avec HC_5Me_5 (M : La et Ce). Au cours de cette réaction, les auteurs ont montré qu'il était difficile de contrôler la sélectivité de la réaction de protonolyse. En effet, le produit de la réaction est formé d'un mélange de $M(CH(SiMe_3)_2)_3$, $Cp^*M(CH(SiMe_3)_2)_2$ et $Cp^*_2M(CH(SiMe_3)_2)$. En 2009, un autre complexe homoleptique neutre d'yttrium sans solvant dans la sphère de coordination, $Y(C(SiHMe_2)_3)_3$, a été synthétisé par Sadow et al. Ce complexe a la particularité de posséder 6 liaisons agostiques Si-H permettant sa stabilité thermique (Figure 4). La synthèse des complexes $M(C(SiHMe_2)_3)_3$ est décrite en schéma 5.¹⁹⁻²¹

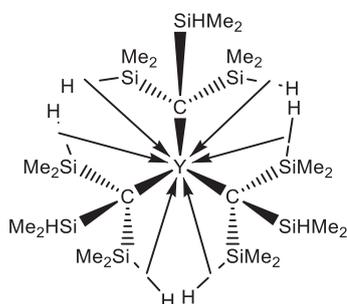


Figure 4: Complexe $Y(C(SiHMe_2)_3)_3$ avec ces 6 liaisons agostiques.¹⁹

Sur l'ensemble de ces complexes $M(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$, $M(CH(SiMe_3)_2)_3$ et $M(C(SiHMe_2)_3)_3$, aucun n'a été testé en polymérisation d'éthylène en présence ou en absence d'activateurs. Par

contre, en polymérisation de butadiène, les complexes $M(C(SiHMe_2)_3)_3$ ($M = La, Ce, Pr$ et Nd) ont montré une activité catalytique en présence de TiBA et du borane $B(C_6F_5)_3$ (Tableau 2).²² En effet, le complexe à base de néodyme a montré une haute activité $2990 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}_{Nd}\cdot\text{min}^{-1}$ comparée aux autres métaux (Tableau 2). Aucun de ces complexes ne permet d'être stéréospécifique. Cependant, le solvant influe fortement sur la microstructure des polymères. Remplacer le toluène par de l'heptane permet d'obtenir plus de 90% d'unités 1,4-*cis*. Les auteurs ont fait varier le nombre d'équivalents d'alkylaluminium et constatent qu'augmenter le rapport Al/Nd permet de diminuer les masses molaires, ce qui est sûrement dû à une réaction de transfert de chaîne entre le complexe de néodyme et l'alkylaluminium. De plus, le rapport Al/Nd a un effet sur la microstructure du polymère (Al/Nd = 5 : 79% d'unités 1,4-*cis*, Al/Nd = 100 : 42% d'unités 1,4-*cis*).

Tableau 2: Polymérisation du butadiène des complexes $M(C(SiHMe_2)_3)_3$ activés par $B(C_6F_5)_3$ ²²

Complexes	Masse polymère (g)	^a Activité	M_n (Đ)	1,4- <i>cis</i> / 1,4- <i>trans</i> / 1,2-vinyl
La	0,81 ^b	1220	114 500 (1,76)	68/28/4
Ce	0,63	1920	41 500 (1,64)	50/47/3
Pr	0,99 ^b	1500	28 100 (1,59)	47/50/3
Nd	0,99	2990	81 500 (1,51)	48/49/3

Conditions : 12 mL toluène, 60 °C, complexe = 22 μmol , TiBA/M = 10, P = 1,5 bars t = 15 min. B/M = 1, ^a $\text{g}_{PB} \text{mol}_M^{-1} \text{min}^{-1}$, ^b t = 30min

I.2. Complexes homoleptiques tri-benzyle de terres rares.

a) Complexes homoleptiques $M(CH_2C_6H_4R)_3(THF)_n$

Dans les années 1980, les complexes $M(CH_2C_6H_5)_3$ ($M: La \& Nd$) ont été synthétisés.²³ Cependant, ces complexes ne sont pas stables thermiquement et se décomposent par α -H-élimination formant des complexes avec des fragments carbènes ou carbynes ($PhCH_2Nd=CHPh$ et $Nd\equiv CPh$).²⁴ Plus récemment, les groupes de Hessen et de Harder ont synthétisé de nombreux complexes benzyle de type $M(CH_2C_6H_4R)_3(THF)_2$ (en position para R = Me, ^tBu, H) ainsi que le complexe trismésityl de scandium $Sc(CH_2C_6H_3Me_2)_3$ (Schéma 8).^{3,25-28} Malgré la diversité de ces complexes homoleptiques, ils restent très peu utilisés comme pré-catalyseurs en polymérisation ou comme précurseurs en synthèses organométalliques de complexes ligandés.

Le complexe tris-p-tolyl, $La(CH_2C_6H_4Me)_3(THF)_2$, a été testé en polymérisation de l'éthylène par Hessen et al²⁸ dans les conditions suivantes (30 mL toluène, 50 °C, complexes = 10 μmol , Al/Y = 10, P = 5 bars t = 15 min). Ce complexe en présence de TiBAO est inactif, mais l'ajout d'un équivalent de $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ permet de le rendre actif ($0,79 \text{ kg}_{PE} \text{mol}_{La}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$).

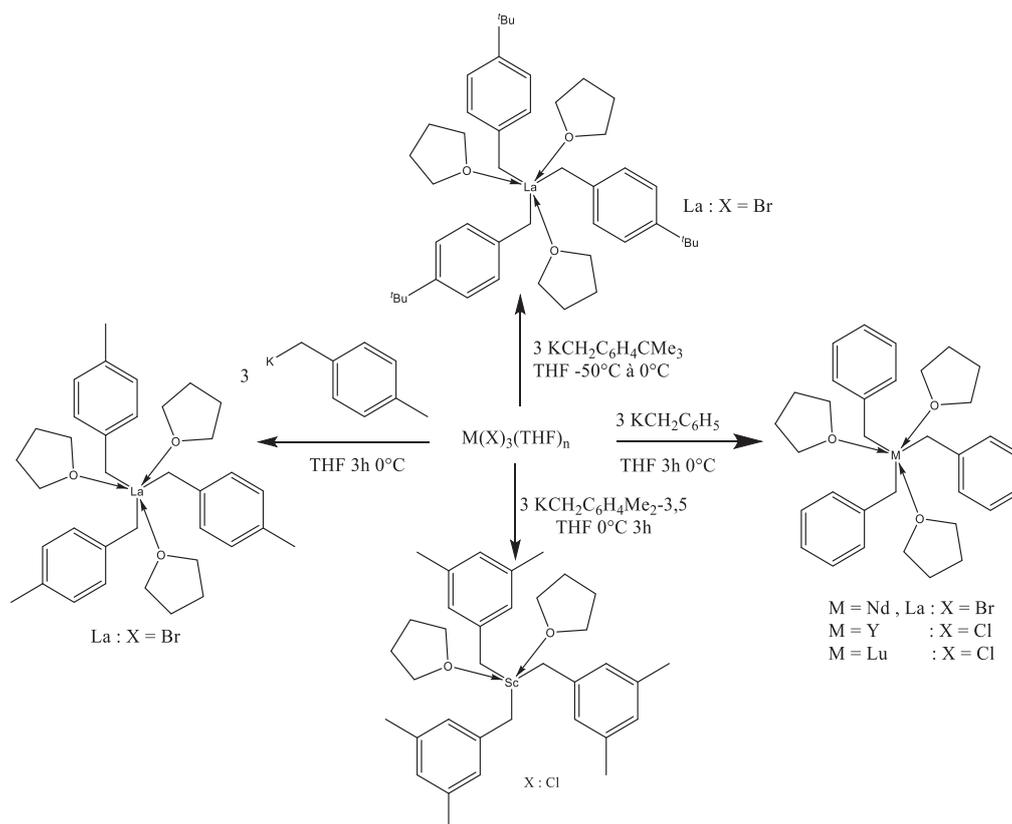


Schéma 8 : Voies de synthèses des différents complexes $M(CH_2C_6H_4R)_3(THF)_n$ ^{3,25-28}

b) Complexes homoleptiques $M(CH_2C_6H_4-O-NMe_2)_3$

Contrairement aux complexes homoleptiques benzyles stabilisés par le THF de type $M(CH_2C_6H_4R)_3(THF)_2$, les complexes $M(CH_2C_6H_4-O-NMe_2)_3$ portant des ligands amine sont très stables et très solubles dans les solvants aromatiques et dans le THF. La synthèse de ces complexes est relativement simple (Schéma 9)²⁹ ce qui explique leurs fortes utilisations en synthèses organométalliques de complexes avec différents ligands (Cp et post-Cp). Aucun de ces complexes n'a été testé en polymérisation de diènes-1,3 ou d'alpha-oléfinés en présence ou en absence d'activateurs.

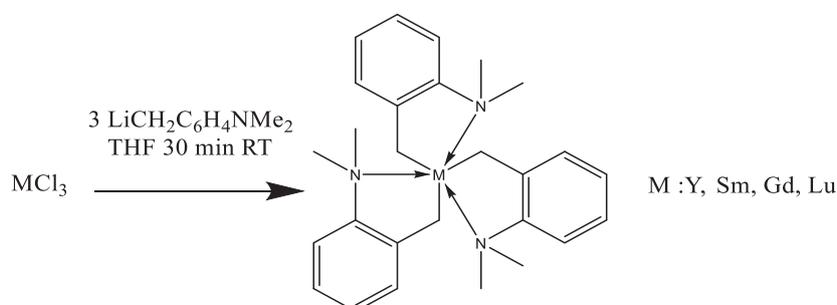


Schéma 9: Voie de synthèse des complexes $M(CH_2C_6H_4-O-NMe_2)_3$ ²⁹

I.3. Complexes homoleptiques tri-allyle de terres rares.

La synthèse de complexes homoleptiques tri-allyle de terres rares a commencé dès les années 90 par le groupe Taube avec la synthèse du complexe $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{dioxane})$.³⁰ Bochmann et al. ont pu développer par la suite une voie de synthèse simple et nécessitant moins d'étapes (Schéma 10).³¹ Ces complexes, seulement solubles dans les solvants polaires (THF, Et_2O), sont plus ou moins stables et leur stabilité dépend de la taille du métal. En effet, le complexe $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{dioxane})$ peut être chauffé à 40 °C sous vide ce qui permet de retirer le dioxane. Aucune dégradation n'a été rapportée.³² A l'inverse, le complexe qui présente un métal de taille plus élevée, $(\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{dioxane}))_2(\mu\text{-dioxane})$, se décompose même à température ambiante.³¹

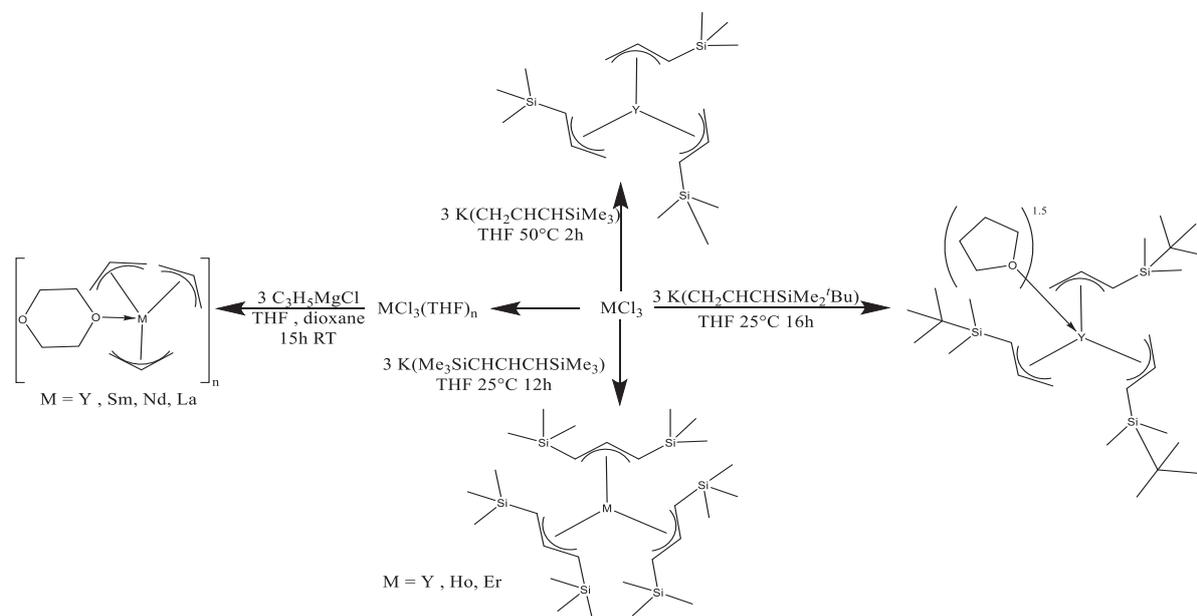


Schéma 10: Synthèses des complexes homoleptiques tri-allyle de terres rares^{16,31}

Les complexes homoleptiques tris-allyles n'ont pas été étudiés en polymérisation d'oléfines. Cependant, en polymérisation des diènes-1,3, de nombreuses études ont été réalisées.^{30,33} Dans le tableau ci-dessous, on remarque que les complexes neutres $(\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1,5})$ & $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ sont actifs sans activateur borate et sans alkylaluminium. L'ajout de MAO permet d'augmenter la conversion du butadiène tout en modifiant la microstructure du polybutadiène obtenu. De plus, il a été observé que la taille du métal influe sur la conversion. Plus le métal est gros, plus la conversion est élevée. Contrairement aux catalyseurs neutres, les complexes cationiques isolés présentent des réactivités différentes (tableau 3). Les complexes cationiques sont inactifs sans TiBA. L'alkylaluminium sert peut-être à décoordonner le THF, qui bloque la coordination du monomère. On remarque ici un phénomène inverse à celui des complexes neutres : plus la taille du métal augmente, plus la conversion diminue. L'ajout d'un équivalent borate permet d'augmenter la conversion pour $[\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Tableau 3 : Polymérisation du butadiène par des complexes bi- ou tri-allyle de terres rares ^{30,32-33}

Complexes	[BD]/ [M]	Al	[PhNMe ₂ H] [B(C ₆ F ₅) ₄]	Conversion	temps (min)	1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i> /1,2
La(C ₃ H ₅) ₃ ·(C ₄ H ₈ O ₂) _{1,5} ^b	2000	-	0	53%	95	15/82/3
Nd(C ₃ H ₅) ₃ ·C ₄ H ₈ O ₂ ^b	2000	-	0	42%	60	3/94/3
La(C ₃ H ₅) ₃ ·(C ₄ H ₈ O ₂) _{1,5} ^a	5000	MAO	0	53%	19	62/36/2
Nd(C ₃ H ₅) ₃ ·C ₄ H ₈ O ₂ ^a	5000	MAO	0	34%	20	67/31/2
[Y(C ₃ H ₅) ₂ (THF) ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ^c	1000	TiBA	0	85%	5	90/9/1
[Y(C ₃ H ₅) ₂ THF ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ^c	1000	TiBA	1	99%	5	92/6/3
[La(C ₃ H ₅) ₂ (THF) ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ^c	1000	TiBA	0	8%	5	33/63/4
[La(C ₃ H ₅) ₂ (THF) ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ^c	1000	TiBA	1	12%	5	80,5/17,5/2
[Nd(C ₃ H ₅) ₂ (THF) ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ^c	1000	TiBA	0	17%	5	75/22/3
[Nd(C ₃ H ₅) ₂ (THF) ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ^c	1000	TiBA	1	19%	5	86/12/2

Conditions : ^a heptane, 50 °C, complexe = 0,4 mmol L⁻¹, MAO/M = 30, [BD] = 2 mol L⁻¹, ^b solvant toluène, ^c 19 °C, complexes = 15 mg dans 20 ml toluène, TiBA/M = 5

I.4. Autres complexes homoleptiques de terres rares.

D'autres complexes homoleptiques de terres rares ont été synthétisés tels que M(CH₂^tBu)₃(THF)₂ (M : Sc, Y).⁴ Ces complexes ne sont pas stables thermiquement à cause de leurs décompositions par β-méthyl transfert.^{34,35} De même, des complexes tri-phényle ((MPh₃)_n, M : Sc ; MPh₃(THF)₂, M : Sc, Ho, Er, Tm, Yb), ont été synthétisés.³⁶⁻³⁸ Les complexes sans THF sont insolubles dans le benzène et les solvants polaires. Le complexe de type ScPh₃(THF)₂ est instable dans le THF à température ambiante. Ces complexes n'ont pas été testés en polymérisation d'éthylène ou de diènes-1,3 et sont très peu utilisés comme précurseurs pour la synthèse de complexes de type héli-métallocène et post-métallocène (post-Cp) de terres rares.

I.5 Utilisation de complexes homoleptique de terres rares

En plus d'être utilisés en polymérisation d'oléfine, ces différents complexes homoleptiques de terres rares sont des précurseurs pour la préparation de complexes héli-métallocène de terres rares et de complexes post-Cp de terres rares. Cette voie de synthèse dite organométallique (Schéma 11) est très utilisée dans la littérature. Ceci est dû d'une part à la grande réactivité des complexes homoleptiques avec les différents ligands (cyclopentadiène, amine, indole, amidine etc...). Et d'autre part à la formation d'alcanes après protonolyse, molécules volatiles facile à éliminer (par exemple SiMe₄). De plus, comparés à ceux obtenus par la voie halogénure les complexes hétéroleptiques obtenus ainsi ne sont pas pollués par les sels.

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

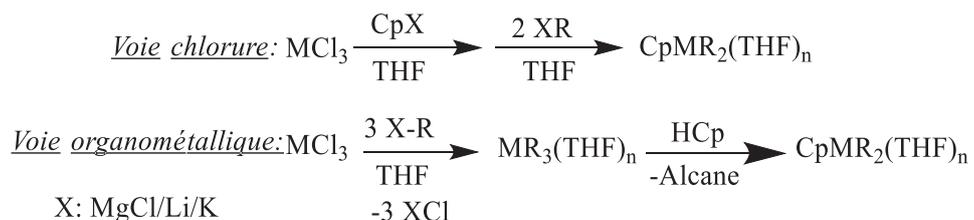


Schéma 11 : Différentes voies de synthèses permettant l'obtention de type héli-métallocène de terres rares

En effet, le principal inconvénient de la voie chlorure est qu'elle entraîne la formation des sels qui sont difficiles à séparer des adduits formés. Pour finir, les complexes chlorures sont peu réactifs et peu utilisés pour la formation de composés post-métallocènes de terres rares.

Dans la section suivante, nous allons nous concentrer uniquement sur la synthèse de complexes héli-métallocène de terres rares par la voie organométallique. Tous les complexes rapportés dans ce chapitre ont été obtenus à partir de précurseurs homoleptiques MR_3 (R=alkyle, benzyle ou allyle).

II Préparation et propriétés catalytiques des complexes hémimétallocène de terres rares de type $(L^nX)MR_2$

La voie organométallique a permis la synthèse des premiers complexes hémimétallocène de terres rares comme le composé $(C_5Me_4SiMe_3)Y(CH_2SiMe_3)_2THF$.³⁹ Cependant, Okuda et al. obtiennent un mélange de $Cp'_2Y(CH_2SiMe_3)_2$ et $Cp'Y(CH_2SiMe_3)_2$ même lorsque le ligand est fortement encombré (Cp' : C_5Me_5 ou C_5Me_4H). Cela n'est pas le cas pour un métal plus petit comme le scandium.⁴⁰

II.1 Catalyseurs de type mono-cyclopentadiényle

a) Polymérisation de diènes-1,3

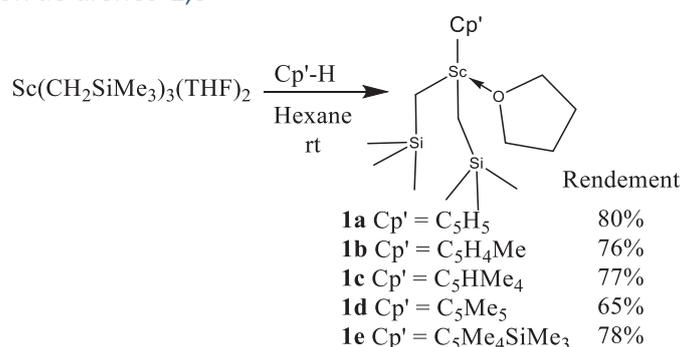


Schéma 12 : Synthèses des complexes mono-cyclopentadiényle de scandium⁴⁰

La synthèse des complexes **1a-e** par la voie alkyle permet de les isoler avec de bons rendements et hautes puretés (>65%) (Schéma 12). De plus, ils n'ont pas été observés la formation de complexes bis-Cp de scandium, même dans le cas de ligands cyclopentadiényle peu encombrés.

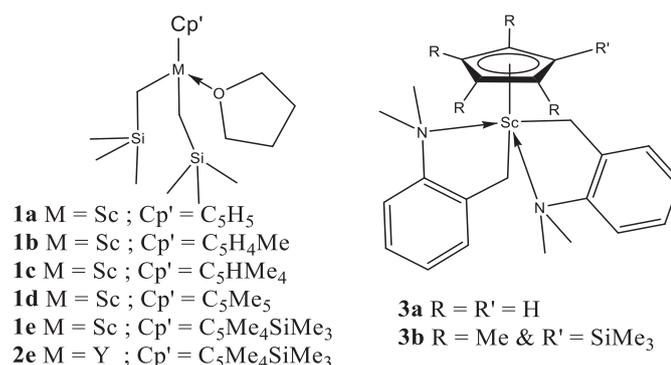


Figure 5 : Complexes mono-cyclopentadiényle **1a-e**, **2e** et **3a-b**⁴⁰⁻⁴³

Les complexes **1a-e** ont été testés en polymérisation de l'isoprène en présence d'un équivalent de $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ (Figure 5). Hou et al. remarquent que, plus l'encombrement du ligand augmente, plus l'activité diminue. Cet encombrement stérique modifie la stéréospécificité du catalyseur en favorisant la formation d'unités 3,4 (Tableau 4).⁴⁰ On constate de nouveau que dans ce cas il y a un effet de la taille du métal. En effet, l'utilisation d'un métal plus gros permet d'augmenter l'activité du

catalyseur (180 minutes pour 100% de conversion (**1e**) versus 120 minutes (**2e**)).⁴¹ Cela permet aussi de modifier la stéréospécificité (65% d'unités 3,4 (**1e**) versus 34% d'unités 3,4 (**2e**)).

Tableau 4 : Polymérisation de l'isoprène par des complexes **1a-e**, **2e**, **3a-b**⁴⁰⁻⁴³

Complexes	temps (min)	Conversion	Mn (Đ) ^a	1,4-cis /1,4-trans /3,4
1a	5	100%	120 000 (2.39)	95/0/5
1b	5	100%	122 000 (2.26)	91/0/4
1c	60	100%	67 000 (1.10)	41/8/51
1d	180	100%	75 000 (1.07)	25/20/55
1e	180	100%	77 000 (1.07)	20/15/65
2e	120	100%	90 000 (1.06)	66/34 ^b
1e	240 ^c	100%	45 000 (1.11)	4/57/39
3a	1 ^c	100%	95 000 (1.35)	97/0/3
3b	20 ^c	95%	38 000 (1.10)	19/11/70

Conditions : ^a 10 ml C₆H₅Cl, 25 °C, complexe = 25 μmol, IP/M = 600, B/M=1^b Les auteurs mentionnent juste la proportion d'unités 1,4 sans préciser 1,4-cis ou 1,4-trans ^c 6 ml toluène, 25 °C, complexe = 19 μmol, IP/M = 500,

Après avoir étudié l'effet de l'encombrement stérique et le rayon ionique du métal, Hou et al. ont évalué si le remplacement des groupements alkyles (CH₂SiMe₃) (complexe **1e**) par des groupements benzyles (CH₂C₆H₄NMe₂) (complexe **3b**) avait une influence sur l'activité et la microstructure du polymère formé (Tableau 4).⁴² Les auteurs ont observé les mêmes effets du groupement cyclopentadiényle sur l'activité et sur la microstructure du polymère (plus le ligand est encombré, moins le catalyseur est actif et plus le polymère contient d'unités 3,4). Le remplacement des groupements alkyle par des groupements benzyle permet d'obtenir un complexe sans THF dans la sphère de coordination. De plus, ce complexe benzyle permet d'avoir de meilleures activités (240 min versus 20 min pour une conversion presque totale) et une microstructure différente (39% d'unités 3,4 versus 70%).⁴³ La différence d'activité peut s'expliquer par un amorçage rapide dans le cas des complexes possédant un groupement benzyle. La différence de stéréospécificité peut, quant à elle, s'expliquer par la présence de THF dans la sphère de coordination.

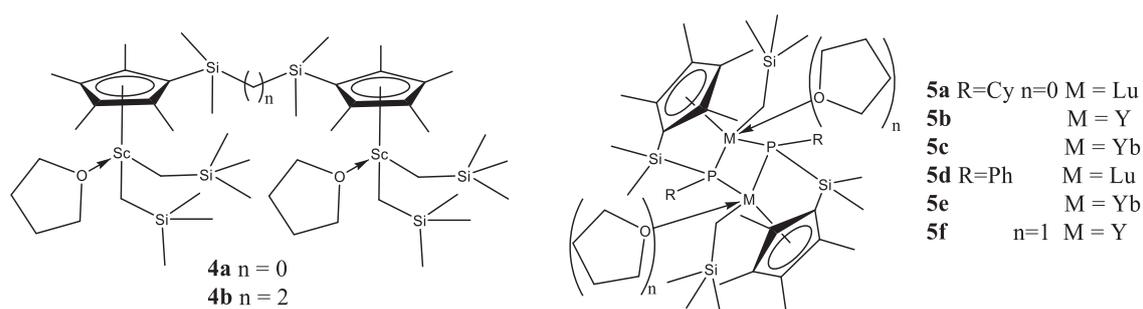


Figure 6 : Complexes mono-cyclopentadiényle bi-métalliques et dimères de terres rares^{41,44}

Marks et al. ont testé les complexes **1e**, **4a** et **4b** (Figure 6) en polymérisation d'isoprène dans le toluène/*o*-difluorobenzène en présence de [CPh₃][B(C₆F₅)₄] avec un rapport IP/Sc=1400.⁴⁴ L'utilisation de complexes bi-métalliques influe beaucoup sur la masse molaire et l'activité. En effet, le complexe bi-métallique **4b** (long bras espaceur) en présence de 2 équivalents de [CPh₃][B(C₆F₅)₄] forme du polyisoprène avec une longueur de chaîne deux fois plus faible que le polyisoprène formé

avec les catalyseurs **1e** et **4a**. On peut donc supposer pour le complexe **4b** qu'il n'y a qu'un scandium actif par molécule. De plus, ce site actif a une stéréospécificité très proche du complexe **1e**.

A l'inverse, le catalyseur **4a** permet d'obtenir les mêmes masses molaires que celles obtenues par le catalyseur **1e**. Cependant, la stéréospécificité de ce catalyseur est différente (48% d'unités 1,4-*cis* versus 24% d'unités 1,4-*cis* pour le catalyseur **1e**). On peut donc supposer une interaction entre les deux sites de polymérisation. Malheureusement, cette interaction diminue l'activité du catalyseur (0,65 g de polymère obtenu en 3h versus 1,02 pour le catalyseur **1e**). L'une des conséquences majeures de l'utilisation de ces catalyseurs bi-métalliques est la réticulation de polymères. Les auteurs ont voulu ensuite désirer savoir si les mêmes résultats étaient obtenus en utilisant un activateur bi-anionique **A1** (Figure 7). Malheureusement, avec cet activateur, l'activité chute fortement.

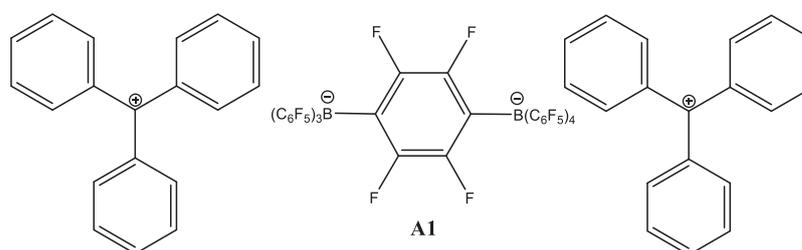


Figure 7 : Activateur bi-cationique **A1**⁴⁴

Hou et al. ont synthétisé des complexes dimères de terres rares.⁴¹ Un seul équivalent de borate pour cationiser les complexes **5a-b**, permettant ainsi de toujours garder une liaison métal-carbone (autre que la liaison Cp-M). Les calculs de DFT de l'espèce active confirment que l'espèce active est bi-métallique avec le groupement CH₂SiMe₃ pontant avec les deux métaux. Ces catalyseurs permettent de former du polyisoprène 3,4 et isotactique (mmmm > 99%). Ils remarquent aussi que l'activité diminue quand ils utilisent un petit métal comme le lutécium (**5a**) (17% de conversion en 2h contre 100% de conversion pour **5b**). De plus, la microstructure du polymère formé n'est pas la même (89% d'unités 3,4 contre 100% pour **5b**).

Les complexes dimères de terres rares sont très peu présents dans la littérature. En effet, la tendance actuelle est d'ajouter un bras donneur et d'observer les modifications que cela implique sur l'activité et la stéréospécificité du catalyseur. Cependant, l'ajout d'un bras donneur peut rendre le catalyseur inactif en polymérisation d'isoprène. Le complexe **6** (Figure 8) s'est avéré inactif en polymérisation d'isoprène dans le toluène en présence [CPh₃][B(C₆F₅)₄].⁴³

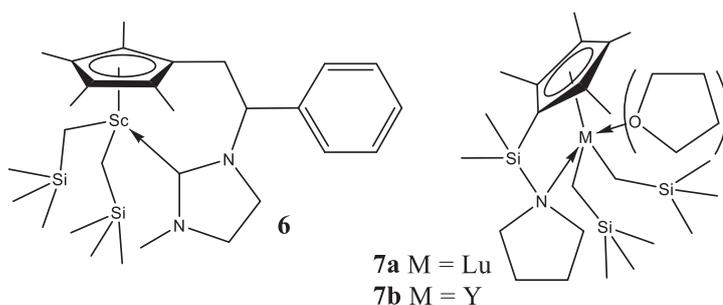


Figure 8 : Complexes mono-cyclopentadiényle de terres rares portant un ligand pontant^{43,45}

Luo et al. ont utilisé un bras donneur portant une fonction pyrrolidine ($\text{Me}_2\text{SiNC}_4\text{H}_8$). Ils ont ainsi synthétisé les complexes **7a-b**.⁴⁵ Cependant, comme le complexe **6**, ces espèces sont inactives pour la polymérisation d'isoprène en présence de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. L'ajout de TiBA permet de les rendre actifs en polymérisation d'isoprène. Il est possible que ce cocatalyseur permette de décoordonner le THF ou se coordine au bras donneur (dans le cas de AlMe_3).⁴⁶ Ce changement de bras donneur modifie la stéréosélectivité du catalyseur (obtention d'un polyisoprène comportant >95% d'unités 1,4-*cis*). Les auteurs constatent aussi que plus le métal est gros, plus il est actif (12% de conversion pour **7a** versus 24% pour **7b**).

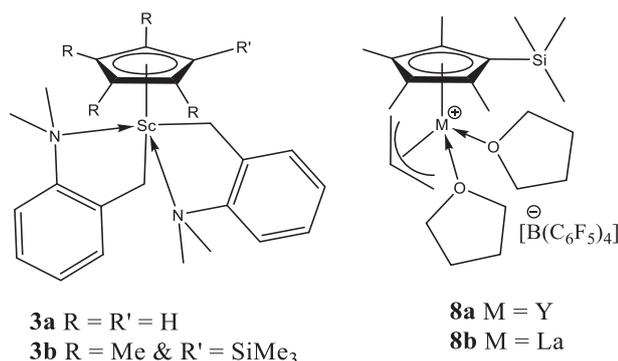


Figure 9: Complexes actifs en polymérisation de butadiène^{33,42}

Très peu de ces complexes ont été utilisés en polymérisation du butadiène. Okuda et al. ont évalué des complexes cationiques isolés et caractérisés dans le THF.³³ Le complexe **8a**, en présence de 5 équivalents de TiBA et en moins de 5 minutes, permet de convertir 1000 équivalents de butadiène. On remarque de nouveau une tendance différente entre les complexes cationiques isolés et les complexes cationiques formés *in situ*. Les complexes cationiques de faibles rayons ioniques sont plus actifs. Ainsi, le complexe **8b** est beaucoup moins actif que le complexe **8a** (13% de conversion en 5 minutes). Ces catalyseurs ne sont pas stéréospécifiques. Les complexes neutres **3a** et **3b** en présence de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ permettent à l'inverse de former un polybutadiène très stéréorégulier (>85% d'unités 1,4-*cis*) (Tableau 5).⁴²

Tableau 5 : Polymérisation de diènes-1,3 par les complexes **3a-b**⁴²

Complexes	Monomère	temps (min)	Conversion	Mn (Đ) ^a	1,4- <i>cis</i> / 1,4- <i>trans</i> / 3,4 ou 1,2
3a	Isoprène	1	100%	95 000 (1,35)	97/0/3
3a	Butadiène	1	100%	60 000 (1,32)	98/1/1
3b	Isoprène	20	95%	38 000 (1,10)	19/11/70
3b	Butadiène	5	100%	68 000 (1,21)	85/1/14

Conditions : 6 ml toluène, 25 °C, complexe = 19 μmol, diènes-1,3/Sc = 500

Les complexes **3a** et **3b** ont aussi été utilisés en polymérisation d'isoprène. Cela permet de comparer la différence de réactivité de ces complexes avec les monomères de structure très proche (Tableau 5). Pour le complexe **3a**, aucune différence entre l'isoprène et le butadiène en termes de conversion et de stéréospécificité n'a été observée. A l'inverse, avec le complexe **3b**, on constate une très grande différence suivant le monomère utilisé. En effet, le catalyseur **3b** est stéréospécifique

pour la formation d'unités 3,4 dans le cas du monomère isoprène. A l'inverse, ce complexe est stéréospécifique pour la formation d'unités 1,4-*cis* dans le cas du monomère butadiène. Ce résultat peut s'expliquer par l'encombrement stérique du ligand autour du métal qui diminue l'activité du complexe et la stéréospécificité du catalyseur. Cette modification de la stéréosélectivité est plus marquée dans le cas de l'isoprène que dans le cas d'un monomère plus petit tel que le butadiène.

b) Polymérisation de l'éthylène et du propylène

Les complexes possédant un seul ligand de type cyclopentadiényle ont aussi été utilisés en polymérisation de l'éthylène. Hou et al. ont testé le complexe **1e** en polymérisation de l'éthylène. L'activité du complexe **1e** en présence d'un équivalent de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sous une pression de 1 atm d'éthylène dans le toluène est de $400 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Sc}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.⁴⁷ En synthétisant les complexes **9-13**, Cui et al. ont voulu étudier deux paramètres :

- Si l'ajout d'un bras donneur phosphazène permettrait d'améliorer l'activité du catalyseur
- la relation entre la taille du métal et l'activité en polymérisation de l'éthylène

Parmi ces complexes, seuls les complexes à base de scandium activés par $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sont actifs en polymérisation en présence 10 équivalents de TIBA. Le complexe **10a** est le plus actif ($390 \text{ Kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Sc}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).⁴⁸

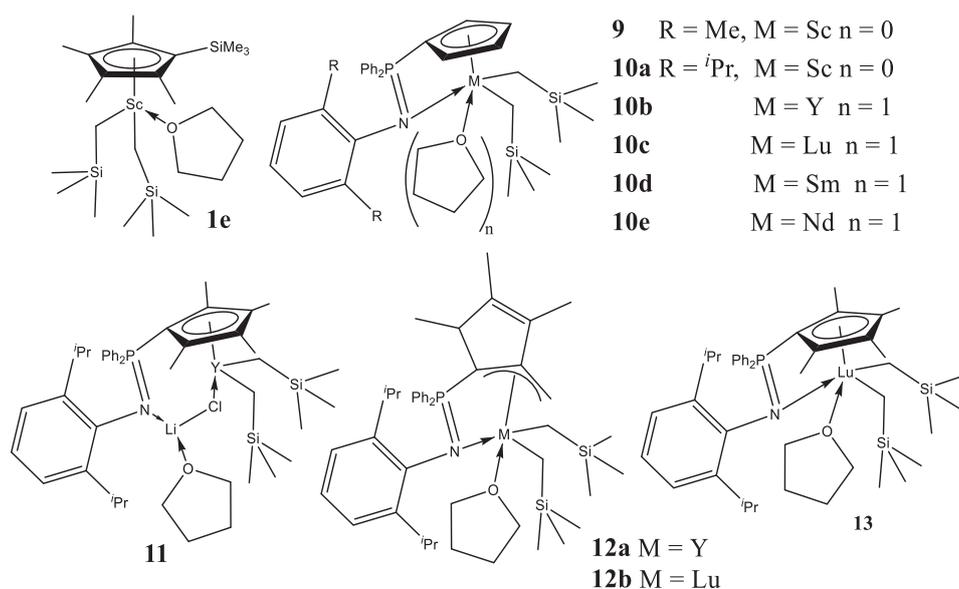


Figure 10: Complexes testés en polymérisation d'éthylène^{40,48}

Un seul exemple de polymérisation de propylène a été publié dans la littérature.⁴⁹ Les complexes **1e** et **3b** ont été testés en polymérisation de propylène en présence d'un équivalent de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sous 0,2 MPa de propylène à 25 °C. Le complexe **1e** est beaucoup plus actif que le complexe **3b**. En effet, le complexe **1e** permet de former 0,59 g de polypropylène en moins 2 minutes alors que le complexe **3b** forme 0,40 g de polypropylène en 120 minutes.

Afin de mieux comprendre l'effet du groupement R lié au métal (CH_2SiMe_3 , C_3H_5 et $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) sur l'amorçage de la polymérisation de différents monomères (isoprène, butadiène, éthylène, propylène, styrène et hexène-1), les auteurs ont réalisé des calculs de DFT.⁵⁰ Hou et al. ont pris comme complexe de référence Cp^*ScR^+ . On remarque, sur la figure 11, que parmi l'ensemble des groupements R, le groupement silylméthyle permet plus facilement l'insertion du monomère. En

effet, les barrières énergétiques de l'insertion de l'éthylène ou du butadiène sont les plus faibles avec le complexe **1** ($\text{Cp}^*\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)^+$) comparées aux autres complexes (**2** $\text{Cp}^*\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)^+$, **3** $\text{Cp}^*\text{Sc}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)^+$).

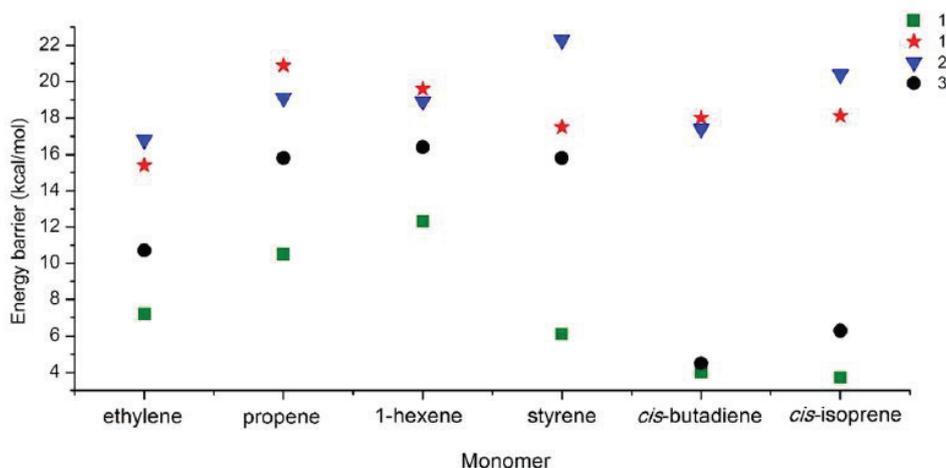


Figure 11: Barrière d'énergie libre pour l'amorçage de la polymérisation de différentes oléfines pour des complexes cationiques (**1** $\text{Cp}^*\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)^+$, **1'** $\text{Cp}^*\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})^+$, **2** $\text{Cp}^*\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)^+$, **3** $\text{Cp}^*\text{Sc}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)^+$)⁵⁰

Le défaut du groupement C_3H_5 est que la coordination d'une oléfine permet de former un intermédiaire bien plus stable que dans le cas du groupement silylméthyle (Figure 12). Cela va ainsi demander plus d'énergie pour franchir l'état de transition. Le groupement $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ est le plus défavorable pour l'insertion d'oléfine. Cela est dû à l'encombrement stérique du substitut NMe_2 .

Les auteurs ont aussi modélisé l'ajout d'un THF sur le métal (**1'**). Dans ce cas, la barrière énergétique d'amorçage de la chaîne est plus élevée que pour le complexe (**1**) (sans THF). La présence du THF diminue la vitesse de la propagation.

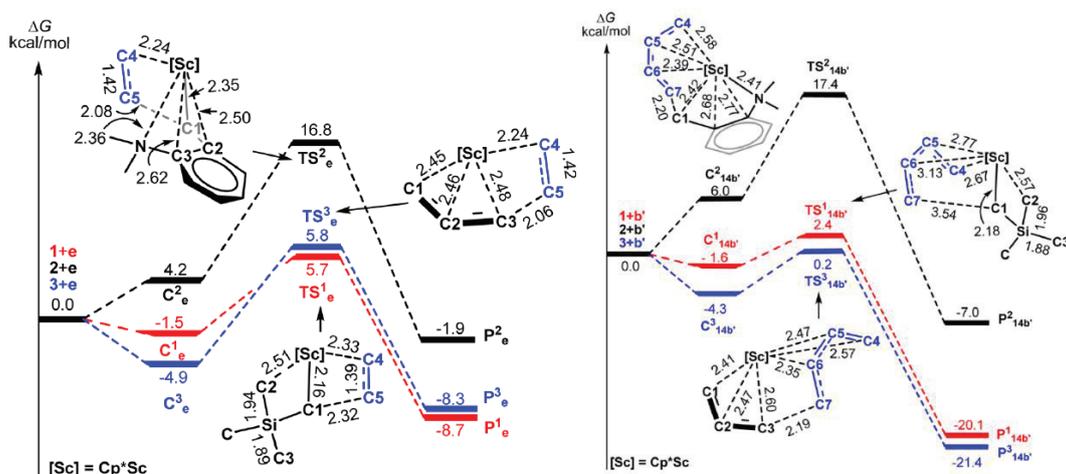


Figure 12 : Profil énergétique des complexes cationiques [**1** $\text{Cp}^*\text{ScCH}_2\text{SiMe}_3^+$, **2** $\text{Cp}^*\text{ScCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2^+$, **3** $\text{Cp}^*\text{Sc}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)^+$] pour l'initiation de chaîne : amorçage de l'éthylène (à gauche), amorçage du butadiène (à droite)⁵⁰

c) Copolymérisation

Les complexes de type $CpMR_2$ ont aussi été utilisés en copolymérisation. Nous nous sommes intéressés aux copolymérisations entre les différents monomères : éthylène, isoprène, butadiène, styrène, propylène (Figure 13).

Le complexe **3a** activé par $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ a été testé en copolymérisation butadiène/isoprène.⁴² L'activité et la stéréospécificité est identique en homopolymérisation et copolymérisation. La copolymérisation se fait extrêmement vite (moins d'une minute pour convertir 1000 équivalents de butadiène et 1000 équivalents d'isoprène).

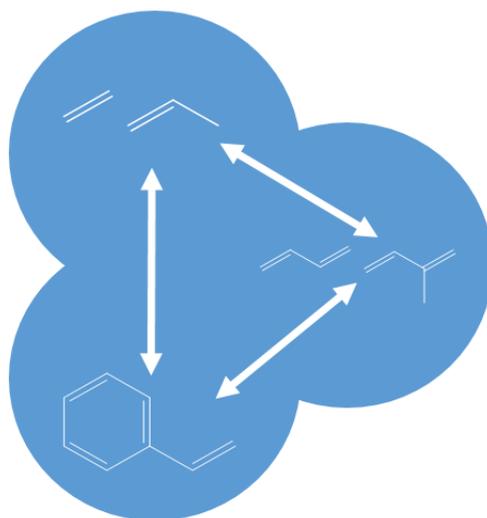


Figure 13: Ensemble de copolymérisations: éthylène/diène-1,3, styrène/diène-1,3 et styrène/éthylène

Hou et al. ont testé les complexes **1a-e** en copolymérisation isoprène/éthylène (Tableau 6).⁴⁰ Ils remarquent que plus l'encombrement stérique augmente, plus la teneur en unités isoprènes dans le polymère diminue. Le taux d'unité 3,4 est le même en homo-polymérisation d'isoprène et en copolymérisation éthylène-isoprène. De même, plus l'encombrement stérique autour du métal augmente, plus l'activité catalytique diminue. Les copolymères obtenus ne sont pas les mêmes. En effet, on obtient des copolymères statistiques lorsque les complexes **1a-b** sont utilisés. A l'inverse, quand les complexes **1c-e** sont utilisés, un copolymère alterné est obtenu. De même, il a été démontré (en traçant les courbes Fineman-Ross) que dans le cas du couple **1e**/[CPh₃][B(C₆F₅)₄], la coordination de l'éthylène est favorisée par rapport à celle de l'isoprène.

Tableau 6 : Polymérisation de l'éthylène par des complexes **1a-e** en copolymérisation éthylène/isoprène⁴⁰

Complexes	Isoprène (mmol)	Masse produit	% d'unités isoprène (% mol)	Mn (Đ)	% d'unités 3,4
1a	60	3,33 g	90	261 000 (1,56)	8
1b	60	2,57 g	89	281 000 (1,56)	15
1c	60	1,58 g	51	352 000 (1,3)	68
1d	60	1,99 g	50	310 000 (1,31)	57
1e	60	1,42 g	40	238 000 (1,26)	55

Conditions : ^a 40 ml C₆H₅Cl, 25 °C, complexe = 25 μmol, [CPh₃][B(C₆F₅)₄]/M=1, 1 atm d'éthylène, 5 min

L'utilisation de complexes bi-métalliques **4a-b** ne permet pas d'être plus actifs en copolymérisation isoprène/éthylène (Tableau 7)⁴⁴. Les deux tableaux nous permettent d'observer s'il existe un effet de solvant lors de la polymérisation (toluène versus C₆H₅Cl). On remarque que le choix du solvant n'influe pas sur la stéréospécificité et sur l'insertion d'isoprène (C₆H₅Cl 40% d'unités isoprène contre 37% dans le toluène). De plus, les complexes sont plus actifs dans le C₆H₅Cl que dans le toluène.

Tableau 7 : Copolymérisation éthylène/isoprène : par les complexes **1e** et **4a-b**⁴⁴

Complexes ^a	Solvant	Isoprène (mmol)	Masse produite (g)	% d'unités isoprène (% mol)	Mn (Đ)	% d'unités 3,4
1e^b	C ₆ H ₅ Cl	60	1,42 g	40	238 000 (1,26)	55
1e	toluène	50	0,97	37	34 000 (1,56)	63
4a	toluène	50	0,67	40	69 000 (1,56)	56
4b	toluène	50	0,62	43	54 000 (1,26)	53

Conditions : ^a 50 ml toluène, 25 °C, complexe = 21 μmol, [CPh₃][B(C₆F₅)₄]/M=1, 1 atm d'éthylène, 5 min , ^b 40 ml C₆H₅Cl, complexe = 25 μmol,

Le styrène est aussi très utilisé comme co-monomère. Le complexe **3a** activé par [CPh₃][B(C₆F₅)₄] a été testé en copolymérisation isoprène/styrène et en terpolymérisation butadiène/isoprène/styrène.⁴² Les auteurs constatent que le catalyseur polymérise d'abord les diènes-1,3 et finit par le styrène. Le polymère ainsi obtenu a donc d'un côté de très longs enchaînements de diènes-1,3 avec quelques unités de styrène, alors que c'est l'inverse à l'autre bout du polymère.

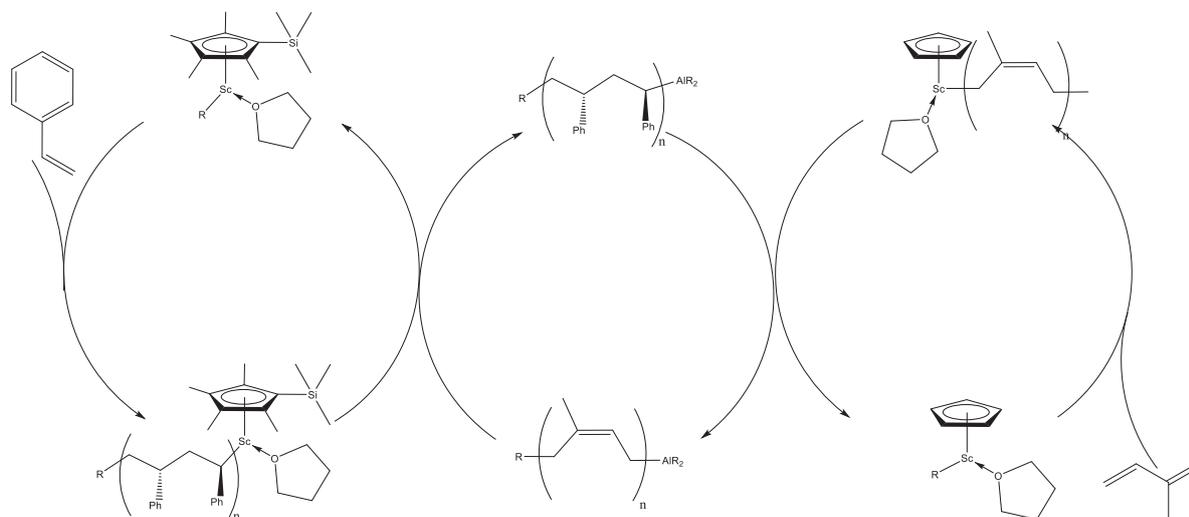


Figure 14 : Mécanisme de formation de copolymère isoprène (1,4-*cis*) / styrène⁵¹

Pour éviter d'avoir ce type de polymères diblocs, Hou et al. ont développé un nouveau procédé. Ce procédé permet d'obtenir un haut taux d'unités 1,4-*cis* et des blocs de polystyrène syndiotactique.⁵¹ Pour ce procédé, deux catalyseurs (**1a** et **1e**) activés par [CPh₃][B(C₆F₅)₄] et un agent de transfert (TiBA) sont utilisés. Chaque catalyseur polymérise un monomère. Le complexe **1a** est très actif en polymérisation de diènes-1,3 et très sélectif pour la formation d'unités 1,4-*cis*, mais faiblement actif pour la polymérisation de styrène. Le complexe **1e** est très actif en polymérisation du styrène et très syndiospécifique, mais faiblement actif pour la polymérisation de diènes-1,3. Le procédé permet d'obtenir des polymères avec des enchaînements de blocs de polyisoprène 1,4-*cis* et de blocs de polystyrène syndiotactique (Figure 14). Cependant, l'agent de transfert est peu efficace

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

notamment en présence du complexe **1e** (100 équivalents d'aluminium pour 1 chaîne par métal), mais lors de la copolymérisation, on observe une distribution de masse molaire bimodale en l'absence de TiBA. De plus, l'augmentation du nombre de TiBA permet de diminuer la masse molaire du copolymère (Tableau 8).

Tableau 8 : Copolymérisation styrène (St)/isoprène (Ip) par les complexes **1a**, **1e** et **1e + 1a**⁵¹

Complexe	St/IP	TiBA/Sc	temps (min)	conversion	Mn (Đ)	%PS	%PIP	1,4-cis /1,4-trans /3,4	Efficacité ^b
1e	500/0	100	1	100	48 900 (1,4)	100	0		106
1a	500/0	5	60	91	90 100 (1,11)	100			53
1e	0/500	10	10	26	28 200 (1,36)	0	100	5/54/41	31
1a	0/500	30	10	100	55 100 (1,46)	0	100	97/0/3	62
1e+1a	250/250	0	20	35 (styrène)	39 800 (1,4)	92	8	4/50/46	
				92 (isoprène)	82 400 (1,9)	99		98/0/2	
1e+1a	250/250	5	10	100	109400 (1,43)	50	50	98/0/2	
1e+1a	250/250	20	10	100	46200 (1,79)	50	50	98/0/2	

Conditions : ^a 40 ml toluène, 25 °C, complexe = 20 μmol, [CPh₃][B(C₆F₅)₄]/M=1, Efficacité^b $Efficacité = \frac{\text{masse polyisoprène}}{\text{Masse molaire du polyisoprène} \times \text{nombre de mol de complexe de scandium}} \times 100$ exemple : si l'efficacité est de 100% alors il y a une chaîne de polymère par scandium (en l'absence de mécanisme de terminaison)

L'utilisation de deux catalyseurs (où chaque catalyseur est très stéréospécifique) pour la polymérisation de copolymères s'étend au-delà des complexes de terre rare cationiques. En effet, Zinck et al. ont aussi réussi à former des copolymères isoprène-styrène en utilisant des complexes de terre rare neutres.⁵²

II.2 Catalyseurs de type Fluorényle et Indényle

Après avoir observé les complexes de terres rares portant un ligand de type cyclopentadiényle, nous allons étudier les complexes de terres rares portant un ligand de type fluorényle et indényle obtenus par la voie organométallique.

a) Polymérisation de diènes-1,3

Luo et al. ont isolé puis utilisé le complexe **14** en polymérisation de l'isoprène en présence de TiBA et de [CPh₃][B(C₆F₅)₄] (Tableau 9).⁴⁵ Comme pour les complexes **7a-b** qui ont le même bras donneur (Me₂SiNC₅H₈), ils obtiennent dans les mêmes conditions un polymère avec un très haut taux d'unités 1,4-cis. Il semblerait donc que modifier le catalyseur par le passage d'un ligand de type C₅Me₄ à un ligand de type indényle n'a pas d'effet sur la stéréospécificité du catalyseur. De plus, l'activité augmente en passant du ligand C₅Me₄ au ligand indényle (24% de conversion pour le complexe **7a** contre 36% pour le complexe **14**).

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

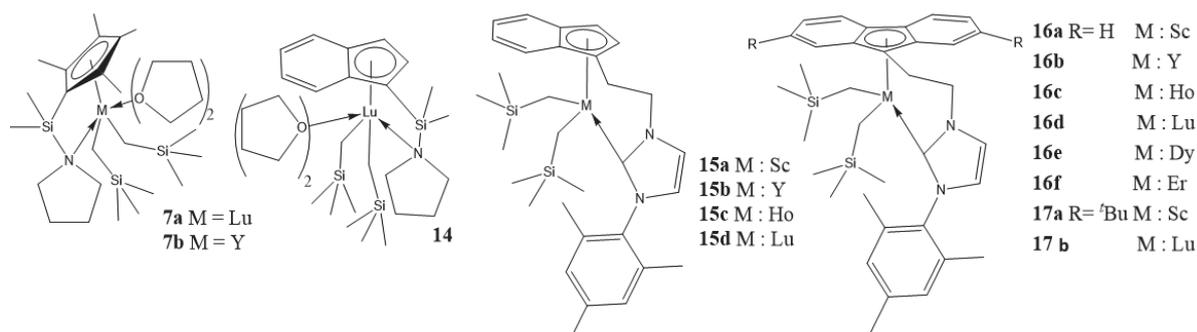


Figure 15 : Structure moléculaire des complexes 7a-b, 14, 15a-d, 16a-e et 17a-b^{45,53}

Le même effet a été observé en passant d'un ligand indényle (complexe 15a-d) à un ligand fluorényle (16a-d).⁵³ Les catalyseurs 16a-d sont plus actifs que les catalyseurs 15a-d (Tableau 9). On remarque de nouveau que le changement du bras donneur influe sur la régiospécificité du catalyseur. En effet, le bras donneur de type carbène permet de former un polymère composé majoritairement d'unités 3,4. Le changement du ligand indényle par un ligand fluorényle permet de rendre le catalyseur stéréospécifique en formant du polyisoprène 3,4 syndiotactique. Comme constaté précédemment, plus le rayon ionique du métal est gros plus l'activité en polyisoprène est élevée. D'une manière surprenante, les complexes à base de scandium se sont avérés inactifs en polymérisation de diènes-1,3.

Tableau 9 : Polymérisation de l'isoprène : par les complexes 14, 15a-b et 16a-d^{45,53}

Complexes	Temps	Conversion (%)	% d'unités 3,4 ou 1,4 <i>cis</i>	Mn (Đ)
14 ^b	10min	36	98 (1,4- <i>cis</i>)	82 000 (1,65)
15a	6h	trace		
15b	6h	50	89 (3,4)	20 300 (1,36)
15c	6h	93	76 (3,4)	38 100 (1,4)
15d	6h	15	91 (3,4)	-
16a	6h	trace		
16b ^c	4h	100	98 (3,4)	47 200 (1,06)
16c ^c	3h	100	98 (3,4)	93 400 (1,07)
16d ^c	6h	100	99 (3,4)	40 800 (1,05)

Conditions : ^a 3ml toluène, 25°C, complexe = 10 μmol, IP/M = 500, B/M=1, Al/M=10, ^b toluène/isoprène=3/1 (v/v), 25°C, complexe = 20 μmol, IP/M = 500, B/M=1, Al/M=10, ^c3,4 syndiotactique

Cui et al. ont préparé les complexes 18a-i et ont montré que le changement de la fonction du bras donneur par une fonction pyridine modifie la stéréospécificité des catalyseurs.⁵⁴ Les catalyseurs 18b-i permettent de former majoritairement du polyisoprène 3,4 (Tableau 10). Pour les complexes de lanthanides, on remarque que plus le métal est petit, plus le taux d'unités 3,4 dans le polymère augmente. En effet, plus le rayon ionique diminue plus l'encombrement stérique du ligand est important. Or, comme on l'a observé précédemment, plus l'encombrement stérique augmente, plus on favorise la formation d'unités 3,4.

Nous observons dans le Tableau 10 que le rayon ionique du métal influe sur la masse molaire du polymère. Plus le métal est petit (sauf le scandium), plus la masse molaire du polymère est faible (Lu **c** < Tm **d** < Er **e** < Y **b**, Ho **f** < Dy **g** < Tb **h** < Gd **i**). Pour le lutécium, on observe que le nombre de chaînes par métal (*N*) est égal au nombre d'équivalents de TiBA. Les auteurs constatent aussi que plus le nombre d'équivalents de TiBA augmente, plus la masse molaire diminue. Pour finir, ils ont aussi remarqué que les bouts de chaînes des polymères se terminent par un groupement -CH₂CHMe₂ provenant du TiBA. Ce résultat indique que le TiBA est un agent de transfert de chaîne et que cet échange de chaîne est favorisé par les métaux de faible rayon ionique.

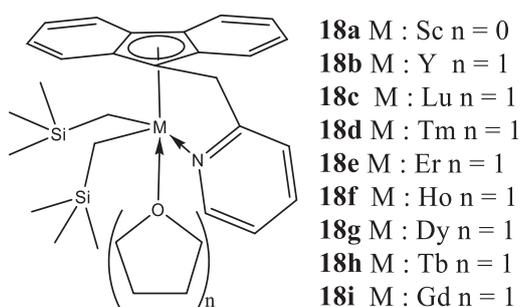


Figure 16 : Structure moléculaire des complexes **18a-i**⁵⁴

Cui et al. ont étudié la polymérisation avec deux catalyseurs qui ont une stéréospécificité différente **18a** (1,4-*cis* majoritaire) et **18c** (3,4 majoritaires) en présence d'un agent de transfert (TiBA). En effet, un copolymère multi-block 1,4/3,4 est obtenu. La formation de ce copolymère est expliquée par un transfert de chaîne entre les deux catalyseurs par l'intermédiaire du TiBA.

Cui et al. ont aussi étudié le complexe **18b** en polymérisation du butadiène et de l'isoprène.⁵⁵ Une conversion plus rapide avec le monomère butadiène qu'avec le monomère isoprène a été notée (51% de conversion pour l'isoprène en 6min contre 75% pour le butadiène en 1,5 min). De plus, la stéréospécificité du catalyseur obtenu dépend du monomère (3,4 pour l'isoprène et 1,4 pour le butadiène).

Tableau 10 : Polymérisation de l'isoprène par les complexes **18a-i**⁵⁴

Rayon ionique	Complexes	Al/M	1,4/3,4	Mn(Đ)	N ^b
0,89 Å	18a (Sc)	40	79/21	8 900 (1,7)	15
1,04 Å	18b (Y)	40	18/82	15 800 (2,01)	9
1,00 Å	18c (Lu)	40	16/84	3 500 (1,72)	40
1,02 Å	18d (Tm)	40	12/88	4 100 (2,34)	34
1,03 Å	18e (Er)	40	10/90	8 900 (2,61)	15
1,04 Å	18f (Ho)	40	14/86	14 400 (2,22)	10
1,05 Å	18g (Dy)	40	17/83	11 300 (2,85)	12
1,06 Å	18h (Tb)	40	20/80	19 000 (2,22)	7
1,08 Å	18i (Gd)	40	38/62	28 600 (1,8)	5
1,00 Å	18c (Lu)	10	16/84	13 700 (1,93)	10
1,00 Å	18c (Lu)	60	17/83	2 400 (1,65)	60
	18a & 18c (Sc/Lu=9)	10	53/47	7 700 (2,13)	-
	18a & 18c (Sc/Lu=1)	10	21/79	6 400 (1,75)	-
	18a & 18c (Sc/Lu=0,11)	10	18/82	6 800 (1,75)	-

Conditions : ^a 8g toluène, 25°C, complexe = 10 μmol, IP/M = 2000, B/M=1, temps 8h, conversion >99% ^b

N: nombre de chaîne par métal = 2000 × *M*_{isoprène} ÷ (*M*_{polymer} - *M*_{isobutane})

Cette différence de stéréospécificité du catalyseur en fonction du monomère utilisé a été expliquée par calcul DFT (Figure 17). L'espèce active modélisée est issue de la cationisation de **18b** par $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et l'interaction alkylaluminium-yttrium n'est pas prise en compte. Ces résultats mettent en évidence que, dans le cas du monomère isoprène, l'insertion d'une unité 3,4 permet d'avoir les états de transitions plus faibles et les énergies d'activation les plus basses que l'insertion d'unité 1,4. A l'inverse, dans le cas du monomère butadiène, l'insertion du monomère après une unité 1,2 permet de former une espèce stabilisée par une double liaison intramoléculaire. Cette stabilité va rendre plus difficile une nouvelle insertion 1,2. En effet, l'énergie d'activation est de 28,4 kcal/mol, contre 14,3 kcal/mol dans le cas d'une insertion d'une unité 1,4-*cis*. La formation d'unité 1,2 est donc défavorisée dans le cas du butadiène.

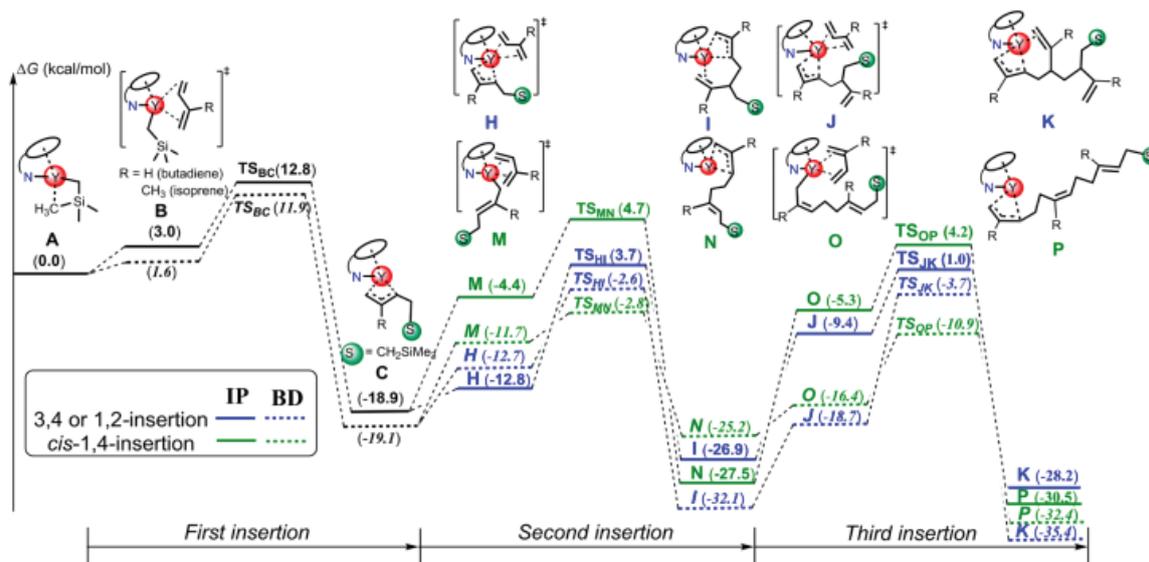


Figure 17 : Profil énergétique de la polymérisation du butadiène et de l'isoprène catalysée par le complexe **18b** cationique ⁵⁵

Ils ont ensuite testé la copolymérisation de ces deux monomères (Tableau 11). Comme le butadiène réagit plus vite que l'isoprène, on remarque que la composition du polymère varie au cours du temps. Le polymère est composé majoritairement de butadiène au début de la réaction.

Tableau 11 : Copolymérisation butadiène/isoprène par le complexe **18b** ⁵⁵

[IP]/[BD]	Conversion	Conversion BD	% d'unités BD
1	34	57	84
1	56	86	77
5	18	51	48
5	31	69	37

Conditions : ^a toluène, 15°C, complexe = 0,1 mmol.L⁻¹, Al/Y= 10, B/M=1, [BD] : [M] = 80-2000, [IP] : [M] = 800-2000

b) Polymérisation de l'éthylène

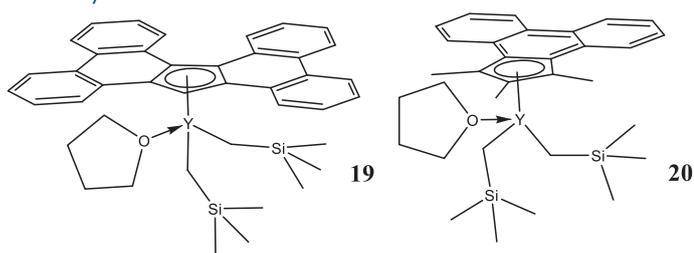


Figure 18: Structure moléculaire des complexes **19** et **20**^{56,57}

Berg et al. ont synthétisé des complexes d'yttrium portant un ligand de type fluorényle et indényle très étendu (**19** et **20**).^{56,57} Le complexe **19** en présence de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ est actif en polymérisation de l'éthylène (5 atm) avec une activité de $20 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_Y^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Le complexe **20** est actif en présence de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en polymérisation de l'éthylène. L'activité obtenue sous 1 bar d'éthylène est de $36 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_Y^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

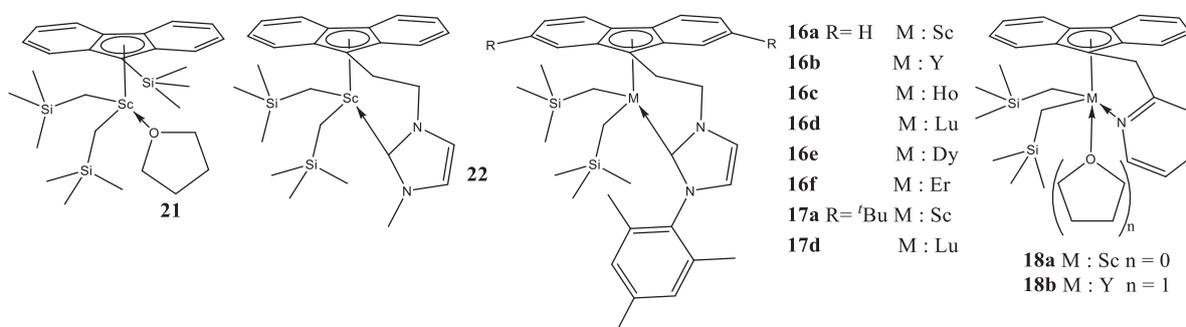


Figure 19: Structure moléculaire des complexes **21**, **22**, **16a-f**, **17a-b** et **18a-b**⁵⁸⁻⁶⁰

Très récemment, Cui et al. ont testé les complexes **21**, **22**, **18a-b** et **16a** en polymérisation de l'éthylène.⁵⁸ On remarque que l'ajout d'un bras donneur diminue l'activité (**21** versus **22**, **18a** versus **16a**) (Tableau 12). De plus, la nature du bras donneur influence aussi sur l'activité (**18a** versus **16a**). Ici le complexe à base d'yttrium est très peu actif. Les complexes **15a**, **15d**, **16a-f**, et **17a-b** ont été testés en polymérisation de l'éthylène en présence de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et de TiBA. Seuls les complexes à base de scandium sont actifs en polymérisation d'éthylène avec une activité moyenne de $0,1 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_M^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ (Conditions: Sc (10 mmol), $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10 mmol), Al^iBu_3 (200 mmol), $P_{\text{éthylène}} = 1 \text{ atm}$).^{59,60}

Tableau 12 : Polymérisation de l'éthylène par les complexes **16**, **18a-b**, **21** et **22**⁵⁸⁻⁶⁰

Complexe	Temps	Masse polymère	Activité ^b	Mn (Đ)
18b	15 min	Trace	-	-
18a	5 min	0,146 g	175	5 700 (1,31)
21	5 min	0,459 g	550	10 500 (1,83)
16a	5 min	0,279 g	335	5 500 (1,51)
22	5 min	0,294 g	353	7 200 (1,42)

Conditions : ^a 3ml toluène, 70°C, complexe = 10 μmol, P = 4 bars, TiBA/M = 20, $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/M = 1$, ^b $\text{kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_M^{-1} \text{ h}^{-1}$

Après avoir synthétisé différents complexes cyclopentadiényle, indényle ou fluorényle possédant un bras phosphazène (**23a-c**, **24**, **25a-c**, **26** et **27a-b**), Cui et al. constatent de nouveau que seuls les complexes à base de scandium sont actifs en polymérisation d'éthylène. Leur objectif était d'étudier l'effet de l'alkylaluminium sur l'activité du complexe **23a** (figure 20).⁴⁸ Les résultats obtenus

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

ont montré un rôle important du co-catalyseur sur l'activité ($\text{TiBA} > \text{AlEt}_3 \gg \text{AlMe}_3$) et sur la masse molaire du polyéthylène (plus faible masse molaire en présence de TiBA qu'en présence de TEA). Pour finir, on remarque aussi que plus l'encombrement stérique autour du métal est important, moins ce complexe est actif en polymérisation (**10a** versus **25a**).

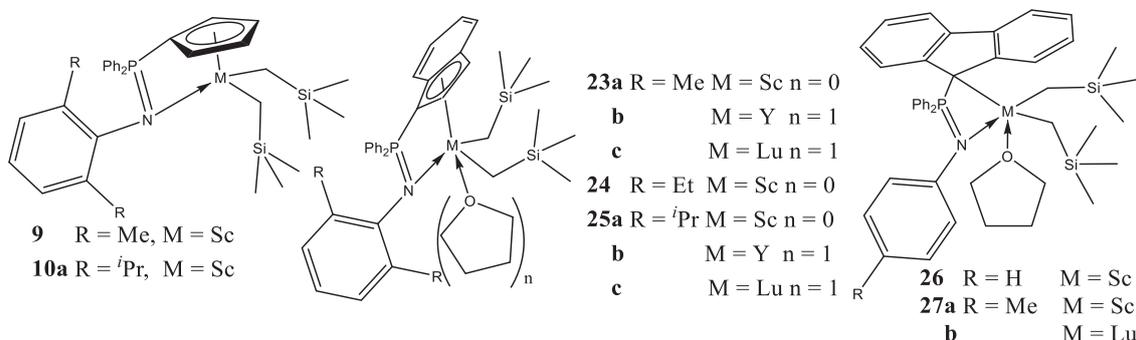


Figure 20 : Structure moléculaire des complexes **9**, **10a**, **23a-c**, **24**, **25a-c**, **26** et **27a-b**⁴⁸

Tableau 13 : Polymérisation de l'éthylène par les complexes **9**, **10a**, **23a**, **24**, **25a**, **26** et **27a**⁴⁸

Complexe	AlR ₃	Activité ^b	Mn (Đ)
9	Al <i>i</i> Bu ₃	162	10 600 (5,34)
10a	Al <i>i</i> Bu ₃	390	5 000 (16,9)
23a	AlMe ₃	trace	
23a	AlEt ₃	168	9 100 (5,72)
23a	Al <i>i</i> Bu ₃	360	6 700 (1,97)
24	Al <i>i</i> Bu ₃	120	4 200 (2,34)
25a	Al <i>i</i> Bu ₃	264	5 800 (2,65)
26	Al <i>i</i> Bu ₃	108	3 300 (1,58)
27a	Al <i>i</i> Bu ₃	216	14 100 (2,07)

Conditions : ^a 50ml toluène, 50°C, complexe = 20 μmol, P= 1 bar, t= 5 min, Al/Y= 10, [CPh₃][B(C₆F₅)₄]/Y=1, ^b kgPE mol_{Sc}⁻¹ h⁻¹

c) Copolymérisation

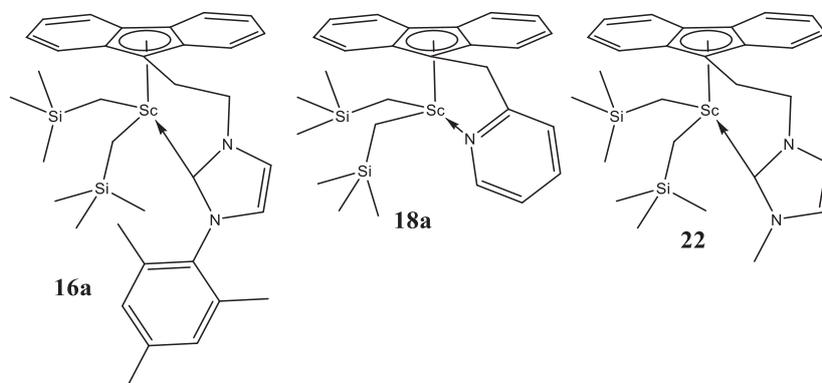


Figure 21 : Structure moléculaire des complexes **16a**, **18a**, **22**, et **19a-b**^{58,61-63}

Les complexes **16a**, **18a** et **22** ont été étudiés en copolymérisation d'éthylène et de styrène (tableau 14).^{58,61-63} L'ensemble de ces tests de polymérisation montre un taux d'incorporation du styrène inférieur à 56%. Cependant, pour obtenir ces résultats, il faut une forte concentration de styrène et/ou une faible pression d'éthylène (1 bar) dans le milieu. L'insertion de l'éthylène est plus facile que l'insertion du styrène quelle que soit la structure du ligand cyclopentadiényle.

Tableau 14 : Copolymérisation éthylène/styrène par les complexes **16a**, **18a** et **22** en copolymérisation styrène-éthylène ^{a 58,61-63}

Complexe	T	Volume	Styrène	Ethylène	Temps	Masse produit	Conversion styrène	%Styrène (mol%)	Mn (Đ)	Tg (Tf)
22 ^b	70°C	3ml	3 mmol	4 bars	6 min	0,376g	92	46,8	11 100 (1,58)	18,4
16a	70°C	30ml	40 mmol	4 bars	30 min	2,11g	NA	22,5	150 000 (1,89)	-18,7
18a	40°C	35ml	16,7 mmol	1 bar	5 h	1,24g	53,1	43,9	20 400 (1,7)	28 (127)

Conditions : ^a complexe = 10 μmol, TiBA/Sc=20, [CPh₃][B(C₆F₅)₄]/Sc=1, t = 5 min ^b [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]

Pour la copolymérisation de l'éthylène et de octène-1 ou hexène-1, seuls les complexes **16a**, **16e-f** ont été étudiés en présence de TiBA et de [CPh₃][B(C₆F₅)₄].⁶⁰ Encore une fois, seul le complexe à base de scandium est actif (Tableau 15).

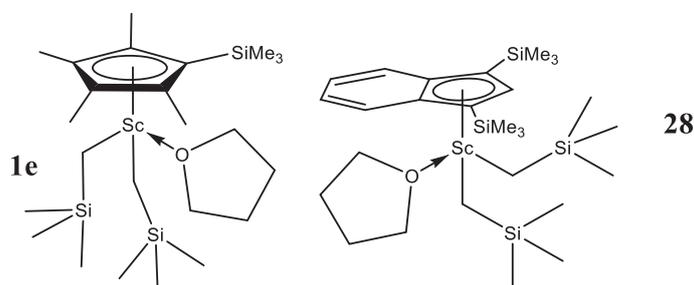


Figure 22 : Structure moléculaire des complexes **1e** et **28**

Le complexe **18f** (M:Ho) en présence de TiBA et de [CPh₃][B(C₆F₅)₄] permet de former des copolymères blocs styrène-butadiène-styrène, par ajouts successifs des monomères.⁶⁴

Li et al. ont testé la ter-polymérisation entre l'éthylène le propylène et l'isoprène avec les complexes **1e** et **28** en présence de [CPh₃][B(C₆F₅)₄].⁶⁵ Des polymères riches en éthylène ont été préparés (Tableau 16). L'augmentation de la concentration initiale d'isoprène augmente le pourcentage d'unités isoprène dans le polymère. Le complexe **28** plus encombré stériquement favorise l'insertion du propylène.

Tableau 15 : Copolymérisation α -oléfine/éthylène par le complexe **16a**^{a 60}

co monomère	débit comonomère	activité ^b	%co monomère (mol%)	Mn (Đ)	Tf (°C)
octène-1	0,1 mol/L	1 680	2,1	31 000 (2,4)	103,6
octène-1	0,2 mol/L	1 970	5	25 200 (2,2)	84,8
hexène-1	0,1 mol/L	760	2,95	55 200 (1,9)	116,8
hexène-1	0,2 mol/L	1 550	3,54	46 200 (2,2)	95,7

Conditions : ^a 200mL toluène, 40°C, complexe = 20 μ mol, P= 1 bar, TiBA/Sc=20, [CPh₃][B(C₆F₅)₄]/Sc=1, t = 5 min ^b kg_{Polymère} mol_{Sc}⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹

Tableau 16 : Ter-polymérisation éthylène/propylène/isoprène par les complexes **1e** et **28**⁶⁵

Complexe	P/E	Ip (mmol)	Temps (min)	Masse polymère	Activité ^b	Composition polymère IP/E/P	Mn (Đ)	Tg (Tf)
1e	5/1	2	5	0,46 g	368	13/72/15	70 000 (1,24)	-46 (116)
28	5/1	2	2	0,3 g	600	9/75/16	84 000 (1,5)	-50 (111)
1e	5/1	4	5	0,36 g	288	24/66/10	75 000 (1,29)	-46
28	5/1	4	5	0,4 g	320	27/60/13	95 000 (1,51)	-50
1e	19/1	4	15	0,35 g	93	25/60/15	63 000 (1,5)	-51
28	19/1	4	15	0,5 g	133	24/49/27	90 000 (1,6)	-52

Conditions : ^a 20mL toluène, 25°C, complexe = 15 μ mol, P= 2 bars, B/Sc=1 ^bkg mol_{Sc}⁻¹ h⁻¹

II.3 Catalyseurs de type cyclopentadiényle fusionnés avec un hétérocycle

a) Polymérisation du butadiène

Les complexes **29a** et **29b** ont été testés en polymérisation du butadiène (90% d'unité 1,4-*cis* pour **29a** et 85% d'unité 1,4-*cis* pour **29b**)(toluène 40ml, -10°C, complexe=10 μ mol, TiBA/Y=10, [CPh₃][B(C₆F₅)₄]/Y=1, [BD]₀/[Sc]=1000).⁶⁶ A notre connaissance, c'est l'un des rares cas où le nombre d'équivalents de TiBA n'influe pas sur la masse molaire du polydiène. Cela est d'autant plus surprenant que les auteurs observent un transfert de chaîne dans le cas de la polymérisation de l'éthylène.

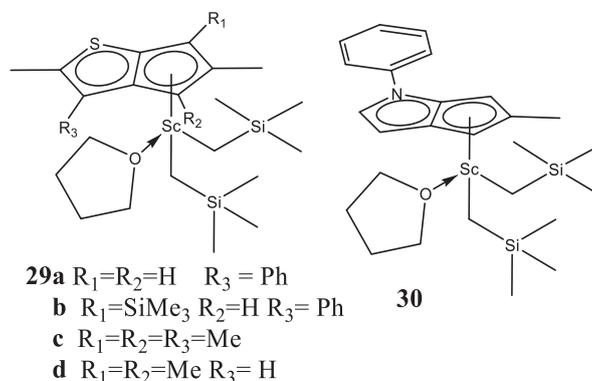


Figure 23 : Structure moléculaire des complexes **29a-d** et **30**^{66,67}

b) Polymérisation de l'éthylène

Cui et al. ont testé différents complexes de scandium (**30**, **29a** et **29c-d**) en polymérisation de l'éthylène en présence de TiBA et $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Tableau 17).⁶⁷ Ces complexes ont montré une forte activité en polymérisation d'éthylène.

Tableau 17 : Polymérisation de l'éthylène par les complexes **29a** **29c-d** et **30**⁶⁷

Complexe	Activité ^b	Mn (Đ)
30	700	1 700 (2,42)
29a	400	3 600 (2,94)
29c	900	5 000 (3,1)
29d	800	4 200 (2,85)

Conditions : ^a 30mL toluène, 40°C, complexe = 10 μmol, P= 1 bar, Al/Y= 10, B/Y=1, t = 5 min ^bkg_{PE} mol_M⁻¹h⁻¹

Le complexe **29d** activé par $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ a ensuite été testé sans alkylaluminium (tableau 18) en polymérisation de l'éthylène. Les masses molaires moyennes en nombre sont beaucoup plus importantes, mettant ainsi en évidence le rôle de transfert de chaîne du TiBA. Ce complexe étant actif sans TiBA, ce même groupe a voulu étudier les effets d'ajout d'une base de Lewis dans le milieu. Cui et al. ont montré (Tableau 18)⁶² que la nature de la base de Lewis influe sur l'activité. La pyridine diminue fortement l'activité tant dis que le THF ou Py-F₅ a peu d'influence sur l'activité du catalyseur.

Tableau 18 : Polymérisation de l'éthylène par le complexe **29d**⁶²

Base de Lewis	Masse polymère (g)	TOF (10 ³ h ⁻¹)	Mn (Đ)
-	0,58	25,1	51 000 (2,6)
THF	0,47	20,1	61 000 (2,8)
Pyridine	0,13	5,6	45 000 (2,7)
Py-F ₅	0,56	24	72 000 (2,7)

Conditions : ^a 35mL toluène, 40°C, complexe = 10 μmol, P= 1 bar, Base de Lewis/ $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ /M=1/1/1, t = 5 min^b

c) Copolymérisation

Comme nous l'avons démontré plus haut, la copolymérisation diène-1,3 – éthylène est difficile, car, très souvent l'insertion du diènes-1,3 dans le polymère est plus rapide que celle de l'éthylène entraînant ainsi une dérive de composition. Cui et al. l'ont encore démontré avec le complexe **29a** (Figure 24).⁶⁶ Les quantités de butadiène sont ajoutées en début de réaction (procédé 1, Figure 25), on forme des blocs polybutadiène puis le polymère s'enrichit en éthylène.

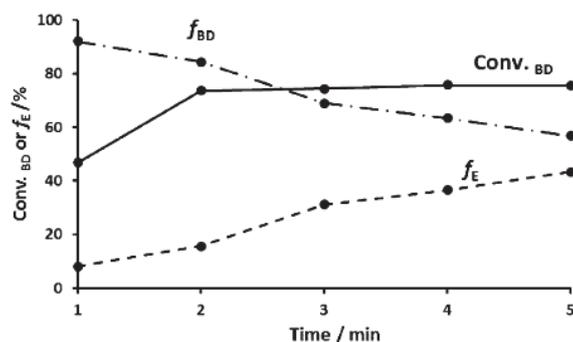


Figure 24 : Évolution de la courbe conversion du butadiène (Conv._{BD}), de la fraction d'éthylène (f_E) dans le polymère et de la fraction du butadiène f_{BD} au cours du temps ⁶⁶

Pour essayer d'obtenir un polymère qui a des faibles séquences d'enchaînement d'éthylène dans la chaîne, Cui et al. ont modifié le procédé de synthèse. Dans ce procédé (procédé **2**, Figure 25), le catalyseur (80 μ mol) est en présence de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ de TiBA et d'un mélange d'éthylène et de butadiène (9% massique) dilués dans du toluène (120ml). Ce système est alimenté en continu sous flux d'éthylène et de butadiène. La manipulation se termine quand le butadiène, initialement dans le réacteur, a été totalement consommé. Cependant, avec le complexe **29a**, ils ne parviennent pas à obtenir des enchaînements d'unités d'éthylènes en dessous de 34-63 unités. La modification du ligand par un ajout d'un groupement encombrant (SiMe_3 : **29b**) permet d'obtenir de très faibles séquences d'enchaînements d'unités d'éthylène dans le polymère.

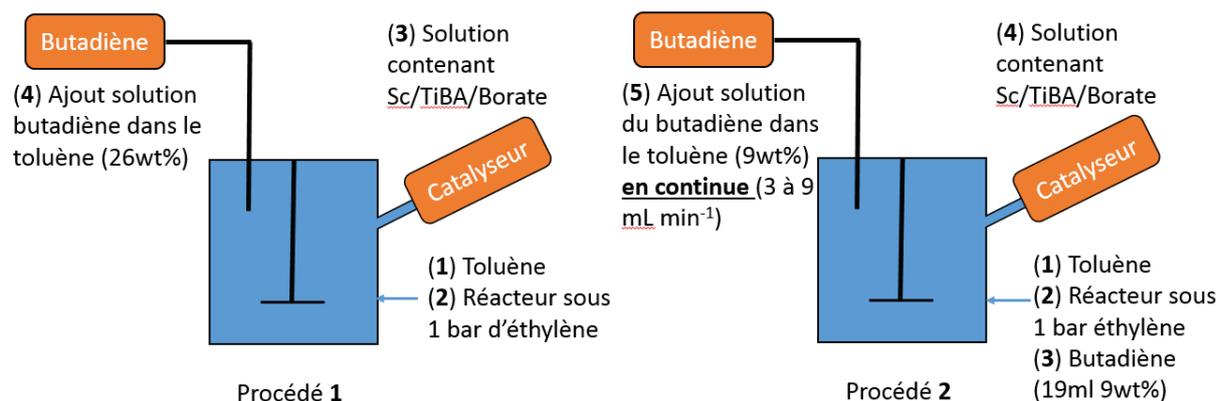


Figure 25 : Comparaison de deux procédés utilisés pour la copolymérisation éthylène-butadiène ⁶⁶

Cui et al. ont voulu tester les complexes **29a-b** pour la copolymérisation styrène-éthylène. Ils remarquent ainsi que l'augmentation de l'encombrement stérique (**29b**) permet d'augmenter le taux d'unité styrène dans le polymère. ⁶²

Tableau 19 : Copolymérisation éthylène/styrène par le complexe **29a-b** ^{a 62}

Complexe	Masse produit	TOF	%co monomère (mol%)	Mn (Đ)	Tg (Tf)
29a	0,1g	2,4	27,6	134 000 (1,3)	19 (124)
29b	0,89g	14,8	58	514 000 (1,6)	62 (211)

Conditions: ^a 35mL toluène, 40°C, complexe = 10 μ mol, P= 1 bar, TiBA/Sc=2, $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Sc}=1$, t = 5 min, $[\text{St}]_0=0,45\text{mol L}^{-1}$ ^b $\text{kg}_{PE} \text{mol}_{Sc}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$

III Préparation et propriétés catalytiques des complexes post-métallocène de terres rares de type L^nMR_2

Au cours de cette partie, nous allons nous intéresser aux complexes post-métallocène de terres rares de type $(L^X)MR_2$ obtenus par la voie organométallique. Nous nous sommes limités particulièrement aux complexes utilisés principalement en polymérisation de diènes-1,3 ou d' α -oléfines.

III.1 Catalyseurs de type amidinate

L'une des familles de ligands post-Cp que l'on retrouve le plus dans la littérature sont les ligands amidinate. C'est Hessen et al. qui sont les premiers à synthétiser des complexes amidinate de terres rares.⁶⁸ L'avantage de ce ligand est qu'il nécessite peu d'étapes de synthèses. Les groupements -2,6- $iPrC_6H_3$ permettent d'augmenter l'encombrement stérique autour du métal et ainsi d'éviter la redistribution de ligand (Schéma 13).⁶⁹

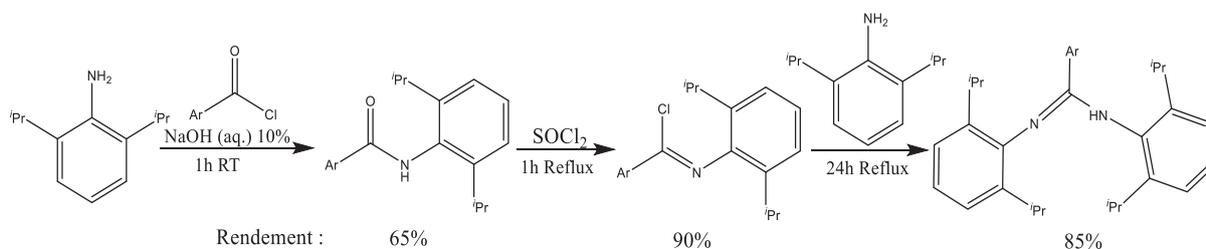


Schéma 13 : Synthèses du réactif amidinate permettant la formation du complexe **31**⁶⁹

a) Polymérisation de diènes-1,3

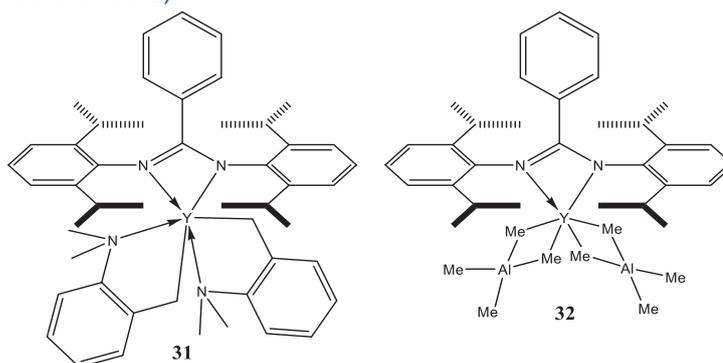


Figure 26 : Structure moléculaire des complexes **31** et **32**⁷⁰

Hou et al. sont les premiers à avoir testé ce type de complexe amidinate en polymérisation d'isoprène (Figure 26).⁷⁰ Les résultats obtenus montrent que le cocatalyseur influence sur la régiosélectivité du catalyseur (Tableau 20). En effet, le complexe **31** activé par $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ en présence de $AlMe_3$ forme un catalyseur 1,4-*cis* stéréospécifique. Ce même complexe seul (ou en présence de TiBA ou TEA) permet de former un catalyseur stéréospécifique qui conduit à du polyisoprène 3,4 isotactique (jusqu'à 99% de séquence *mmmm*). Les auteurs ont proposé

l'hypothèse que cette différence de stéréospécificité était due à la formation d'une espèce hétérotrimétallique (**32**) en présence de TMA.

Des calculs de DFT ont permis de montrer qu'une coordination 3,4- η^2 de l'isoprène sur le métal est responsable de la formation du polyisoprène 3,4 isotactique.⁷⁰ A notre connaissance, c'est le seul exemple de ce type de coordination d'un diène-1,3 sur une terre rare qui a été décrit dans la littérature. En effet, les calculs DFT montrent que l'encombrement stérique autour du métal est trop grand pour une coordination 1,4 du monomère sur le métal (Schéma 14).

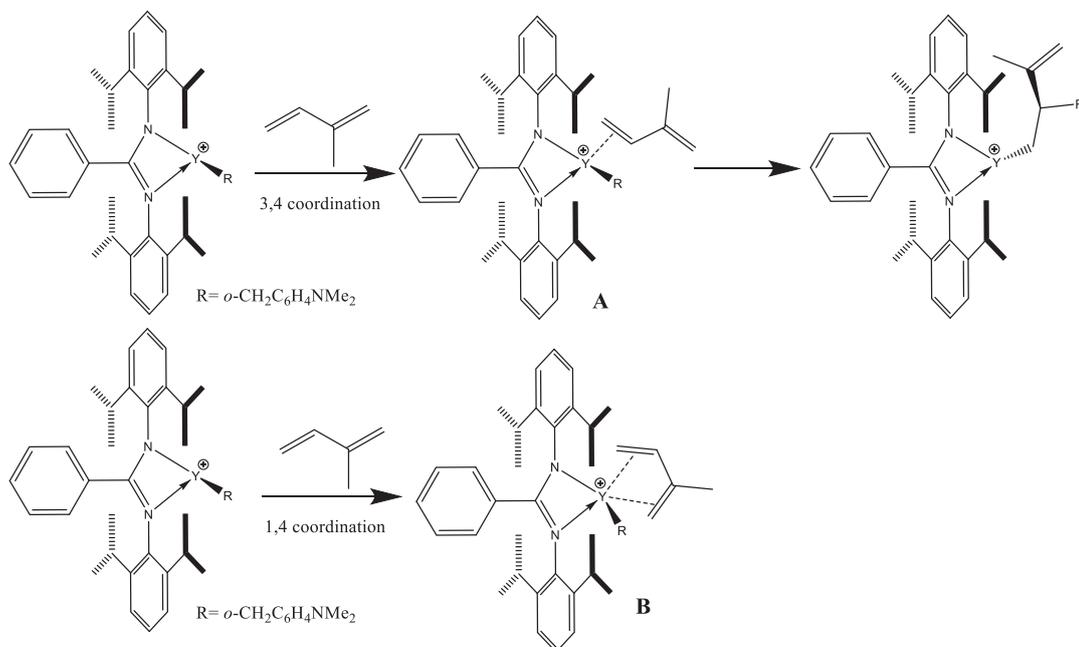


Schéma 14 : Comparaison des modes de coordination de l'isoprène ⁷⁰

En 2018, Zhang et al. ont fait d'autres découvertes avec le complexe **31**.⁷¹ Ils arrivent à former des dirégloblocs polyisoprènes avec une partie 3,4 et une partie 1,4-*cis*. Pour faire ce polymère, le complexe **31** est activé par $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ puis mis en contact avec du TiBA et de l'isoprène formant ainsi du polyisoprène 3,4 (Schéma 15). Ils ajoutent ensuite du AlMe_3 . Celui-ci réagit avec le catalyseur pour former un nouveau complexe cationique d'yttrium sans ligand amidinate. Ce catalyseur en présence d'isoprène donne du polyisoprène (1,4-*cis*), formant ainsi des dirégloblocs polyisoprènes avec une partie 3,4 et une partie 1,4-*cis*. Ce résultat a été expliqué par la modification de l'espèce active au cours de la catalyse de polymérisation par abstraction d'un ligand amidinate avec l'alkylaluminium.

Tableau 20 : Polymérisation de l'isoprène par les complexes **31** et **32**^{a 70}

Complexes	AlR_3	Temps	Conversion (%)	% 3,4/1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i>	Mn (Đ)
31	-	2min	100	91/9/0	137 000 (1,3)
31	Al^iBu_3	10min	100	96/3,9/0,1	99 000 (1,3)
31	AlEt_3	10min	100	96/4/0	61 300 (1,2)
31	AlMe_3	10min	100	3/91/6	66 000 (1,6)
32	-	10min	100	22/77,8/0,2	68 000 (1,8)

Conditions : ^a 10mL ClC_6H_4 , 25°C, complexe = 20 μmol , isoprène/[Y]=750, B/Y=1, Al/Y=5

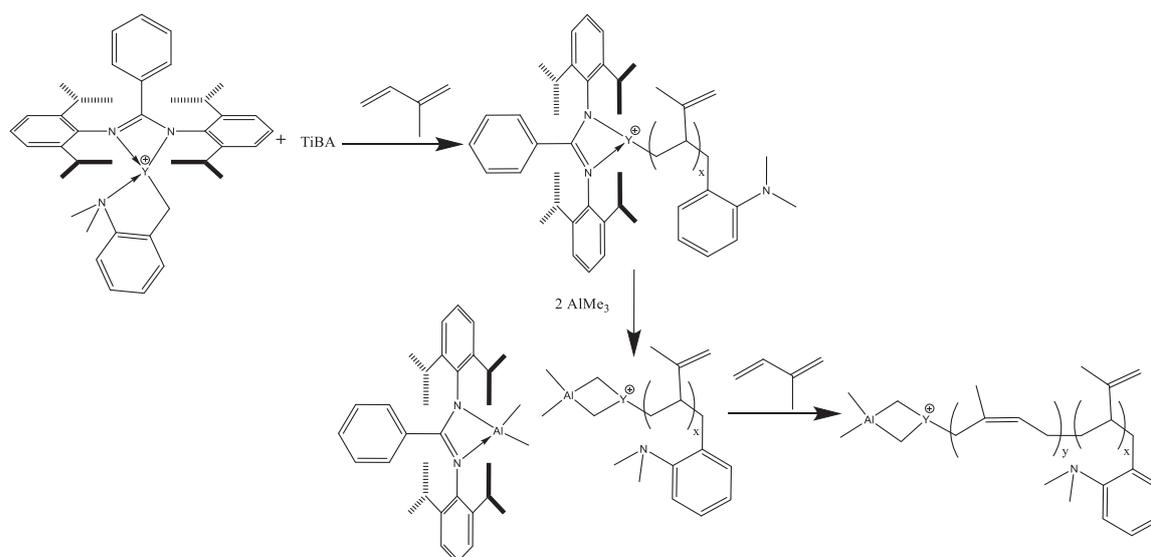


Schéma 15 : Modification de la stéréospécificité du catalyseur par abstraction du ligand amidinate par l'alkylaluminium AlMe_3 ⁷¹

Les groupes de Trifonov et al. et de Cui et al. ont comparé un complexe bidente d'yttrium (**33**) à des complexes tridentes de terres rares lors de la polymérisation d'isoprène (Figure 27). ^{72,73} Au niveau de la structure des ligands, on remarque que les complexes possédant un ligand tridente sont plus actifs (**33** versus **35a** ou **33** versus **37a**) (tableau 21). A l'inverse, l'augmentation de l'encombrement stérique autour du métal (Me versus *i*Pr) diminue l'activité du catalyseur (**36b** vs **37b** et **36c** vs **37c**). Ces changements influent aussi sur la stéréospécificité du catalyseur. Le groupement -OMe permet de diminuer le taux 1,4-*trans*, tandis que le groupement PhN=P favorise la formation d'unités 1,4-*trans*. Sur les différents terres rares utilisés, plus la taille du métal augmente, plus le catalyseur est actif (Y,Er>>Lu) en favorisant la formation d'unités 1,4-*cis*.

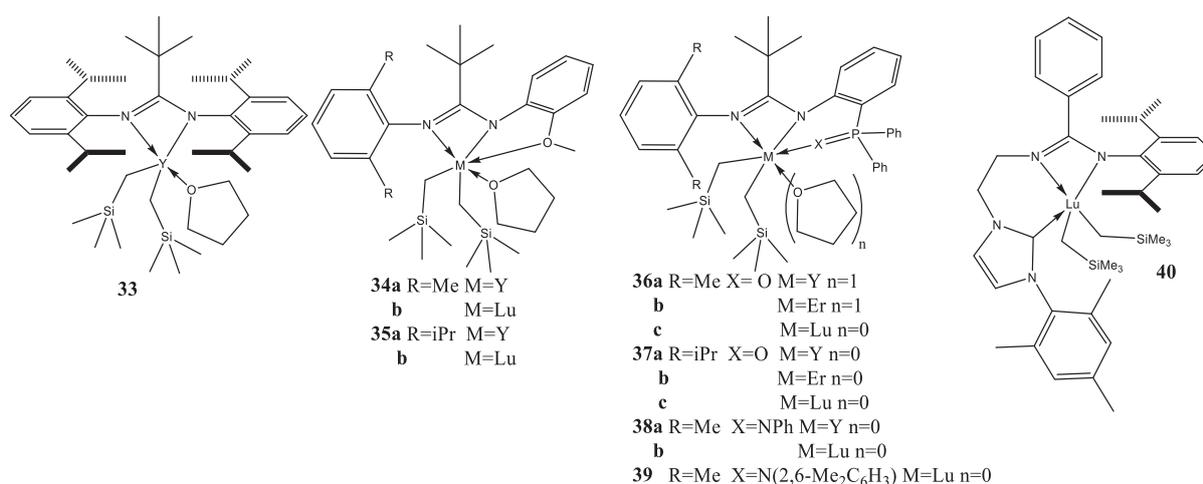


Figure 27 : Structure moléculaire des complexes **33**, **34a-b**, **35a-b**, **36a-c**, **37a-c**, **38a-b**, **39** et **40** ^{72,73}

De plus, l'influence de l'alkylaluminium lors de la polymérisation a aussi été élucidée. L'utilisation d'AlMe₃ ou d'AlEt₃ rend le système inactif. Cela est peut-être dû à la formation d'espèce bimétallique inerte. En effet, le type d'alkylaluminium peut augmenter la stéréospécificité du catalyseur. Ainsi, l'alkylaluminium HAl(*i*Bu)₂ permet d'augmenter les masses molaires ainsi que le taux d'unité 1,4-*cis* (87,4% versus 84,8%). Cela est d'autant plus surprenant que généralement l'utilisation de HAl(*i*Bu)₂ permet d'obtenir des polymères à plus faibles masses molaires du fait du fort transfert de chaînes à l'aluminium dans le cas de HAl(*i*Bu)₂.

Tableau 21: Polymérisation de l'isoprène par les complexes **33**, **35a**, **36a-c**, **37a-b**, **38a-b**, **39** et **40**^a

72,73

Complexes	Temps	Conversion (%)	% 1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i> /3,4	Mn (Đ)
33	6h	54	59,1/9,6/31,1	63 200 (2,15)
35a	1h	99	48/2/52	130 000 (2,12)
36a	1h	100	91,6/2,7/5,7	34 300 (2,49)
36b	0,5h	99	73,5/21,2/5,3	28 000 (1,56)
36c	2h	82	85,5/10,3/4,2	41 500 (1,53)
37a	0,5h	82	70/23/3,4	39 200 (1,50)
37b	0,5h	84	78,8/22/4,2	32 900 (1,53)
37b^b	0,5h	65	72,2/13,9/8,9	32 900 (1,53)
37c	0,5h	75	60/30,1/9,9	25 000 (1,05)
38a	24h	100	1,6/ 84,8 /13,6	25 000 (1,79)
38a^c	24h	100	0,2/ 87,4 /12,4	40 600 (1,49)
38b	24h	84	1/ 78,7 /20,3	10 500 (2,23)
39	0,5h	88	86,4/1,9/11,7	61 020 (3,18)
40^d	0,5h	99	-/-/ 98,7	96 300 (1,04)

Conditions : ^a 1mL toluène, 25°C, complexe = 10 µmol, isoprène/[M]=1000, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/M=1, TiBA/M=10, ^b, [PhNMeH][B(C₆F₅)₄]/M=1 ^c HAl(*i*Bu)₂ ^d 5mL ClC₆H₅, 25°C, complexe = 10 µmol, isoprène/[M]=1000, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/M=1,

Sur l'ensemble des activateurs testés ([Et₃NH][BPh₄], [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNMeH][B(C₆F₅)₄] et B(C₆F₅)₃, B(C₆F₅)₃ et [Et₃NH][BPh₄], aucun ne permet d'isoler l'espèce active. Ils constatent qu'entre [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] et [PhNMeH][B(C₆F₅)₄], c'est ce dernier qui conduit aux plus faibles activités. De plus, ces activateurs influent sur la stéréospécificité. En effet, le complexe **37b** activé par [PhNMeH][B(C₆F₅)₄] (et non par [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]) est moins stéréospécifique (78,8% d'unité 1,4-*cis* versus 72,2%). A l'inverse, Cui et al. ont remarqué que le complexe **40** en présence [PhNMeH][B(C₆F₅)₄] ou [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] ou B(C₆F₅)₃ donne la même activité et le même type de polyisoprène (98,7% d'unités 3,4).

Deng et al. ont synthétisé des complexes bis-amidinate de terres rares ([HC(NAr)₂]M(CH₂SiMe₃)₂) (Ar=2,6-*i*Pr₂C₆H₃) M: Y, Er, Dy, Sm). Ces complexes sont actifs en présence de TiBA et de [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]. De plus, les activités et les stéréosélectivités obtenues par les systèmes catalytiques formés du complexes/activateurs/alkylaluminiums sont très dépendants de la nature de l'alkylaluminium. Il a, en plus, montré que l'ajout d'un deuxième ligand amidinate ne permet pas d'améliorer la stéréospécificité (61% d'unité 3,4) ou l'activité : conversion de 100% au bout de 30 minutes dans les conditions suivantes (5mL toluène, 20°C, complexes = 10 µmol, isoprène/[Er]=1000, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/M=1, TiBA/Er=10).⁷⁴

b) Polymérisation de l'éthylène

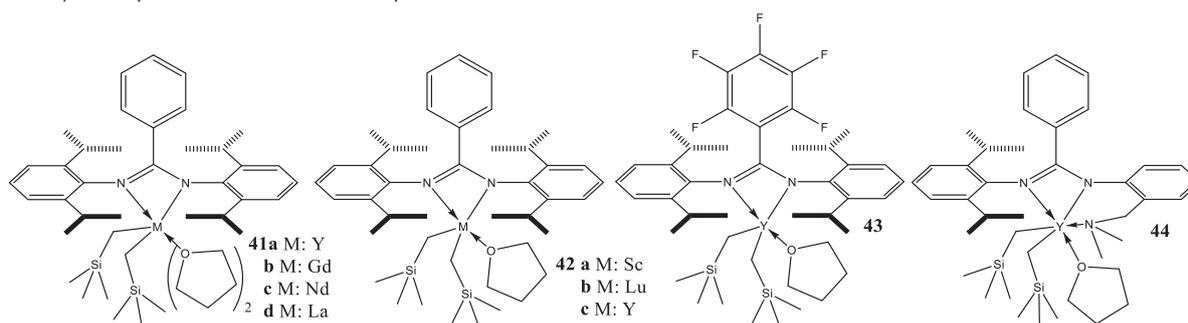


Figure 28: Structure moléculaire des complexes **41a-d**, **42a-c**, **43** et **44**^{68,75}

Hessen et al. ont synthétisé les complexes **41a** et **42c** en modifiant la structure de l'amidinate (Figure 28).⁶⁸ Ils remarquent que le nombre de THF dans la sphère de coordination a un rôle très important. En effet, ce dernier peut bloquer la polymérisation. Le complexe **41a** activé par $[\text{PhNMeH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ est inactif en polymérisation de l'éthylène alors que le complexe **42b** montre une activité de $790 \text{ }^b\text{kg}_{\text{PE}}\text{mol}_M^{-1} \text{ h}^{-1}$. De plus, ce groupe de chercheurs est le seul à utiliser du TiBAO (Trisisobutylaluminium Oxyde) comme alkylaluminium. On aurait aimé connaître les raisons de ce choix. Pour finir, la synthèse de ce composé est similaire à celui du MAO, et les auteurs de la synthèse ne caractérisent pas le produit obtenu.

Tableau 22 : Polymérisation de l'éthyle par les complexes **41a-d**, **42a-b**, **43**, **44** et **45**^{a 68,75,76}

Complexe	Al/Y	Temps	Température	Concentration $\mu\text{mol.l}^{-1}$	Activité ^b	Mn (Đ)
42a (Sc)	20	20	30°C	20	24	93 000 (1,6)
42b (Lu)	20	20	30°C	20	342	496 000 (1,4)
41a (Y)	20	20	30°C	20	3006	1 666 000 (2,0)
41b (Gd)	20	20	30°C	20	2848	1 753 000 (2,1)
41c (Nd)	20	20	30°C	20	1988	1 596 000 (2,2)
41d (La)	20	20	30°C	20	14	470 000 (2,5)
41a (Y)	10	20	50°C	50	1146	688 000 (1,9)
43	10	20	50°C	50	1252	213 000 (2,5)
44	10	20	50°C	50	0	0
45	10	15	50°C	333	59	89 500 (14,6)

Conditions: ^a Al :TiBAO, M/[HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]=1 P= 5 bars, ^bkg_{PE}mol_M⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹

Suite à ces résultats prometteurs, les auteurs ont étudié l'influence du rayon ionique du métal central en polymérisation d'éthylène et constatent que l'activité augmente en fonction du rayon ionique avec une activité maximale de $3006 \text{ }^b\text{kg}_{\text{PE}}\text{mol}_M^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ (la plus haute activité pour un complexe post-Cp de terres rares) pour l'yttrium (Tableau 22) pour ensuite diminuer avec les complexes à base de néodyme et de lanthane.⁷⁵

Hessen et al. ont ensuite évalué les effets de ligand sur l'activité du catalyseur avec la synthèse des complexes **43** et **44** (Figure 29). L'activité catalytique dépend de la nature du ligand puisque le complexe **43** est plus actif que le complexe **41a** alors que le complexe **44** possédant un ligand tridentate ne présente aucune activité (Tableau 22).⁷⁶ De même, le remplacement du groupement neosilyle par un groupement benzyle permet d'accéder un catalyseur plus actif (**45** versus **41d**). Les

auteurs expliquent que cette différence est due à une diminution du nombre de THF dans la sphère de coordination du métal.²⁸ Kempe et al. quant à eux, ont, réussi à obtenir une très bonne activité avec le complexe mono-guadimine d'yttrium (**47**) ($400 \text{ kg}_{PE} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).⁷⁷

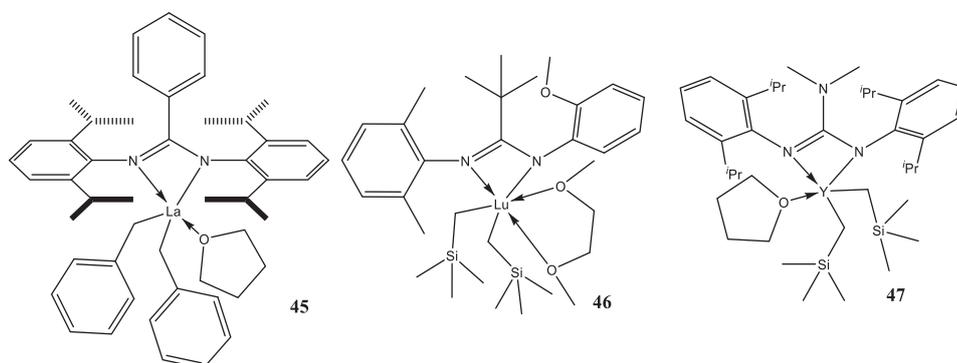


Figure 29 : Structure moléculaire des complexes **45-47**^{28,78}

Trifonov et al. ont eux aussi étudié les complexes amidinate de terres rares en polymérisation d'éthylène.⁷⁸ Malheureusement, les complexes **34a-b**, **35a-b** et **46** en présence de TIBA et activités par $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{BPh}_4]$ et du MAO sont inactifs en polymérisation. Ces résultats confirment que dans le cas des ligands amidinates, les ligands tridentate rendent inactifs les complexes en polymérisation d'éthylène.

Tableau 23 : Polymérisation de l'éthylène par les complexes **42c** et **47**^{a 77}

Complexe	Masse polymère	Activité ^b	Mn (Đ)
42c	5g	400	2 500 (1,3)
47	3g	400	1 590 (1,11)

Conditions : ^a complexe : 10 μmol , t: 15 min, $[(\text{C}_{16}\text{H}_{31})(\text{C}_{18}\text{H}_{35})\text{NMeH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{M}=1=1$ P= 5 bars, ^b $\text{kg}_{PE} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ TOA/Y=100

Hessen et al. ont étudié l'effet de la modification du ligand amidinate en changeant le groupement aromatique par un groupement NMe_2 .⁷⁷ Ils observent ainsi que l'introduction du groupement donneur permet d'avoir de plus faibles masses molaires tout en gardant la même activité (Tableau 23).

c) Oligomérisation de l'éthylène

En étudiant les résultats du complexe **47** en polymérisation d'éthylène (forte activité et faibles masses molaires), Kempe et al. ont développé un nouveau procédé permettant d'obtenir des alpha-oléfines de très faibles masses molaires LAO (Linear Alpha Olefins).⁷⁹ Ce procédé repose sur l'utilisation de deux catalyseurs (un à base de nickel et l'autre à base d'yttrium (complexe **47**)) et d'un agent de transfert TEA (Schéma 16). En modifiant ces trois paramètres, les auteurs peuvent choisir la gamme de LAO : d' 1-butène (91% de sélectivité) à des polymères de très faibles masses molaires (850 g mol^{-1} , $\text{Đ}=1,3$).

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

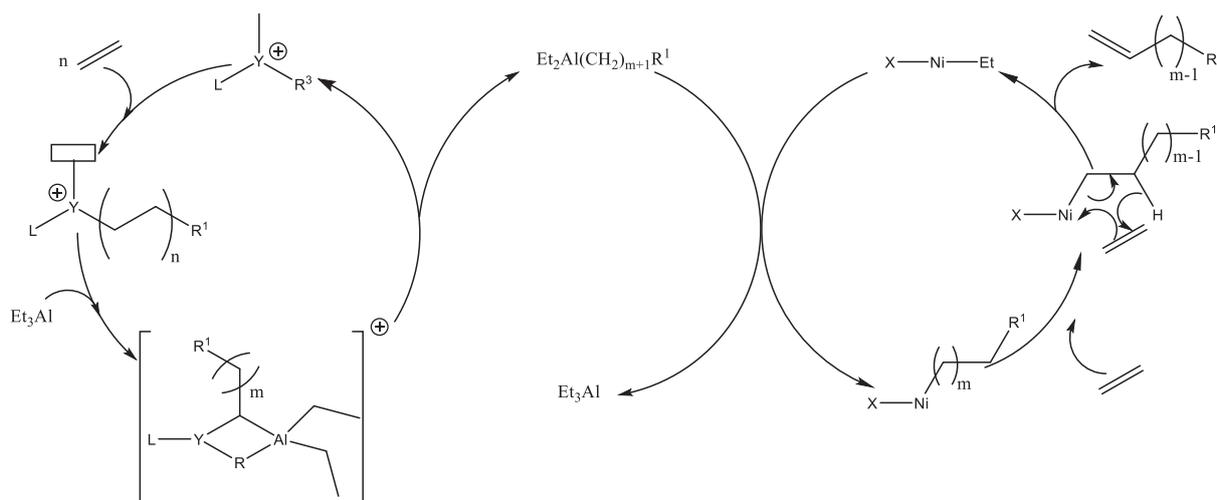


Schéma 16 : Mécanisme proposé pour l'obtention de LAO ⁷⁹

d) Copolymérisation isoprène/styrène

Le seul exemple dans la littérature de copolymérisation avec un complexe amidinate de scandium, est le complexe **42a** pour la copolymérisation isoprène/styrène. L'utilisation de ce complexe est basée sur le principe décrit en Figure 14. ⁵¹

Tableau 24 : Copolymérisation isoprène(IP)/styrène (St) par les complexes **42a**, **1e** et **1e + 42a** ⁵¹

Complexe	St/IP	TiBA/Sc	temps (min)	Conversion (%)	Mn (Đ)	%PS	%PIP	1,4-cis /1,4-trans /3,4
1e	500/0	100	1	100	48 900 (1,4)	100	0	
42a	500/0	5	60	<2	-	-	-	-
1e	0/500	10	10	26	28 200 (1,36)	0	100	5/54/41
42a	0/500	10	10	100	23 400 (1,71)	0	100	1/<1/98
1e+42a	250/250	0	60	100	70 400 (1,6)	77	23	16/32/52
					39 800 (1,41)	21	79	9/8/83
1e+42a	250/250	5	10	100	67 200 (1,79)	50	50	10/2/88
1e+42a	250/250	10	10	100	26 500 (1,69)	50	50	8/2/90

Conditions : ^a 40 ml toluène, 25 °C, complexe = 20 μmol, [CPh₃][B(C₆F₅)₄]/M=1

III.2 Catalyseurs de type iminophosphonamide

Après avoir étudié les catalyseurs de type amidinate, nous allons rapporter les catalyseurs de type iminophosphonamide. Ces ligands sont très proches structurellement des ligands amidinate. La synthèse de ces ligands est relativement simple et, comme pour les ligands amidinate, il est très simple de les modifier (Schéma 17).

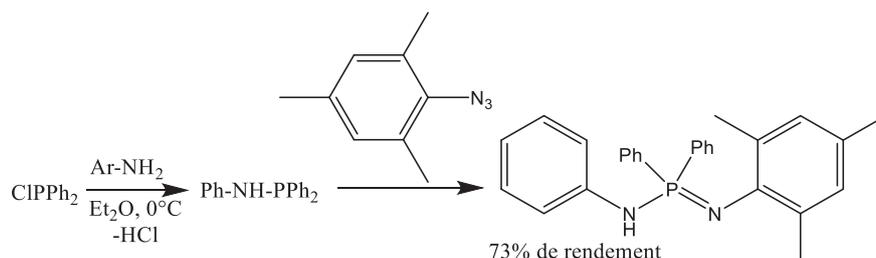


Schéma 17 : Synthèses du réactif iminophosphonamide permettant la formation des complexes **48a-c**

Cui et al. ont synthétisé et étudié les complexes **48a-c**, **49** et **50** en polymérisation d'isoprène (Figure 30).^{80,81} Ils démontrent, contrairement à ce qui est généralement observé, que le complexe ayant le plus petit rayon ionique est le plus actif (Sc>Y=Lu) (Tableau 25). De plus, la taille du métal influe sur la stéréospécificité, plus le métal est gros plus il favorise la formation d'unité 1,4. Ces résultats montrent bien que les complexes tridentes iminophosphonamide de scandium sont beaucoup moins actifs que les complexes bidentes iminophosphonamide de scandium. De plus, le complexe **48a** permet de former du polyisoprène 3,4 alors que le complexe **50** possédant un ligand tridente forme majoritairement du polyisoprène 1,4.

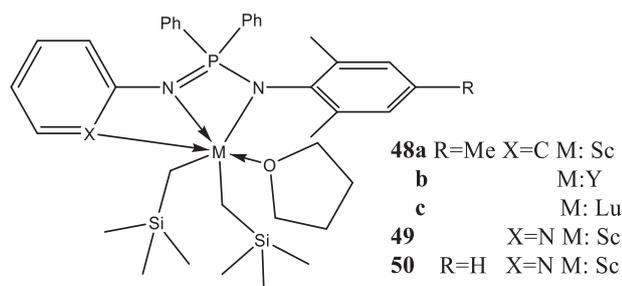


Figure 30 : Structure moléculaire des complexes **48a-c**, et **49-50**^{80,81}

Tous ces complexes ont besoin d'alkylaluminium et d'activateurs borates pour être actifs. Le cocatalyseur influe sur l'activité (TiBA >>TEA>TMA) et la stéréospécificité. Pour comprendre le rôle de l'alkylaluminium, Cui et al. ont essayé de caractériser l'espèce active par RMN *in situ*. Tout d'abord, ils ajoutent l'activateur [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] sur le complexe et observent la formation du cation attendu avec la formation d'un équivalent de SiMe₄. Comme attendu, cette espèce en présence d'isoprène n'est pas active. Une autre expérience en tube RMN a été effectuée dans laquelle le complexe, l'activateur et 10 équivalents de TiBA ont été ajoutés. Le complexe formé **51** (mais pas isolé) est décrit en Figure 31. Ils observent que l'ajout du TiBA permet de décoordonner le THF (modification du déplacement des signaux de THF en RMN ¹H) et de former un complexe cationique hétéro-bi-métallique (apparition d'un pic à 0,28 ppm en RMN ¹H, caractéristique selon eux, du proton du groupe Sc(μ-CH₂SiMe₃)Al).

Tableau 25 : Polymérisation de l'isoprène par les complexes **48a-c**, **49**, et **50**^{a 80,81}

Complexes	AlR ₃	Temps	Conversion (%)	% 3,4/1,4	Mn (Đ)
48a	TMA	20 min	67	76,5/23,5	120 000 (1,8)
48a	TEA	20 min	100	81,5/18,5	96 000 (1,62)
48a	TiBA	5 min	100	88,5/11,5	139 000 (1,54)
48b	TiBA	10 min	95	43,8/56,2	68 000 (1,32)
48c	TiBA	10 min	95	80,1/19,9	122 000 (1,71)
49	TiBA	10 min	-		
50	TiBA	4h	98	12,8/87,2	31 900 (1,4)

Conditions : ^a 5mL toluène, 20°C, complexe = 10 μmol, isoprène/[M]=1000, [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]/M=1, Al/M=10

L'utilisation de ligands plus encombrés stériquement (**52a-d**) (figure 32) diminue un peu l'activité des catalyseurs (**52a** versus **48a**) (Tableau 26), mais augmente la stéréospécificité de la formation d'unité 3,4 (43,8% pour le complexe **48b** contre 94,1% pour le complexe **52b**).⁸²

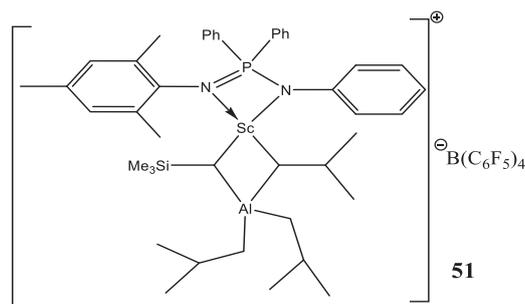


Figure 31: Structure du complexe **51** bi-métallique cationique de scandium⁸⁰

On constate aussi l'influence majeure que peut avoir l'alkylaluminium. En effet, passer du TiBA au TEA change complètement la stéréospécificité du catalyseur. Dans le cas du complexe **52c**, l'utilisation du TEA fait diminuer l'activité et la stéréospécificité du catalyseur (TiBA : 90,1% d'unité 3,4 versus TEA : 67% d'unité 3,4). Cette influence de l'alkylaluminium est encore plus marquée pour les complexes **53a-b**. Par exemple, passer du TiBA au TEA pour le complexe **53b** change complètement la stéréospécificité (TiBA : 17% d'unité 1,4-*trans* versus TEA : 95,5% d'unité 1,4-*trans*). Il est donc fort probable que l'espèce active soit une espèce hétéro-bi-métallique comportant le métal et l'aluminium. Le complexe **53b** en association avec du TEA et activé par $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ a été testé en polymérisation de butadiène formant majoritairement du polybutadiène 1,4-*trans*.

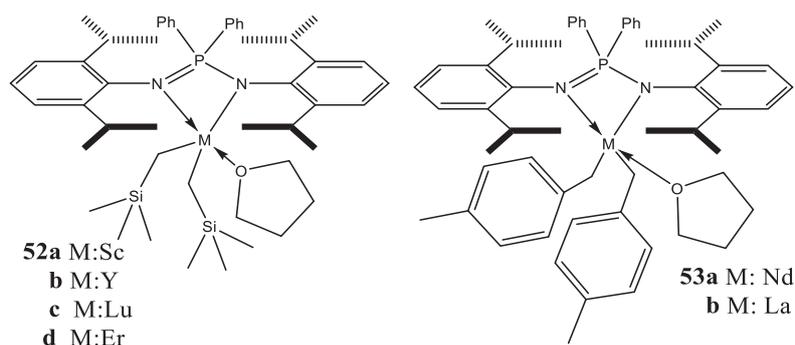


Figure 32 : Structure moléculaire des complexes **52a-d**, et **53a-b**⁸²

Tableau 26 : Polymérisation de diènes-1,3 par les complexes **52a-c**, **53a-b**^{a 82}

Complexes	AlR ₃	Temps	Conversion (%)	% 3,4 ou 1,2/1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i>	Mn (Đ)
52a	TiBA	15 min	100	92,1/3,4/4,5	23 000 (1,74)
52b	TiBA	15 min	100	94,1/3,9/2	22 000 (1,83)
52c	TiBA	15 min	100	90,1/4,3/5,6	61 000 (1,91)
52c	TEA	2h	100	67/25,1/7,9	14 000 (1,65)
52d	TiBA	15 min	100	94,7/3,2/2,1	57 000 (2,2)
53a	TiBA	2h	100	76,1/13,5/10,4	79 000 (2,04)
53b	TiBA	2h	100	62,9/20,1/17,0	102 000 (1,75)
52d	TMA	2h	55	12,9/86,5/0,6	23 000 (1,98)
52d	TEA	2h	100	37,2/29,3/33,5	37 000 (3,21)
53b	TMA	1h	100	5,6/5,5/88,9	32 000 (1,24)
53b	TEA	1h	100	4,5/-/95,5	41 000 (1,22)
53b^b	TEA	2h	100	0,9/6,3/92,8 ^c	51 000 (1,21)

Conditions : ^a 5mL toluène, 20°C, complexe = 10 μmol, isoprène/[M]=500, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{M}=1$, TiBA/M=10 ^b butadiène/[M]=500 ^c 1,2/1,4-*cis*/1,4-*trans*

Aucun de ces complexes n'a été utilisé en polymérisation d'éthylène.

III.3 Catalyseurs de type amidopyridines

a) Polymérisation de diènes-1,3

Les complexes aminopyridine de terres rares ont pour la première fois été synthétisés par Kempe et al.⁸³ Ce type de ligand est lui aussi très proche des ligands de type amidinate. Cependant, la donation des ligands aminopyridine est moins importante que pour les ligands amidinate. Deux étapes sont nécessaires pour la synthèse de ces ligands (Schéma 18).

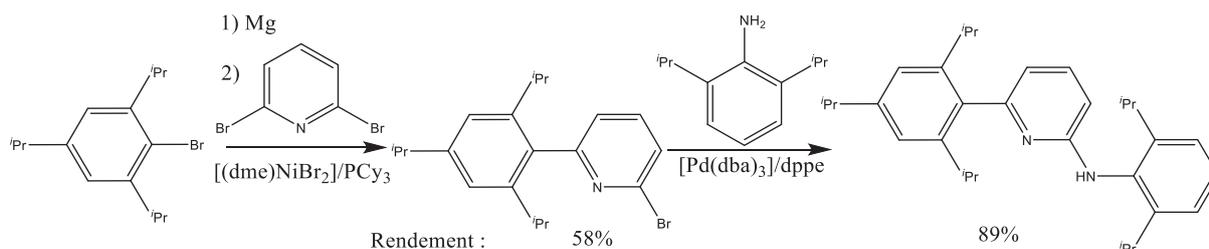


Schéma 18: Exemple de synthèse d'une molécule aminopyridine

Les auteurs ont synthétisé et testé les complexes **54a-e**, **55a-b**, **56a-b** et **57a-d** en polymérisation d'isoprène (Figure 33). Les espèces à base de Sc activées par un borate sont actives en polymérisation d'isoprène sans alkylaluminium.⁸⁴ Les différents polymères obtenus sont composés majoritairement d'unités 3,4 et dans certains cas on observe du polyisoprène 3,4 isotactique (mmmm=35%). À partir du complexe **56a**, ils ont réussi à isoler un complexe cationique (avec comme contre anion BPh₄⁻) puis à l'utiliser en polymérisation d'isoprène. Malheureusement, même en présence de TiBA le complexe n'est pas actif en polymérisation.

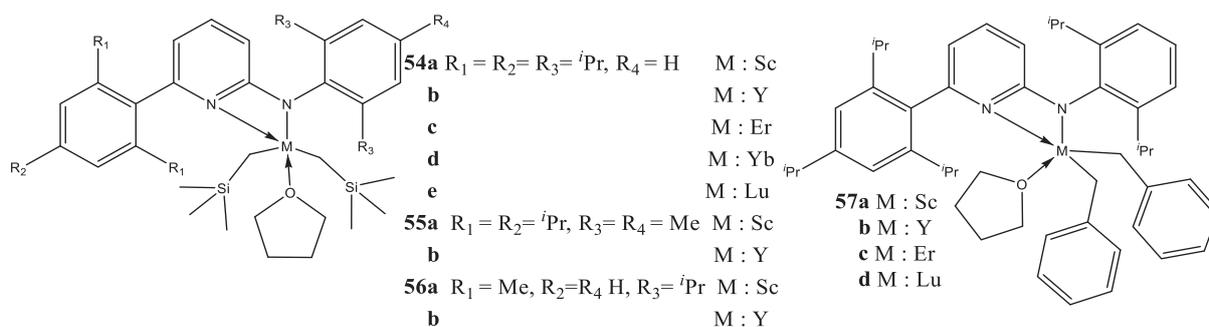


Figure 33 : Structure moléculaire des complexes **54a-e**, **55a-b**, **56a-b** et **57a-d**⁸⁴

Une des particularités de ces complexes est que dans certains cas on observe une dispersité très importante ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 6$) (Tableau 27). Cette dispersité élevée dépend de l'alkylaluminium [**54a**]/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/AlEt₃ versus **54a**]/[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]/TiBAO). On remarque que le changement du groupement silylméthyle par un groupement benzyle a une influence sur l'activité, la dispersité et la stéréosélectivité (entrée **4** versus entrée **12**). Cependant, les complexes **54a** et **57a** en présence de TiBA et activés par [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] (entrée **5** versus entrée **13**) permettent de former des polyisoprènes très similaires dont la dispersité est élevée.

Tableau 27 : Polymérisation de l'isoprène par les complexes de scandium **54a**, **55a**, **56a** et **57a** ^{a 84}

Entrée	Complexes	AlR ₃	Conversion (%)	% 3,4/1,4- <i>cis</i>	Mn (Đ)
1	54a ^b	-	94	93/7	135 000 (1,26)
2	55a	-	100	97/3	141 000 (1,27)
3	56a	-	94	96/4	192 000 (1,33)
4	54a ^d	-	81	83/17	58 000 (4,47)
5	54a	TiBA	100	80/20	137 000 (3,84)
6	55a	TiBA	98	91/9	144 000 (3,08)
7	56a	TiBA	100	89/11	144 000 (2,59)
8	54a	TiBAO	100	96/4	104 000 (2,00)
9	54a	TEA	96	81/19	32 000 (6,84) ^c
10	54a	TMA	90	33/67	25 000 (6,10) ^c
11	57a	-	-	-	
12	57a ^d	-	100	95/5	130 000 (1,68)
13	57a	TiBA	98	76/24	78 000 (5,32) ^c

Conditions : ^a 10mL C₆H₅Cl, 20°C, complexes = 10 μmol, isoprène/[M]=1000, t : 20h [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]/M=1, Al/M=10 ^b toluène utilisé comme solvant ^c distribution bimodale ^d [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]

Pour expliquer la bimodalité observée en présence de TEA et TMA, les auteurs supposent l'existence de plusieurs espèces actives dans le milieu. Ces différentes espèces sont peut-être le résultat d'une dégradation du complexe. En effet, il a été démontré dans le cas d'un complexe similaire, la formation d'un complexe aminopyridine d'aluminium par transfert de ligand (Schéma 19).⁸⁵

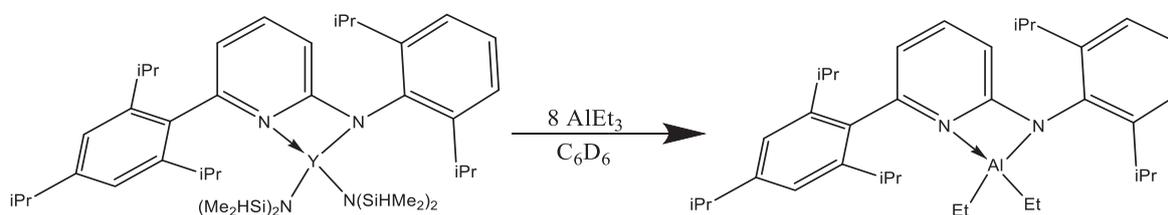


Schéma 19 : Transfert de ligands aminopyridine de l'yttrium à l'aluminium⁸⁵

Différents complexes de terres rares ont été testés sans utilisation d'alkylaluminium (Tableau 28). On remarque que comme dans le cas du scandium, les complexes issus de précurseurs tri-benzyle permettent d'obtenir de faibles dispersités comparés aux complexes issus de précurseurs tris-néosilyle. Cependant, le complexe ytterbium **54d** est inactif en polymérisation.⁸⁶

Tableau 28: Polymérisation de l'isoprène par les complexes **54a**, **55a**, **56a** et **57a** ^{a 86}

Complexes	Conversion (%)	% 1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i> /3,4	Mn (Đ)
54a	81	17/0/83	58 000 (4,47)
54b	100	37/3/60	86 000 (3,82) ^b
54c	100	13/7/80	34 000 (3,52) ^b
54d	-	-	-
54e	100	4/10/86	104 000 (2,98)
57a	97	5/0/95	130 000 (1,68)
57b	97	32/0/68	157 000 (2,45)
57c	100	13/3/84	222 000 (1,8)
57d	96	7/0/93	168 000 (1,65)

Conditions : ^a 10mL C₆H₅Cl, 20°C, complexes = 10 μmol, isoprène/[M]=1000, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/M=1, 20h

Carpentier et al. ont ajouté une fonction imine à ce type de ligand (figure 34). Cependant, cette modification peut entraîner des réactions secondaires dans le cas des précurseurs tri-néosilyl d'yttrium (Schéma 20).⁸⁷ On remarque que le changement du groupement -CH₂SiMe₃ par un groupement benzyle -CH₂C₆H₄NMe₂ permet d'éviter la C-H alkylation. Un autre moyen d'éviter cette réaction secondaire est de remplacer le groupement méthyle par un groupement isopropyle. Ils obtiennent ainsi les complexes **58a-b**.⁸⁸

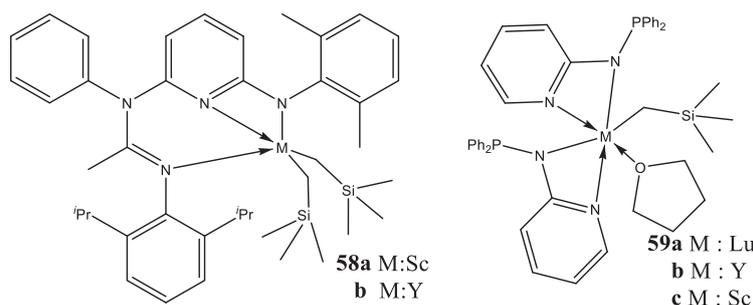


Figure 34: Structure moléculaire des complexes **58a-b** et **59a-c** ^{87,88}

Ces complexes ont été utilisés en polymérisation de l'isoprène et ont une stéréospécificité différente par rapport aux complexes possédant un ligand bidentate (Tableau 29). Les polymères formés sont composés majoritairement d'unités 1,4-*trans* (>80%). Cependant, le complexe à base de scandium donne une distribution bimodale. Tandis que, le complexe à base d'yttrium possède une faible dispersité (Đ=1,9).

Tableau 29: Polymérisation de l'isoprène par les complexes **58a-b** et **59a-b** ^{a 87,88}

Complexes	Temps (min)	Conversion (%)	% 1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i> /3,4	Mn (Đ)
58a	360	30	0/83/17	154 500 (1,7)
				5 300 (2,0)
58b	1260	93	0/85/15	7 800 (1,9)
59a ^b	240	100	97,2/1/1,8	87 500 (2,08)
59b ^b	10	99	95,6/1,3/3,1	168 000 (2,52)
59c ^b	5	98	95/1,5/3,5	230 000 (3,07)

Conditions : ^a toluène, 60°C, complexe = 1 mmol L⁻¹, isoprène/[M]=500, [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]/M=1, Al/M=5, ^b toluène, 20°C, complexes = 10 μmol, isoprène/[M]=1000, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/M=1, Al/M=10

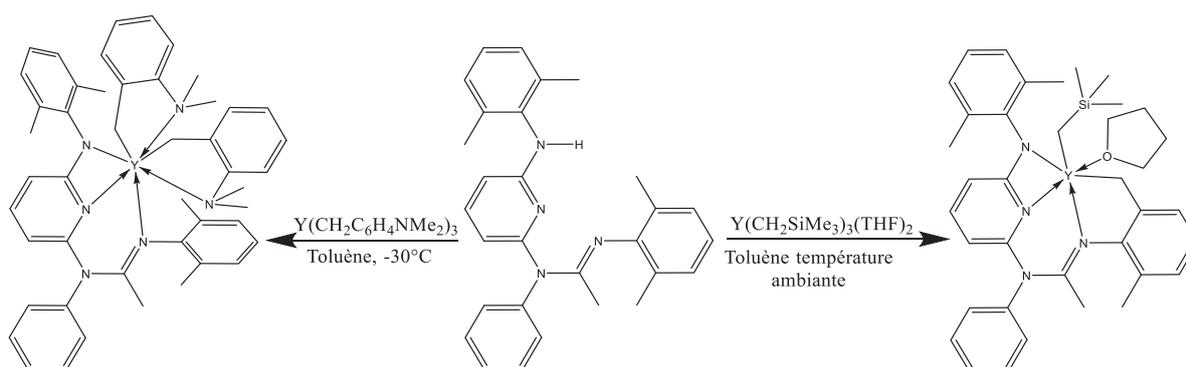


Schéma 20 : Différence de réactivité entre deux précurseurs d'yttrium pour la réaction de protonolyse du ligand aminopyridine suivie d'une C-H activation intramoléculaire dans le cas du réactif $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ ⁸⁷

Un faible encombrement stérique autour du métal ne permet pas la formation d'un complexe mono-aminopyridine de terres rares. En effet, Cui et al. ont ainsi formé les complexes **59a-c**.⁸¹ Ces complexes sont en présence de TiBA et de $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, actifs en polymérisation d'isoprène. De nouveau, on remarque qu'un complexe de type $(L^nX)_2MR$ est actif en polymérisation. Il est donc fort probable que l'espèce active soit formée via la décooordination d'un des deux ligands L^nX . De façon surprenante, la taille du métal n'est pas corrélée à son activité (**59c** > **59b** >> **59a**). Les polymères formés sont composés d'un très haut taux d'unités 1,4-*cis* (>95%) avec une dispersité élevée (>2). Cela laisse supposer qu'un ligand amidopyridine est déplacé au cours de l'activation.

b) Polymérisation de l'éthylène

Kempe et al. ont testé les complexes d'yttrium **54b**, **55b** et **56b** en polymérisation d'éthylène (Tableau 30). L'ensemble de ces complexes sont actifs en polymérisation d'éthylène en présence de TiBAO et d'un équivalent de $[(C_{16}H_{31})(C_{18}H_{35})NMeH][B(C_6F_5)_4]$.⁸³ Cet activateur n'est pas disponible dans le commerce et est très utilisé par DOW Chemical. Il est très peu utilisé, et il semblerait que ces longues chaînes alkyles permettent à ce cation d'être soluble dans les solvants apolaires. Les polymères formés ont une distribution bimodale des masses molaires. Cette bimodalité disparaît à $100^\circ C$. Le complexe **54b** permet d'obtenir une des plus hautes activités en polymérisation d'éthylène avec le complexe de terre rare $1080 \text{ kg}_{PE} \text{ mol}_Y^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($80^\circ C$ sous 5 bars d'éthylène). Ils ont démontré que dans ce système, l'alkylaluminium permet un échange de chaînes réversible avec le complexe (Figure 35). Plusieurs paramètres ont été étudiés (température, type d'alkylaluminium, temps de réaction, rapport Al/Y) (Tableau 30). L'utilisation de TiBA permet d'obtenir de faibles masses molaires, mais son utilisation diminue grandement l'activité du système ($80 \text{ kg}_{PE} \text{ mol}_Y^{-1} \text{ h}^{-1}$).⁷⁷

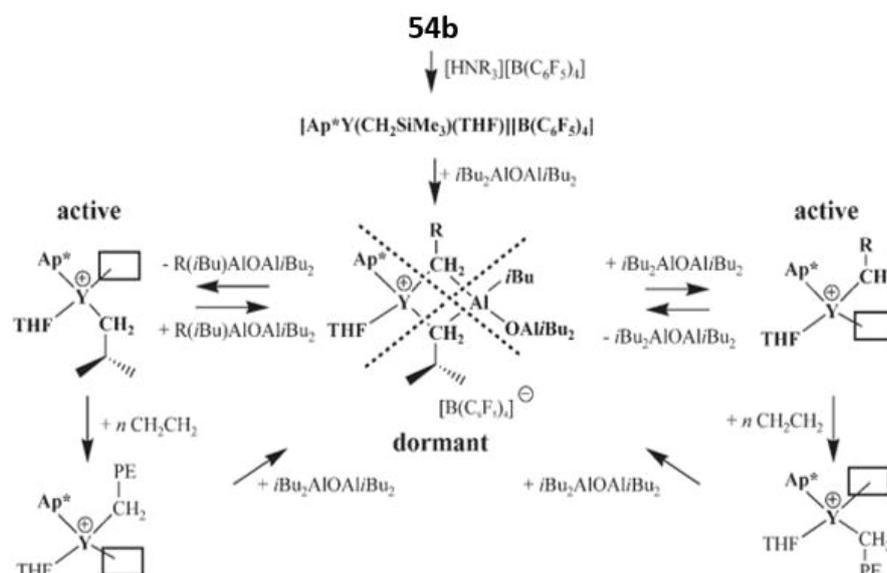


Figure 35 : Mécanisme proposé avec le système **54b**/[(C₁₆H₃₁)(C₁₈H₃₅)NMeH][B(C₆F₅)₄]/TiBAO en polymérisation de l'éthylène (Ap* : Aminopyridines)⁸³

Ce même groupe a ensuite fait varier le métal (**54a-e**).⁸⁶ Ils constatent tout d'abord que les complexes à base d'ytterbium sont inactifs. La plus haute activité est obtenue avec le complexe à base d'erbium (1616 kg_{PE}mol_{Er}⁻¹ h⁻¹) suivi par le complexe à base d'yttrium puis le complexe de scandium.⁸⁹

Tableau 30: Polymérisation de l'éthylène par les complexes **54b**, **55b** et **56b**⁸³

complexe	Température	Al/M	Masse polymère	activité	Mw	Đ
54b	80°C	20 TiBAO	13,4g	1072	66 500 ^b	3,2
56b	80°C	20 TiBAO	5g	400	46 100 ^b (10 800 ^c)	4,3 (1,5)
55b	80°C	20 TiBAO	5,4g	432	263 900 ^b (16 300 ^c)	28,8 (2,4)
54b	30°C	20 TiBAO	0,5g	40	67 900 ^b (1 950 ^c)	43,0 (1,3)
54b	50°C	20 TiBAO	2,5g	200	76 400 ^b	19,1
54b	100°C	20 TiBAO	10,1g	808	15 600	1,4
54b	80°C	100 TOA	0,5g	40	-	-
54b	80°C	100 TiBA	0,9g	80	1 200	1,3
54b	80°C	100 TOAO	1,9g	152	2 580	1,1
54b	80°C	0	0	-	-	-
54b	80°C	5 TiBAO	13,5g	1080	88 100	2,3
54b	80°C	50 TiBAO	4,7g	376	3 940	1,09
54b	80°C	100 TiBAO	2,1g	168	1 460	1,05

Conditions : ^a 260ml toluène, P= 5 bars, t= 15min, complexe = 10 μmol, [(C₁₆H₃₁)(C₁₈H₃₅)NMeH][B(C₆F₅)₄]/M=1^b distribution bimodale^c fraction principale

III.4 Catalyseurs de type Indole et pyrrole

De nombreux complexes indole ou pyrrole de terres rares ont été synthétisés. Même si leur structure est similaire aux complexes héli-métallocène de terres rares, il est très rare que ces ligands adoptent une coordination η⁵ (sauf pour les dimères).

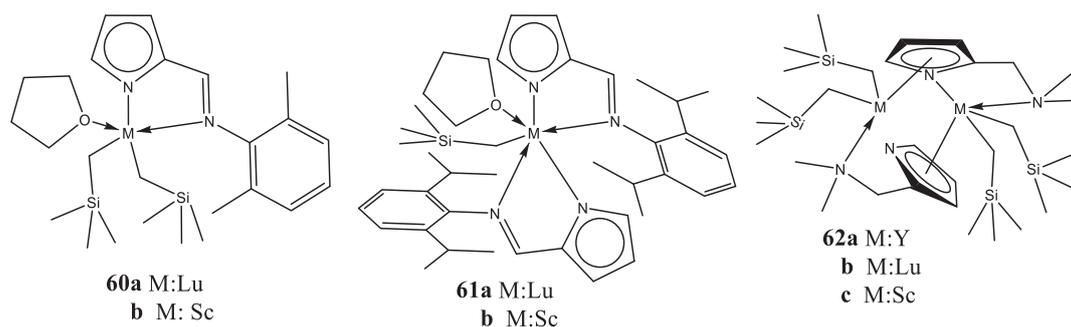


Figure 36 : Structure moléculaire des complexes **60a-b**, **61a-b** et **62a-c**⁹⁰

Cui et al. ont synthétisé différents complexes pyrrole de terres rares (Figure 36).⁹⁰ Sur l'ensemble des complexes pyrrole portant des ligands de type LX (**60a-b**, **61a-b** et **62a-c**), ce sont les complexes mono-ligandés qui sont les plus actifs en polymérisation de l'isoprène (les complexes **61a-b** et **62b-c** sont inertes) (Tableau 31). Les polymères formés sont composés majoritairement d'unités 1,4-*cis* (>65%). On remarque aussi que contrairement à ce que l'on peut observer, augmenter l'encombrement stérique entraîne la formation de complexes biligandés (**60a-b** versus **61a-b**).

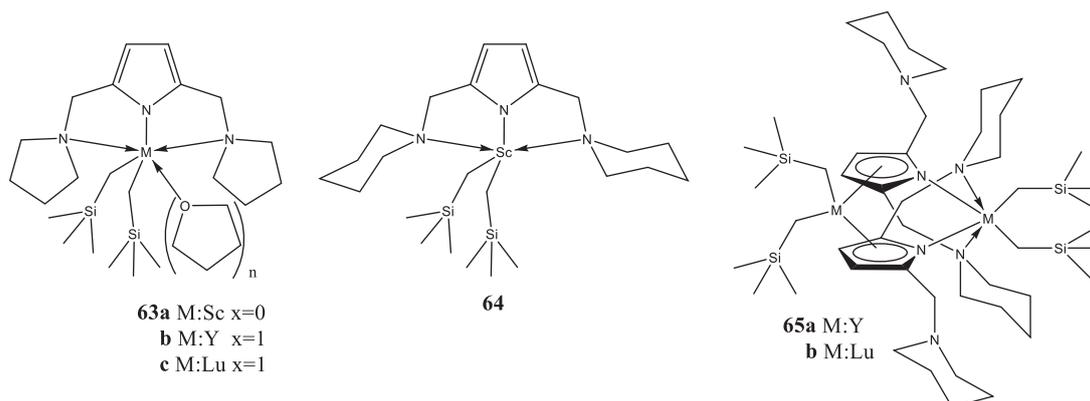


Figure 37 : Structure moléculaire des complexes **63a-c**, **64** et **65a-b**⁹¹

Cui et al. ont ensuite synthétisé les complexes pyrrole tridentes **63a-c**, **64**, **65a-b** (Figure 37).⁹¹ L'ajout d'un deuxième groupement donneur sur un ligand pyrrole permet d'éviter l'ajout successif de deux ligands pyrrole sur le complexe de terre rare et la formation de complexes $(L_2X)_2MR$ (comme les complexes **61a-b**). Cependant, lorsque la taille du métal est importante, il y a la formation de dimères. Parmi ces complexes (**63a-c**, **64**, **65a-b**), ce sont les complexes dimères qui sont plus actifs (Tableau 31). Ces complexes n'ont pas besoin d'alkylaluminium pour être actifs.

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

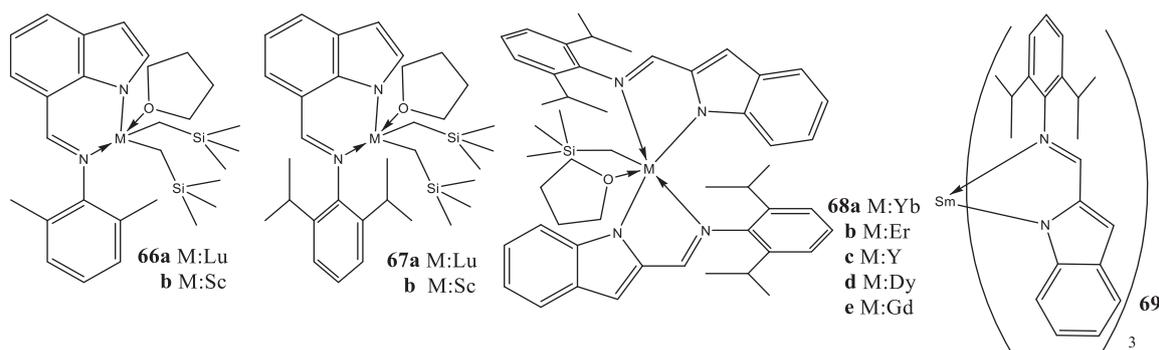


Figure 38: Structure moléculaire des complexes **66a-b**, **67a-b**, **68a-e** et **69**^{92,94}

Tableau 31 : Polymérisation de l'isoprène par les complexes **60a-b**, **62a**, **63a-c**, **64** et **65a-b**^{a 90,91}

Complexes	Temps (min)	Al/M	Conversion	Mn (Đ)	% 1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i> /3,4
60a	300	5	100	4 590 (3,03)	65,3/25,3/9,4
60b	1	5	100	108 000 (1,85)	76,4/14,4/9,2
62a	300	5	99	13 400 (1,37)	15,2/70,4/14,4
63a	360	0	100	174 000 (1,14)	85,5 (3,4)
63b	720	0	52	180 000 (1,05)	80,9/1,4/17,7
63c	360	0	100	470 000 (1,31)	42,2 (3,4)
64	150	0	57	104 000 (1,25)	81,3 (3,4)
65a	150	0	100	103 000 (1,22)	94,1/0,9/5
65b	150	0	100	192 000 (1,15)	53,1 (3,4)

Conditions : ^a 5ml toluène, 20°C, complexe= 10 μmol, isoprène/[M]=1000, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/M=1, Al : TEA

En 2008, Cui et al. ont synthétisé de nouveaux complexes de terres rares à base de ligands indole (figure 38).⁹² Les complexes **66a-b**, **67a-b** sont actifs en polymérisation d'isoprène en présence d'alkylaluminiums et de borates. On constate, de nouveau, que les complexes à base de lutécium sont plus efficaces que les complexes à base de scandium (69% versus 43% pour **66a-b** et 25% versus 70% pour **67a-b**). Contrairement à ce que l'on a pu observer sur d'autres catalyseurs, l'encombrement stérique a un effet important pour la formation de polymères avec un faible taux d'unité 3,4.

Tableau 32: Polymérisation de l'isoprène par les complexes **66a-b** et **67a-b**^{a 92,94}

Complexes	Temps (min)	Conversion	Mn (Đ)	% 1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i> /3,4	Efficacité
66a	10	95	97 000 (1,48)	70,5/11/18,5	69
66b	5	100	159 000 (1,77)	72,5/9,9/17,6	43
67a	10	98	96 000 (1,27)	85,5/5/9,5	70
67b	5	96	492 000 (1,56)	87,7/3,2/9,1	13
67b ^b	5	93	101 000 (1,58)	82,4/4,1/13,5	62
67b ^c	5	96	129 000 (1,27)	87,7/3,2/9,1	50

Conditions : ^a 10ml toluène, 20°C, 1ml isoprène, isoprène/[M]=1000, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/M=1, TiBA/M=10 ^b B= [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] ^c AlEt₃

Quelques années plus tard Cui et al., ont modifié la position du groupement imine. Ils constatent alors qu'il leur est impossible d'isoler un complexe mono-indole de terre rare (**68a-e**).⁹⁴ De plus, quand la taille du rayon ionique est très grande, ils obtiennent un complexe trisindole de terre rare (**69**). Les complexes **68a-e** en présence de TiBA et de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sont actifs en polymérisation d'isoprène (Tableau 33).⁹⁴ Cependant, il y a de nouveau une exception avec le complexe à base d'ytterbium, celui-ci est inactif. Ce système ternaire permet d'obtenir de très haut taux de polyisoprène 1,4-*cis* (>96%). On constate de nouveau que plus le rayon ionique est grand, plus l'espèce active formée est active. Les effets de solvant et l'influence de l'alkylaluminium ont aussi été évalués. L'utilisation de TEA ou de TMA ne permet pas la formation d'espèces actives. Le changement du toluène par du chlorobenzène donne un système moins actif (mais ne change pas la stéréosélectivité).

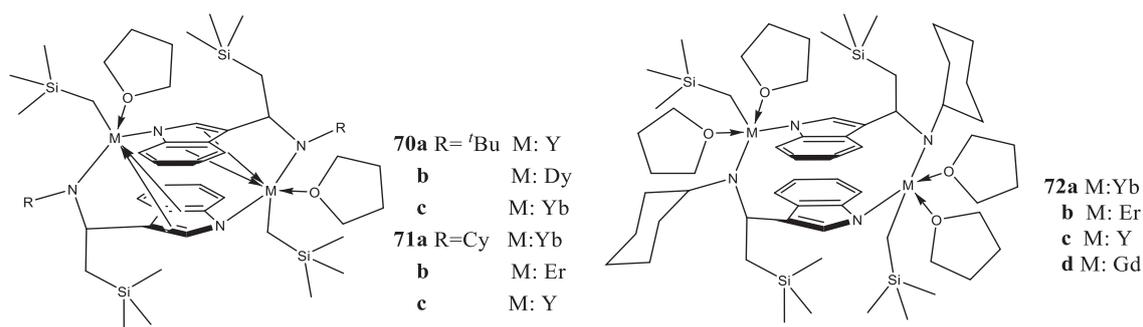


Figure 39: Structures moléculaires des complexes **70a-c**, **71a-c** et **72a-c**^{95,96}

Cui et al. ont de nouveau modifié le positionnement de la fonction imine. Ils obtiennent ainsi des dimères. Les complexes obtenus montrent une alkylation de l'imine (**70a-c** et **71a-c**) (Figure 39).^{95,96} Cette alkylation de l'imine est peut-être due à un faible encombrement stérique autour de l'imine (ici *t*Bu ou C_6H_{10}). En effet, pour les autres complexes indole de terres rares, la présence du groupement [2,6-*i*Pr-(C_6H_4)] n'entraîne pas l'alkylation de l'imine. Le choix du solvant influe sur la formation du complexe. La synthèse des complexes **71a-c** a été effectuée dans le toluène alors que les complexes **72a-c** ont été synthétisés dans le THF. Dans un solvant polaire (THF) ou apolaire (toluène), on observe dans les deux cas une alkylation de l'imine. Ces complexes sont activés en présence de borate et de TiBA (Tableau 33) ont pu donner du polyisoprène 1,4-*cis*.

Les auteurs ont voulu savoir si ces complexes restaient dimères lors de l'activation par $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et en présence de TiBA formant ainsi un complexe de type $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-Y-L}_2\text{-Y}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (L : amindo-indolyl) ou si l'ajout de ces deux réactifs entraînerait la formation d'un complexe de type $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-Y-L}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Ils ont alors suivi par RMN ^1H l'ajout de TiBA et de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sur ces complexes dimères. L'analyse du spectre RMN montre que l'espèce active reste dimère. De plus, ils démontrent que cette espèce est hétéro-bi-métallique : liaison yttrium-carbone-aluminium $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-Y-L}_2\text{-Y-}^i\text{Bu-Al}^i\text{Bu}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Pour les dimères **70a-c**, **71a-c** et **72a-c**, le type d'alkylaluminium utilisé a une grande influence sur l'activité du catalyseur. Le TMA ne permet pas de former d'espèces actives en polymérisation d'isoprène et on observe de faibles activités lors de l'utilisation de TEA. De nouveau, on constate que les complexes à base d'ytterbium sont inactifs. Les complexes dimères sont moins actifs que les complexes bis-indole (**68c** > **70a** > **71c**, **72c**).

Tableau 33: Polymérisation de l'isoprène par les complexes **68a-e**, **70a-c**, **71a-c** et **72a-d** ^{a 94-96}

Complexes	Temps (h)	Conversion %	Mn (Đ)	% 1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i> /3,4
68a	5h	-	-	-
68b	2,5h	100	211 000 (2,02)	97,1/0/2,9
68c	2h	100	215 000 (2,11)	98/0/2/
68c^e	2h	82	153 000 (2,01)	97,3/0/2,8
68d	1h	100	209 000 (2,28)	96,2/0/3,8
68e^b	0,5h	100	337 000 (2,0)	98/0/2
70a^c	2,5h	100	167 000 (1,96)	98,2/0,2/1,4
70b^c	2h	100	75 000 (1,70)	98,2/0,2/1,4
70c^c	10h	0		-
71c^d	4h	98	77 000 (1,73)	98/0/2
71b^d	4h	96	81 000 (2,224)	95,2/0/4,8
71a^d	8h	-	-	
72a^d	8h	-		
72b^d	4h	97	80 000 (1,84)	96,2/0/3,8
72c^d	4h	97	81 000 (1,82)	95,2/0/4,8
72d^d	1,5h	99	102 000 (1,83)	98/0/2

Conditions : ^a 10ml C₆H₅Cl, 20°C, complexe= 10 μmol, isoprène/[M]=500, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/M=1, TiBA/M=10 ^b isoprène/[M]=1000 ^c 2,5ml CH₂Cl₂ ^d 5ml CH₂Cl₂ ^e 10ml C₆H₅Me

Cui et al ont synthétisé les complexes **73a-c**, **74a-d** et **75** (figure 40).⁹³ Ils ne parviennent pas à obtenir de complexes mono-ligandés (sauf pour le complexe **75**) mais la fonction imine reste intacte. Ces complexes ont ensuite été testés en polymérisation d'isoprène en présence de TiBA et activés par du [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]. Ces complexes sont très actifs (conversion de 500 équivalents d'isoprène en moins de 25 min) et très stéréospécifiques (99% d'unité 1,4-*cis*). On remarque que dans le cas du complexe **73a**, l'utilisation de toluène comme solvant favorise la formation d'unité 3,4. De même, l'utilisation de AlMe₃ diminue le taux d'unité 1,4-*cis* et l'activité du catalyseur (Tableau 34).

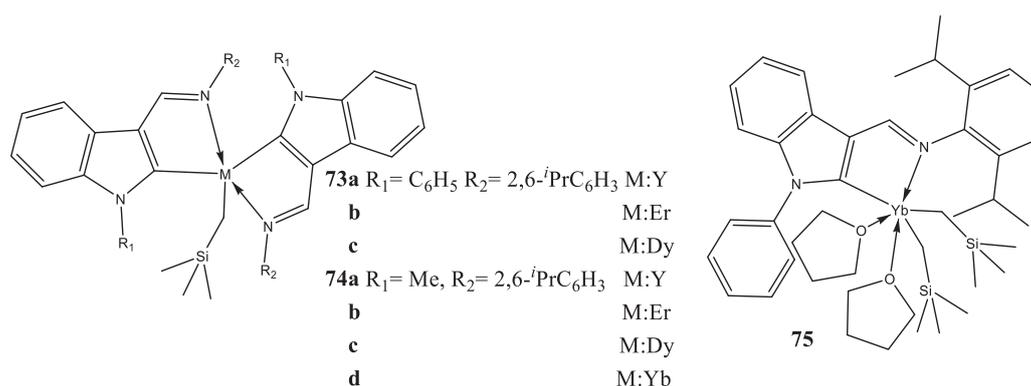


Figure 40 : Structures moléculaires des complexes **73a-c**, **74a-d** et **75** ⁹³

Les auteurs ont voulu caractériser l'espèce active pour les complexes de type (LX)₂MR (**68a-e**, **73a-c** et **74a-d**). En effet, une fois le complexe activé par [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] l'espèce cationique formée par abstraction d'un silylméthyle serait sous la forme (LX)₂M⁺. Ce complexe ne posséderait donc pas

de liaison métal carbone, l'empêchant ainsi d'amorcer la polymérisation. Ils ont alors suivi par RMN ^1H la cationisation du complexe **73a** (et **68c**). Ils observent la formation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CPh}_3$. De même par DFT, ils démontrent que l'abstraction d'un ligand de type indole par le groupe trityle est défavorable par rapport à l'abstraction du groupement CH_2SiMe_3 . Pour les auteurs, la liaison métal carbone est issue de la formation d'une espèce bi-métallique terre rare/aluminium. En effet, le changement d'alkylaluminium change la stéréospécificité du catalyseur.

Tableau 34 : Polymérisation de l'isoprène par les complexes **73a-d** et **74a-d** ^{a 93}

Complexes	Temps (min)	Conversion (%)	Mn (Đ)	% 1,4-cis/3,4	Efficacité
73a	25	97	322 000 (1,9)	99/1	0,1
73a ^b	25	99	260 300 (1,7)	87/13	0,13
73a ^c	25	99	78 500 (1,8)	98/2	0,43
73a ^d	45	90	416 000 (1,7)	91,2/8,8	0,07
73b	25	100	340 000 (1,9)	98,1/1,9	0,1
73c	15	100	312 000 (1,9)	98,5/1,5	0,11
74a	60	89	379 000 (1,9)	98,7/1,3	0,08
74b	50	91	345 000 (1,9)	98,2/1,8	0,09
74c	20	100	277 000 (1,9)	98/2	0,12
74d	-	-	-	-	-

Conditions : ^a 5ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 30°C, complexe= 10 μmol , isoprène/[M]=500, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{M}=1$, $\text{TiBA}/\text{M}=5$, ^b solvant : toluène , ^c solvant : dichlorométhane , ^d AlMe_3

Aucun de ces complexes n'a été testé en polymérisation d'éthylène.

III.5 Catalyseur de type amidure et diketimine

a) Polymérisation de diènes-1,3

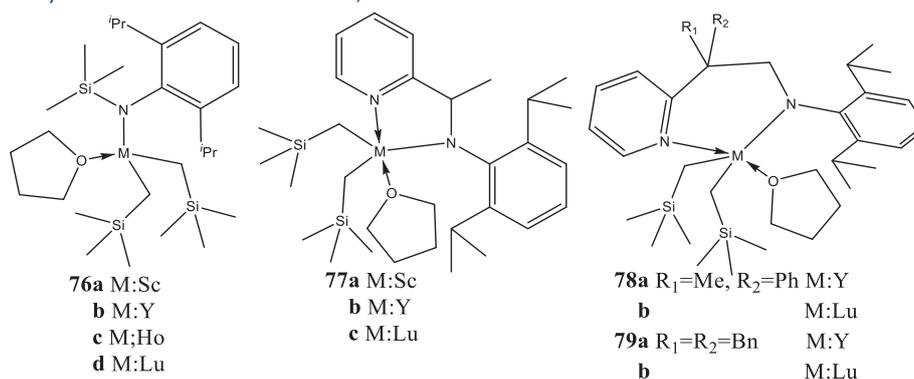


Figure 41: Structures moléculaires des complexes **76a-d**, **77a-c**, **78a-b**, et **79a-b** ^{97,98}

L'addition d'un ligand LX ou X (autres que les ligands développés dans les parties précédentes) sur un complexe tri-alkyle de terres rares a donné lieu à de nombreux complexes. Hou et al. ont synthétisé les complexes amidure **76a-d** (Figure 41). Ces complexes en présence de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ permettent de former majoritairement du polyisoprène 3,4 (70%).⁹⁷ Cui et al. ont voulu voir l'effet de l'ajout d'un bras donneur pyridine en synthétisant les complexes **77a-c**, **78a-b** et **79a-b**.⁹⁸ Ils remarquent que cela permet de diminuer le taux d'unités 3,4 (de 70% à 60%). De plus,

cela rend le système plus actif (**76a** 15% de conversion en 10 minutes contre 100% de conversion en 5 minutes pour le complexe **77a**).

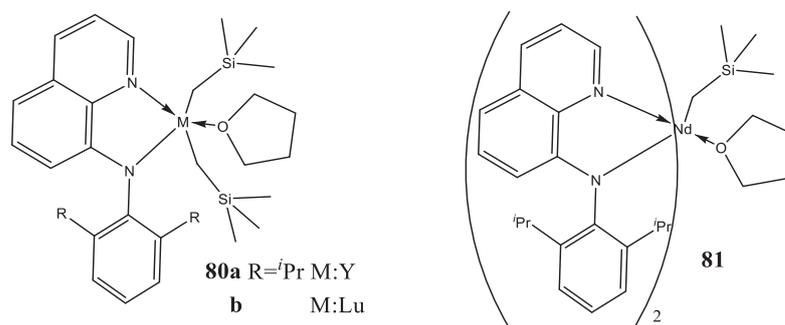


Figure 42 : Structure des complexes **80a-b** et **81**^{8,99}

L'allongement de la distance entre la fonction pyridine et amine (complexe **78a-b** et **79a-b**) rend ces complexes inactifs après ajout de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en polymérisation d'isoprène. Cependant, l'ajout de TiBA, en plus du borate, permet de rendre le système actif et de former cette fois-ci, du polyisoprène 1,4.⁹⁹ Cui et al. ont, quant à eux, modifier le bras donneur et synthétisé les complexes **80a-b** et **81** (Figure 42). Ces complexes ont été utilisés pour la polymérisation du butadiène. Le système **80a**/TiBA/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ permet d'avoir plus de 91% d'unité 1,4-*trans*. Les système à base du complexe **80b** et **81** sont beaucoup moins actifs.⁸

Cui et al. ont voulu étudier la réactivité de complexes mono- β -diketiminate de terres rares (**82**) et des complexes bi-métalliques (**83**, **84a-c** et **85**) (Figure 43) en polymérisation d'isoprène.^{100,101} Les complexes bi-métalliques en présence de TiBA et activés par deux équivalents de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ forment plus d'unités 3,4 (20% versus 5%) et du polyisoprène de plus hautes masses molaires.

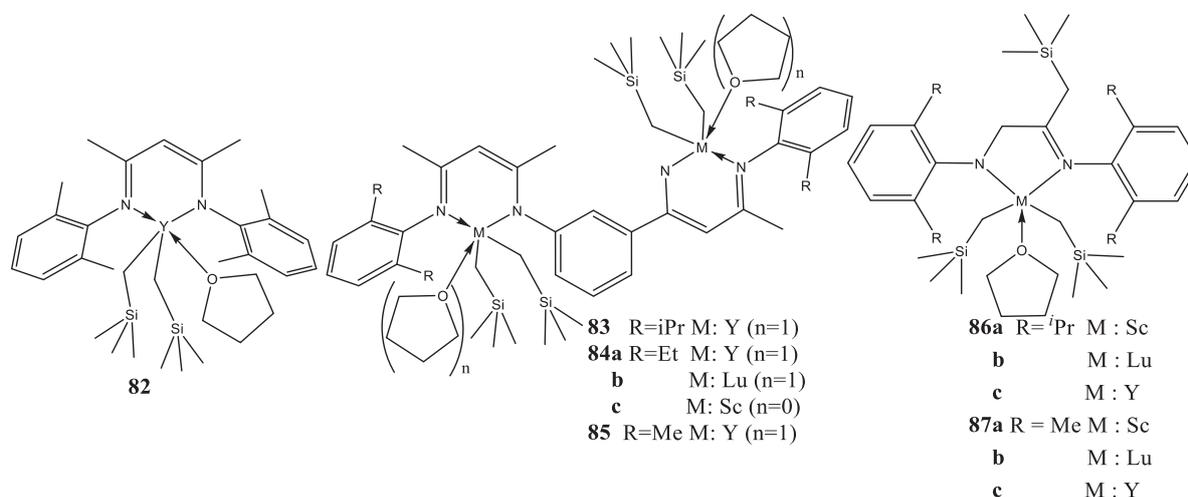


Figure 43 : Structures des complexes **82**, **83**, **84a-c**, **85**, **86a-c** et **87a-c**¹⁰⁰⁻¹⁰³

Cui et al. ont synthétisé les complexes **86a-c** et **87a-c** (Figure 43). Les complexes **86a-c** et **87a-c** sont issus de deux réactions intramoléculaires, alkylation de l'imine suivie d'un H transfert. Ces complexes activés par du $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sont actifs en polymérisation d'isoprène.^{102,103} Dans le cas des complexes **86a-c** et **87a-c**, l'ajout de quelques équivalents de TiBA permet d'augmenter la cinétique et de favoriser la formation d'unités 3,4. Les complexes les moins encombrés stériquement permettent d'obtenir jusqu'à 99% de polyisoprène 3,4.

b) Polymérisation de l'éthylène

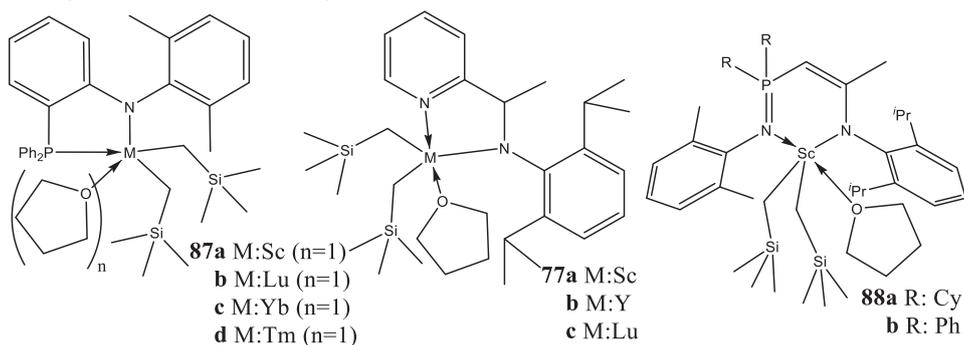


Figure 44: Structure des complexes **87a-d**, **77a-c** et **88a-b**^{98,104-106}

Contrairement aux nombreux complexes testés en polymérisation d'isoprène, très peu ont été testés en polymérisation d'éthylène.^{98,104} Sur l'ensemble des complexes **77a-c** et **87a-d**, seuls les complexes à base de scandium sont actifs (Figure 44). La plus haute activité est de 320 kg_{PE} mol_{Sc}⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹ pour le complexe **77a** (Tableau 35). Les complexes **88a-b** activés par un borate sont parmi les plus actifs en polymérisation de l'éthylène en l'absence de TiBA.^{105,106}

Tableau 35: Polymérisation de l'éthylène par les complexes **72a**, **87a**, **88a-b** et **89-91**^{a 98,104-106}

Complexe	Concentration	Température	Activité ^b	Mn(Đ)	Al/M
77a	0,25 mmolL ⁻¹	60°C	320	2 600 (1,19)	10 TiBA
87a	0,1 mmolL ⁻¹	40°C	49	235 500 (2,33)	5 TEA
88a	0,33 mmolL ⁻¹	60°C	492	3 000 (1,5)	-
88b	1 mmolL ⁻¹	25°C	950	94 400 (1,9)	-

Conditions : ^a M/[CPh₃][B(C₆F₅)₄]=1, t=5min, P= 1 bar, ^b kg_{PE} mol_M⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹

III.6 Catalyseurs supportés par des ligands de type L²X

a) Polymérisation de diènes-1,3

Dans la littérature, on trouve un très grand nombre de complexes de terres rares coordonnés à un ligand de type L²X. Ces complexes ont généralement la liaison covalente au centre et les groupements donneurs de chaque côté donnant ainsi leur nom : ligand tenaille. L'avantage de cette structure est qu'elle limite la formation de complexes de type (L²X)₂MR ainsi que le phénomène de redistribution de ligands.

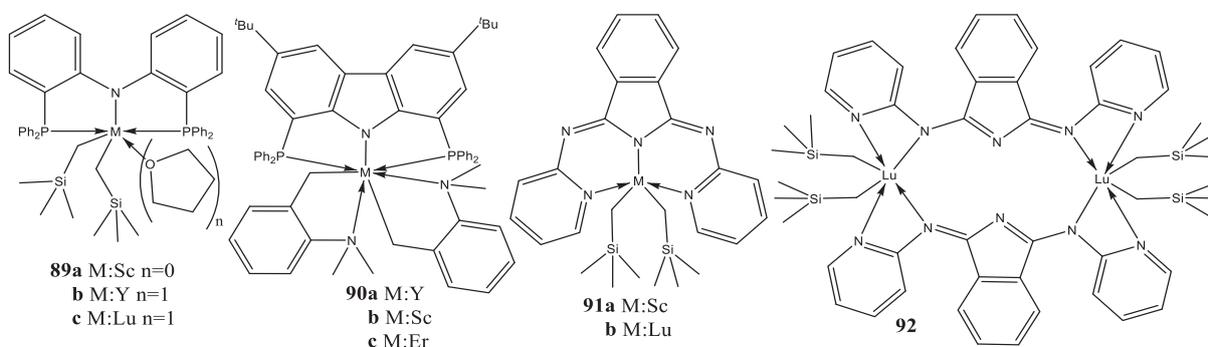


Figure 45 : Structure des complexes **89a-c**, **90a-c**, **91a-b** et **92**^{107,108}

En 2007, Hou et al. ont obtenu de façon remarquable du polyisoprène 1,4-*cis* (>99%) avec les complexes **89a-c** (Figure 45) activés par [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]. Les plus hauts taux 1,4-*cis* sont obtenus avec le complexe d'yttrium (tableau 36).¹⁰⁷ Peu de temps après, le même groupe modifie le ligand L²X (complexe **90a-c**) et utilise un autre précurseur (M(CH₂C₆H₄NMe₂)₃). Ces modifications permettent d'obtenir un complexe stable jusqu'à 80°C, et plus actif (100% de conversion en 10 min contre 60 min pour **90b**), tout en gardant une excellente stéréospécificité (>99% d'unités 1,4-*cis*).¹⁰⁸

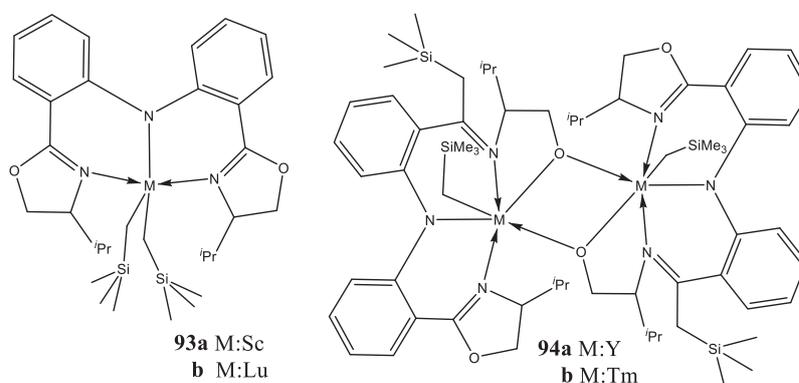


Figure 46: Structures des complexes **93a-b** et **94a-b**¹⁰⁹

Zhang et al. se sont inspirés de ce type de complexes et ont synthétisé les complexes **91a-b**. Ces complexes en présence de TiBA et de [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] permettent de former un complexe cationique plus actif, mais un peu moins sélectif (98% d'unités 1,4-*cis*). Il est intéressant de remarquer que le complexe **91b** adopte une structure bi-métallique (**92**) quand il est sous forme solide alors qu'en solution, celui-ci est sous forme mono-métallique.¹⁰⁸

Tableau 36 : Polymérisation de l'isoprène par les complexes **89a-c**, **90a-d**, **91a-b** et **93a-b**^{a 107-109}

Complexe	Temps (min)	Mn (Đ)	% 1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i> /3,4	Efficacité	Al/M	IP/M
89a ^a	60	160 000 (1,1)	96,5/0/3,5	26	-	600
89b ^a	60	230 000 (1,1)	99,3/0/0,3	18	-	600
89c ^a	60	320 000 (1,09)	97,1/0/2,9	22	-	600
90a ^b	10	117 000 (1,07)	>99 1,4- <i>cis</i>	58,1	-	1000
90b ^b	5	116 000 (1,49)	98,3 1,4- <i>cis</i>	58,6	-	1000
90c ^b	30	103 000 (1,08)	97,6 1,4- <i>cis</i>	66	-	1000
91a ^c	5	420 000 (1,59)	98/0/2	6	5	400
91b ^c	8	500 000 (1,44)	96/0/4	5	5	400
93a ^d	240	34 000 (1,39)	>99,5 1,4- <i>trans</i>	80	-	400
93b ^d	180	64 000 (1,38)	99,5 1,4- <i>trans</i>	53	-	500
93b ^e	30	37 000 (2,18)	99,0 1,4- <i>trans</i>	276	-	1500

Conditions : ^a C₆H₅Cl = 10 ml, complexe = 25 μmol, [CPh₃][B(C₆F₅)₄]/M=1 100% conversion, T=25°C ^b toluène 8ml, complexe = 10 μmol, ^c toluène 8 ml, complexe = 20 μmol, TiBA/M=5 ^d toluène 5 ml, complexe = 20 μmol ^e toluène 5 ml, complexe = 20 μmol T=90°C

Li et al. ont remarqué dans le cas de complexes amido-bis-oxazoline que lorsque le rayon ionique du métal est important, le complexe formé est sous forme de dimère (figure 46).¹⁰⁹ Les métaux possédant un grand rayon ionique (**94a-b**) entraînent des réactions secondaires (alkylation de l'oxazoline) qui sont suivies d'une redistribution (figure 46). Les complexes à base de scandium et de lutétium (**93a-b**) sont très stéréospécifiques pour la formation d'unités 1,4-*trans* (>99%). Le complexe à base de lutétium a la particularité, d'être, en plus, très actif et stable à 90°C.

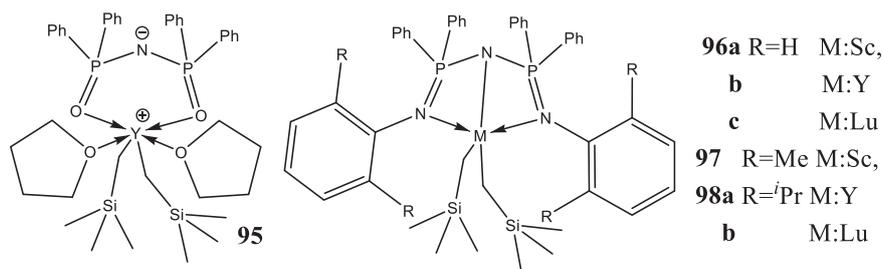


Figure 47: Structure des complexes **95**, **96a-c**, **97** et **98a-b**¹¹⁰

Cui et al. ont synthétisé et testé les complexes **95**, **96a-c**, **97** et **98a-b** en polymérisation d'isoprène en présence de TiBA et de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Figure 47).¹¹⁰ Les auteurs ont remarqué que quand l'encombrement stérique autour des ligands donneurs est très important, ces complexes sont inactifs (**97** et **98a-b**). Les complexes **96a-c** ne sont pas très actifs ni stéréospécifiques.

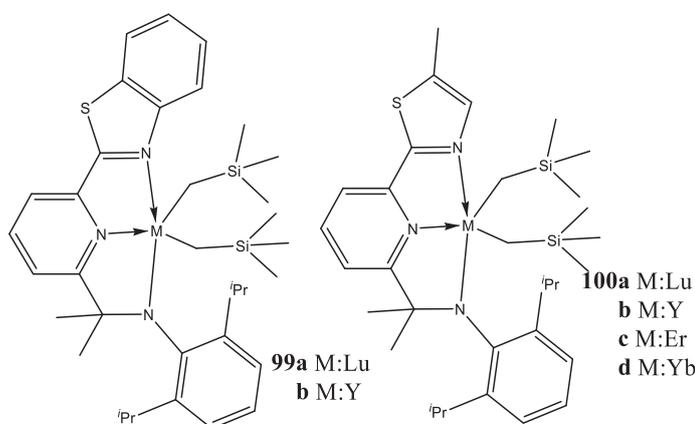


Figure 48: Structures des complexes **99a-b** et **100a-d**^{111,112}

Trifonov et al. ont aussi remarqué que certaines structures de ligands sont plus ou moins sensibles à l'alkylation du ligand (Figure 48).¹¹¹ En effet, on observe une alkylation de la fonction thiazole des complexes **99a-b** à 50°C ce qui n'est pas le cas de la fonction benzothiazole des complexes **100a-d**.¹¹² Pour finir, ils remarquent que cette alkylation des complexes **99a-b** peut se faire dans le benzène par ajout de quelques gouttes de THF à température ambiante. Les complexes **99a-b** sont inactifs en polymérisation. Les complexes **100a-d** activés par du $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ont une stéréospécificité qui dépend grandement du métal. Le complexe à base d'yttrium permet d'avoir plus de 91% d'unités 3,4 alors que les complexes à base de lutétium, erbium ou ytterbium ont une sélectivité d'unités 1,4-*trans* jusqu'à 76,4%.

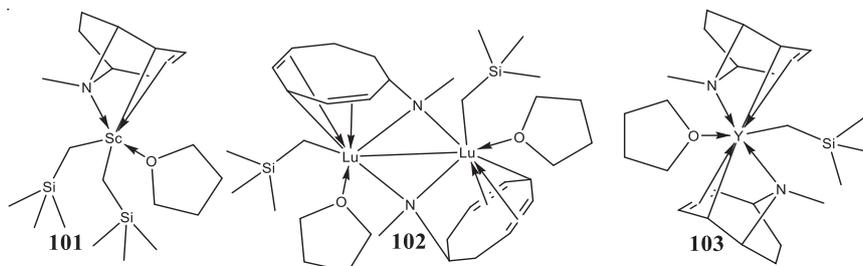


Figure 49 : Structures des complexes **101**, **102** et **103**¹¹³

Li et al. ont essayé d'obtenir des complexes mono-tropidynyl (complexes **101**, **102** et **103**) (Figure 49). Seul le complexe à base de scandium ne subit pas de redistribution ou de réactions secondaires.

Ce dernier est très actif et très stéréospécifique (>99% d'unités 1,4-*cis*) en polymérisation d'isoprène en présence de TMA et de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.¹¹³

b) Polymérisation de l'éthylène

Seuls quelques exemples sont rapportés dans la littérature de polymérisation de l'éthylène par des complexes de type $(\text{L}_2\text{X})\text{MR}_2$. Okuda et al. ont démontré que le THF peut empêcher la polymérisation d'avoir lieu. En effet, les complexes **104a-b** activés par $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sont inactifs alors que le complexe **105** dans les mêmes conditions donne une activité de $584 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Sc}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ (Figure 50).¹¹⁴

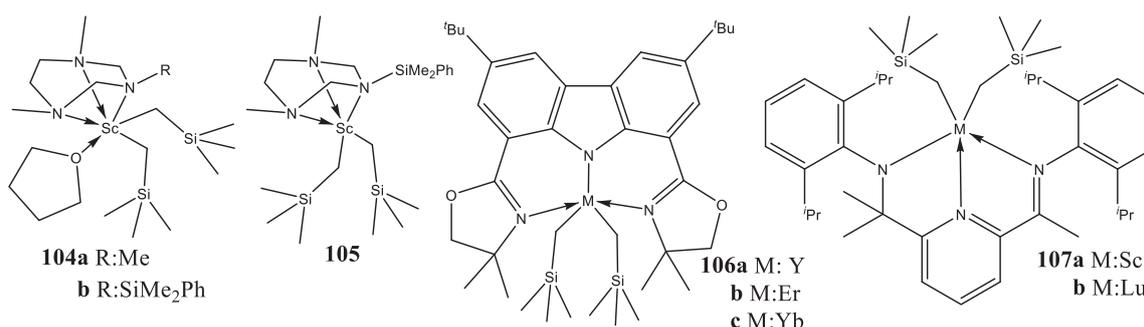


Figure 50 : Structures des complexes **104a-b**, **105**, **106a-c** et **107a-b** ¹¹⁴⁻¹¹⁶

Sur l'ensemble de ces complexes (**106a-c**), aucun n'est actif en polymérisation d'éthylène après ajout de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.¹¹⁵ Anwender et al. ont remarqué que dans le cas des complexes **107a-b**, plus le rayon ionique est important, plus ces complexes se dégradent rapidement. Le complexe à base de scandium est le plus actif avec une activité de $33 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Sc}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Ils ont synthétisé un nouveau type de d'activateur **A2** (Figure 51), cependant celui-ci ne permet pas de former une espèce active en polymérisation d'éthylène. Il constate que l'activité dépend de l'activateur $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] > [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \gg \mathbf{A2}$.¹¹⁶

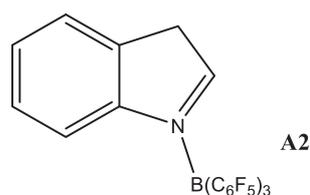


Figure 51: Structure de l'activateur **A2** ¹¹⁶

III.7 Catalyseur de type L^3X

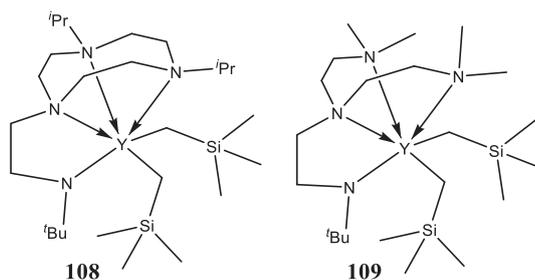


Figure 52 : Structures des complexes **108** et **109** ¹¹⁷

Il existe très peu d'exemples de complexes de terres rares de type $(L^3X)MR_2$. L'ensemble de ces complexes ont été synthétisés et testés en polymérisation d'éthylène par le groupe Hessen et al. Au niveau de la structure du ligand amido-triazacyclononane pour le composé **108**, ils ont constaté que l'utilisation de groupe iPr sur l'azote ne permet pas de former un complexe cationique stable. Ils observent par RMN la formation de propène et de $SiMe_4$.¹¹⁷ Cependant, ce complexe **108** sous 5 bars d'éthylène activé par $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ montre une activité de $960 \text{ kg}_{PE} \text{ mol}_Y^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

Tableau 37 : Polymérisation de l'éthylène par les complexes **108**, **109**, **110a-b**, **111a-e**, **112**, **113a-d** et **114**^{a 117-119}

Complexe	Température	Volume solvant	Masse polymère	Activité ^d	Mw (Đ)
108 ^b	30°C	150	11,95	960	-
111a ^b	30°C	150	5,62	700	471 000 (4,0)
111a ^b	50°C	150	9,4	1 180	325 000 (4,9)
109	50°C	150	-	60	55 000 (2,18)
110a	80°C	200	4,33	541	138 000 (2,1)
111d	80°C	200	13,62	1 571	60 000 (5,1)
113c	80°C	200	2,6	325	71 000 (1,7)
111a	80°C	200	17,6	2200	72 000 (3,8)
113a	80°C	200	3,86	482	38 000 (1,9)
112	80°C	200	0	-	-
110b	80°C	200	2,9	362	135 000 (2,7)
111e	80°C	200	15,54	1942	53 000 (2,6)
113d	80°C	200	-	-	-
111b	80°C	200	16,22	2027	77 000 (3,4)
111c	80°C	200	9,29	1157	151 000 (3,1)
114 ^b	50°C	200	6	752	495 000 (2,42)
114 ^c	50°C	200	9,9	1 240	276 000 (7,66)

Conditions : ^a10 μmol de complexe, 5 bars d'éthylène, activateur 10 μmol $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$, ^b $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ ^c $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$: 20 μmol, ^d $\text{kg}_{PE} \text{ mol}_M^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$

Ils constatent qu'il est très important de garder une structure « rigide », en effet la productivité du complexe **109** (activé par $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ sous 5 bars d'éthylène) en polymérisation de l'éthylène est de $20 \text{ kg}_{PE} \text{ mol}_Y^{-1}$ (contre $940 \text{ kg}_{PE} \text{ mol}_Y^{-1}$ pour le complexe **108** dans les mêmes conditions) (Figure 52). Cette différence de réactivité peut s'expliquer par la dégradation du complexe (C-H activation d'un groupement méthyle) à température ambiante.¹¹⁸

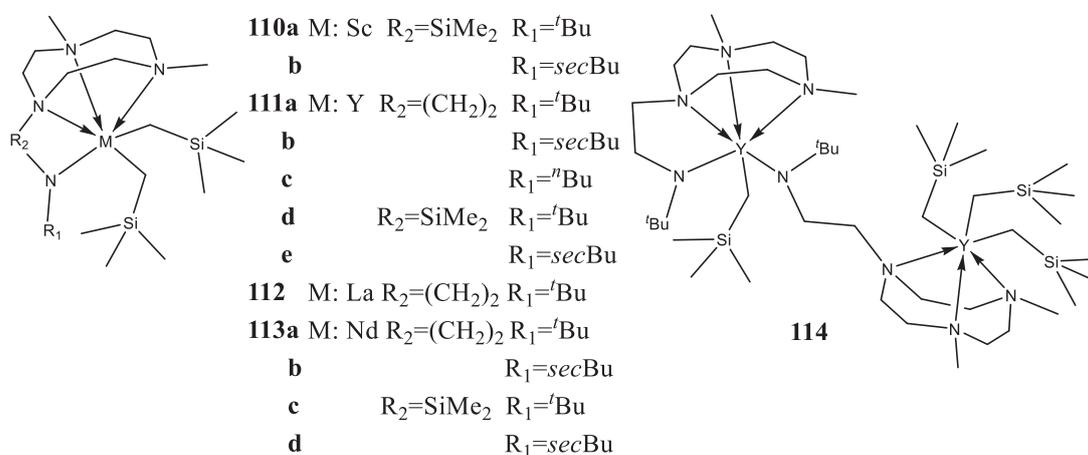


Figure 53 : Structures des complexes **110a-b**, **111a-e**, **112**, **113a-d** et **114**^{118,119}

Après ces découvertes, Hessen et al. ont voulu voir l'effet du métal, du bras espaceur et de l'encombrement stérique.¹¹⁹ Ils ont ainsi synthétisé et testé les complexes **110a-b**, **111a-e**, **112** et **113a-d** et **114** (Figure 53). Ils remarquent que le métal central a un rôle très important. Ici, on constate que c'est le complexe à base d'yttrium qui est le plus actif en polymérisation d'éthylène ($2200 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{mol}_{\text{Y}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ complexe **111a**) dans les conditions suivantes : 10 μmol de complexe activé par 1 équivalent de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sous 5 bars d'éthylène (solvant 200mL toluène). Ces complexes permettent de former du polyéthylène possédant une dispersité généralement élevée (1,6 – 10). Les auteurs pensent qu'il y a plusieurs espèces actives du fait d'un réarrangement. Ils ont alors formé l'espèce **114** en utilisant comme solvant le pentane au lieu du THF. Ce complexe activé avec un seul équivalent de borate permet d'obtenir une distribution des masses molaires de faibles dispersités ($\text{Đ} = 2,42$). Ce même complexe activé par deux équivalents de borate donne cette fois-ci, un polymère avec une large distribution des masses molaires ($\text{Đ} > 7$).

IV Complexes hétéroleptiques de terres rares portant des ligands phénoxy-imine de type $(L^nX)MR_n$

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux complexes phénoxy-imine de terres rares. Il existe de nombreux complexes salen de terres rares dans la littérature, ces ligands salen possèdent eux aussi une fonction imine et une fonction phénoxy. Cependant, ce sont des ligands de type L^2X^2 et cela nous éloigne de notre but recherché qui est de former des complexes mono-phénoxy-imine de terres rares. Dans cette partie, nous n'allons donc pas étudier les complexes mono-salen de terres rares.

Les complexes portant des ligands phénoxy-imine (FI) ont montré un fort intérêt dans la polymérisation de l'éthylène. Ces complexes peuvent avoir des activités supérieures aux complexes de type métallocène.¹²⁰⁻¹²² De plus, ces complexes peuvent avoir de très hautes activités lorsque l'on modifie l'encombrement stérique du ligand (Figure 54).¹²³

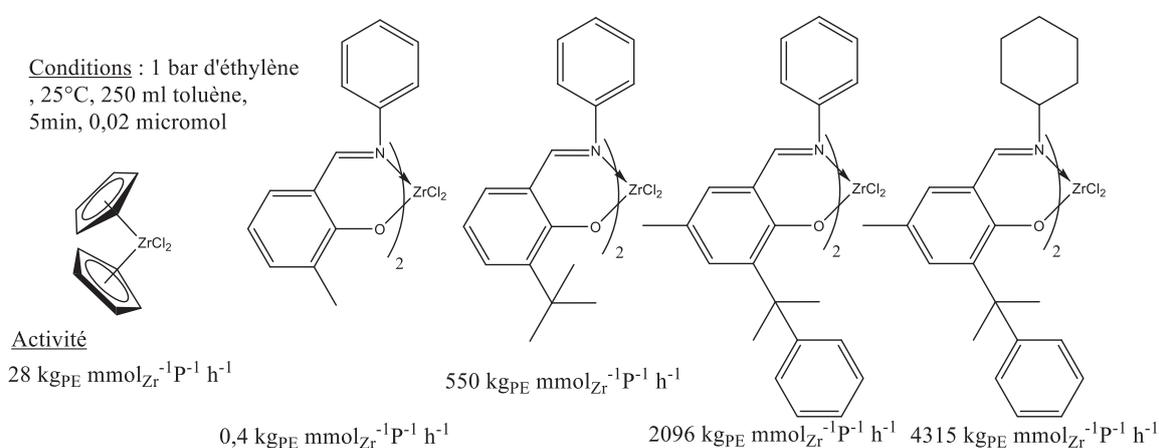


Figure 54 : Comparaison structure et activité en polymérisation de l'éthylène entre un complexe métallocène de zirconium et différents complexes phénoxy-imine de zirconium.¹²³

Le nickel a aussi été utilisé pour former des complexes mono- ou bis-(phénoxy-imine) pour l'oligomérisation de l'éthylène (Figure 55).^{124,125} Très récemment, Fujita et al. ont mis au point un nouveau procédé permettant l'oligomérisation sélective de l'éthylène en hexène-1 avec une très forte sélectivité (92,3% de fraction C_6) et une très forte activité ($7\,140 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{mol}_{\text{Ti}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$) en utilisant un complexe mono-(phénoxy-imine) de titane (Figure 55).¹²⁶ A la suite de ces très bons résultats, beaucoup de groupes de recherche ont essayé de faire varier le ligand ou le métal (Zr, Hf ...). Cependant, aucun complexe phénoxy-imine d'yttrium n'a été testé en polymérisation de diènes-1,3 ou d'éthylène. De plus, à ma connaissance, seulement deux complexes phénoxy-imine (à base de titane) ont été testés en polymérisation de diènes-1,3 (isoprène).¹²⁷

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

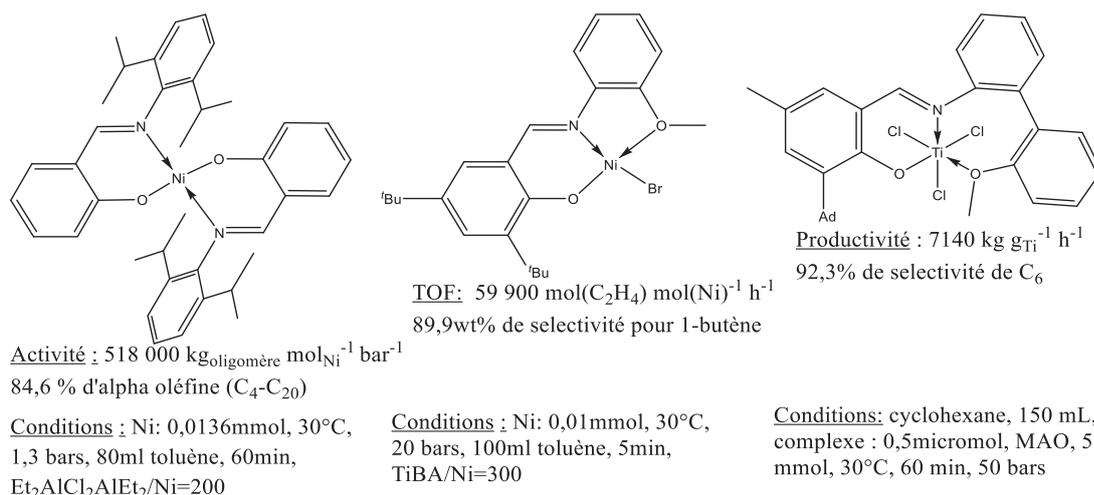


Figure 55 : Exemples de complexes à base de phénoxy-imine utilisés pour l'oligomérisation de l'éthylène ^{124,125}

Dans la section suivante, nous allons présenter l'état de l'art de la synthèse de complexes phénoxy-imine de terres rares.

IV.1 Précurseurs tri-amidures pour la synthèse de complexes phénoxy-imine de terres rares

a) Utilisation de deux équivalents phénoxy-imine

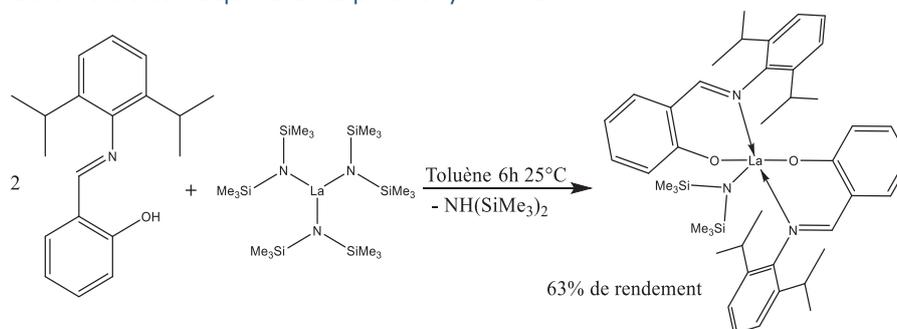


Schéma 21 : Exemple de voie de synthèse permettant d'obtenir un complexe bis-(phénoxy-imine) de lanthane à partir d'un complexe tri-amidure de lanthane ^{128,129}

Pour former un complexe bis-(phénoxy-imine) de terre rare, l'une des voies les plus utilisées est l'utilisation de complexes tri-amidure de terres rares M(N(SiMe₃)₂)₃ (Schéma 21).^{128,129} L'utilisation du précurseur M(N(SiMe₃)₂)₃ permet d'avoir des rendements corrects et aucune revue scientifique n'a rapporté des réactions secondaires (C-H activation ou attaque nucléophile du groupement N(SiMe₃)₂ sur l'imine). Cette voie a permis de synthétiser de nombreux complexes bis-(phénoxy-imine) de terres rares (Figure 56) et dans certains cas des complexes polynucléaire (La, Y, Nd ou Sm).¹³⁰

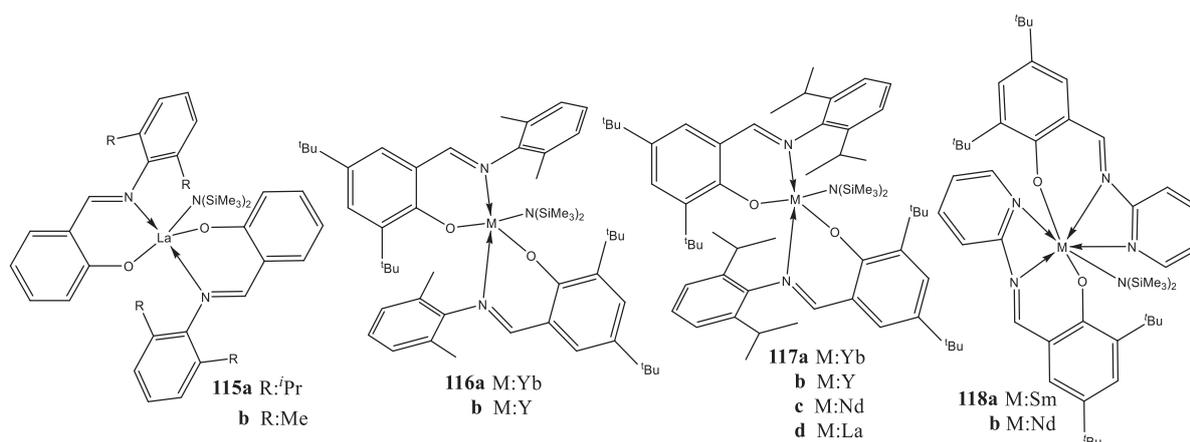


Figure 56 : Structure des complexes **115a-b**, **116a-b**, **117a-d** et **118a-b** ^{129,130}

Cependant, les conditions de réactions peuvent favoriser la formation de tris-FI de terres rares. En effet, Cui et al. observent la formation majoritaire de tris-(phénoxy-imine) de terres rares (**119a-b**) dans les conditions suivantes : -50°C, THF ou toluène, 2 équivalents de phénoxy-imine. A l'inverse, à 25°C dans l'hexane en présence de 1,8 équivalents de phénoxy-imine, ils obtiennent les complexes **120a-e**.¹²⁹

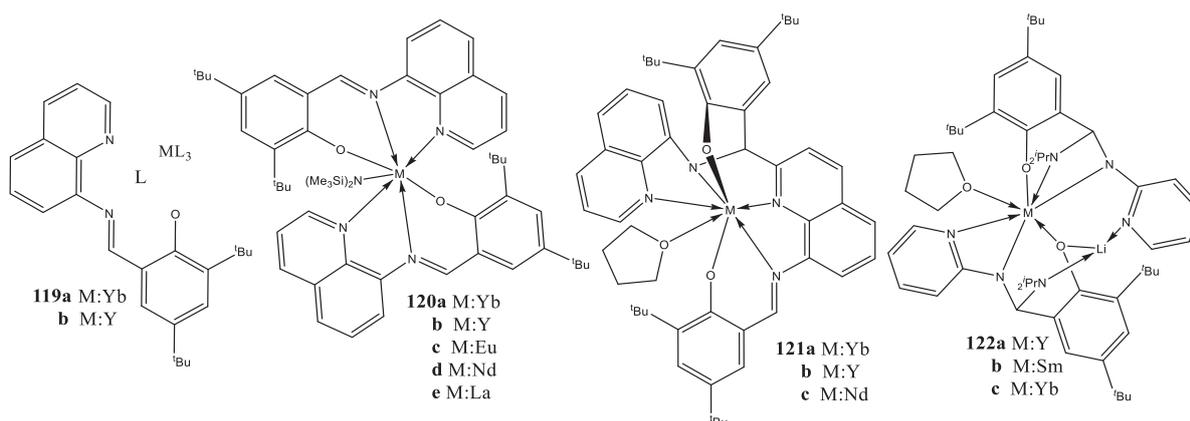


Figure 57 : Structures des complexes **119a-b**, **120a-e**, **121a-c** et **122a-c** ^{128,129}

La formation de complexes tris-(phénoxy-imine) est favorisée par un rayon ionique important, car ce même groupe arrive à former des complexes bis-FI de terres rares avec les métaux ytterbium et d'yttrium (**116a-b**), alors que lorsqu'ils utilisent des métaux plus larges tels que le néodyme et le lanthane, ils observent la formation de complexes tris-(phénoxy-imine) de terres rares. Ces complexes bis-(phénoxy-imine) de terres rares (complexe **120a-e**) sont stables à température ambiante mais peuvent se décomposer quand on les chauffe au-delà de 40°C. Les complexes **121a-c** issus de cette dégradation ont été caractérisés. On constate que cette dégradation dépend de la taille du métal, en effet, le complexe à base de lanthane est stable à 70°C pendant 10 jours alors que les complexes avec un métal central plus petit se dégrade plus vite (2 jours à 40°C pour les complexes **120a-b** et 5 jours à 70°C pour le complexe **120d**).

Un autre précurseur similaire a été utilisé pour former des complexes bis-(phénoxy-imine) de terres rares (THF)LiM(NPr'₂)₄.¹²⁸ Malheureusement, ce précurseur ne permet pas d'obtenir un complexe bis-(phénoxy-imine) de terres rares (complexe **122a-c**) du fait de la réduction de l'imine par le groupement N(ⁱPr)₂.

b) Utilisation d'un équivalent phénoxy-imine

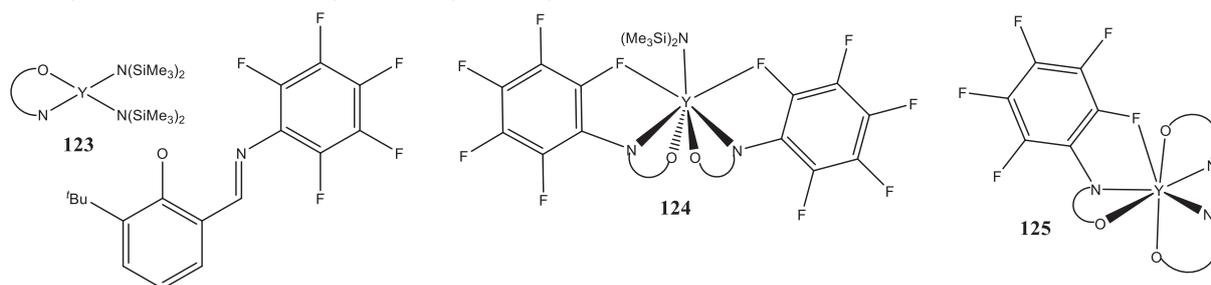


Figure 58 : Structures des complexes **123**, **124** et **125**¹³¹

L'obtention d'un composé mono-(phénoxy-imine) d'yttrium à partir d'un complexe tri-amidure est très difficile. En effet, il n'existe pas dans la littérature de complexes FI-M(N(SiMe₃)₂)₂ isolés avec une phénoxy-imine qui soit de type LX. Bochmann et al. ont constaté la formation d'un mélange d'espèce mono-, bis-, et tris-(phénoxy-imine) d'yttrium (**123-125**) lors de l'ajout d'un équivalent de phénoxy-imine sur une solution de Y(N(SiMe₃)₂)₃ (Figure 58).¹³¹

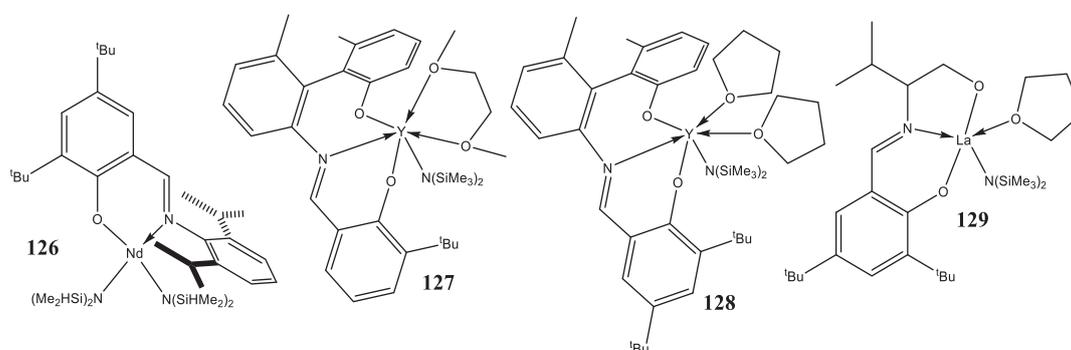


Figure 59 : Structures des complexes **126**, **127**, **128** et **129**¹³²⁻¹³⁴

La compagnie Bridgestone a réussi à mettre au point un complexe mono-(phénoxy-imine) de néodyme (**126**) en utilisant le précurseur Nd(N(SiHMe₂)₂)₃(THF)₂.¹³² Ce complexe **126** a été utilisé en copolymérisation éthylène/butadiène (Conditions : 0,17g de complexes, T=50°C, 17 bars d'éthylène, 150 g de butadiène, [CPh₃][B(C₆F₅)₄]=0,183g, MAO = 18 mmol, TEA = 2,7 mmol). L'incorporation de éthylène dans le polymère est faible (>9% molaire).

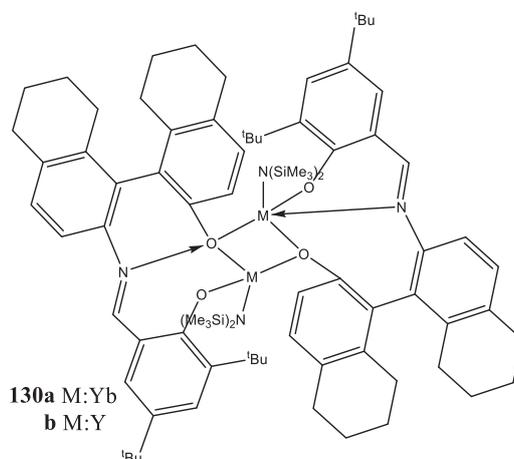


Figure 60 : Structure des complexes **130a-b**

Il semblerait que les FI de type LX^2 permettent la formation de mono-(phénoxy-imine) de terres rares. Zi et al. et Ford et al. ont ainsi obtenu les complexes **127-129**.^{133,134} Dans certaines conditions (réaction dans le toluène, pendant une nuit à reflux), on peut aussi former des complexes bi-métalliques (Figure 60).¹³⁴

IV.2 Précurseurs tri-silylméthyle pour la synthèse de complexes phénoxy-imine de terres rares

Dans la liste des différents complexes organométalliques homoleptiques que nous avons vu au début de ce chapitre, la majorité d'entre eux étaient, par la suite utilisés comme précurseur pour la formation de nouveaux complexes. Cependant, dans le cas de la formation de complexes phénoxy-imine, seuls deux types de précurseurs ont été utilisés pour former des complexes phénoxy-imine de terres rares. Ce sont les précurseurs $M(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ ($M: Y \text{ \& } Sc$) et $M(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ ($M: Y, Sc \text{ \& } Lu$).

a) Utilisation de deux équivalents de phénoxy-imine

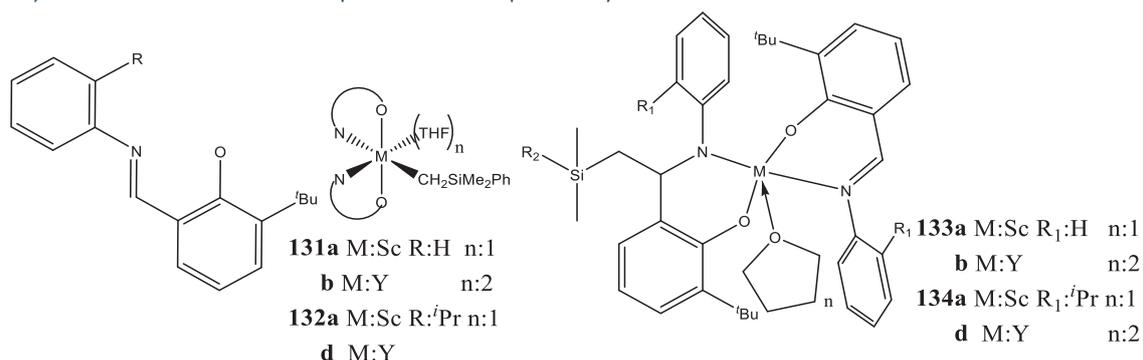


Figure 61 : Structures des complexes **131a-b**, **132a-b**, **133a-b** et **134a-b**¹⁴

Piers et al. ont beaucoup étudié les complexes phénoxy-imine de terres rares. Ils remarquent qu'il est facile d'isoler des complexes bis-(phénoxy-imine). Cependant, ces complexes ne sont pas stables.¹⁴ Ils observent une alkylation de l'imine pour les complexes **131a-b** et **132a-b**. Par exemple le complexe **131a** après 16h à température ambiante dans l'hexane forme ainsi le complexe **133a**. Cette dégradation peut être ralentie par l'encombrement stérique autour de l'imine, le complexe **134a** a été obtenu après 5 jours en solution à température ambiante.

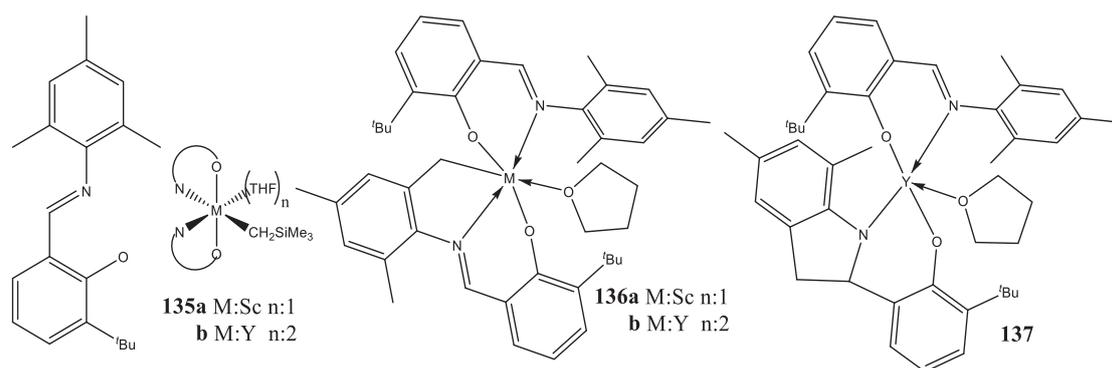


Figure 62 : Structures des complexes **135a-b**, **136a-b** et **137**^{14,135}

Cependant, cette augmentation de l'encombrement stérique peut elle aussi induire d'autres réactions secondaires. En effet, le complexe **135a** se dégrade au bout de 14h à température ambiante (1 semaine à 0°C pour le complexe à base d'yttrium).¹⁴ Le complexe **137** est obtenu après avoir laissé le complexe **136b** 20h à température ambiante. Passer d'un groupement méthyle à un groupement isopropyle permet d'augmenter la stabilité du complexe (Schéma 22).¹³⁵

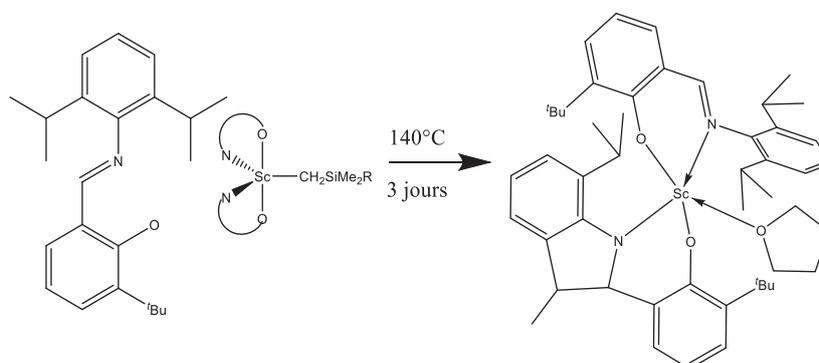


Schéma 22 : Décomposition du complexe bis-(phénoxy-imine) de scandium¹³⁵

b) Utilisation d'un équivalent de phénoxy-imine

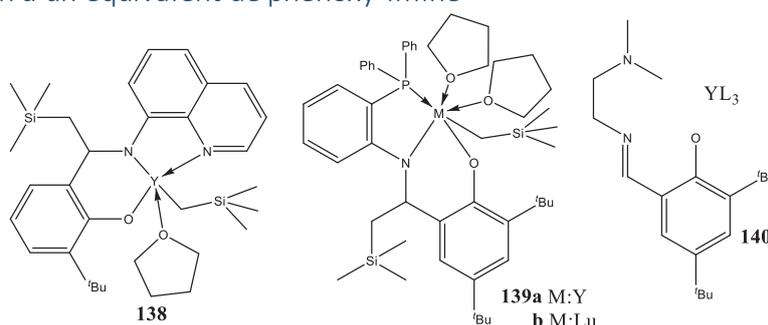


Figure 63 : Structures des complexes **138**, **139a-b** et **140**^{136,137}

De nombreux ligands ont été testés pour essayer d'obtenir un complexe mono-FI d'yttrium. Cependant, on observe beaucoup de réactions secondaires. Comme on l'a constaté dans le cas des complexes bis-FI de terres rares, on observe très souvent une alkylation de l'imine (complexe **138** et **139a-b**).^{136,137}

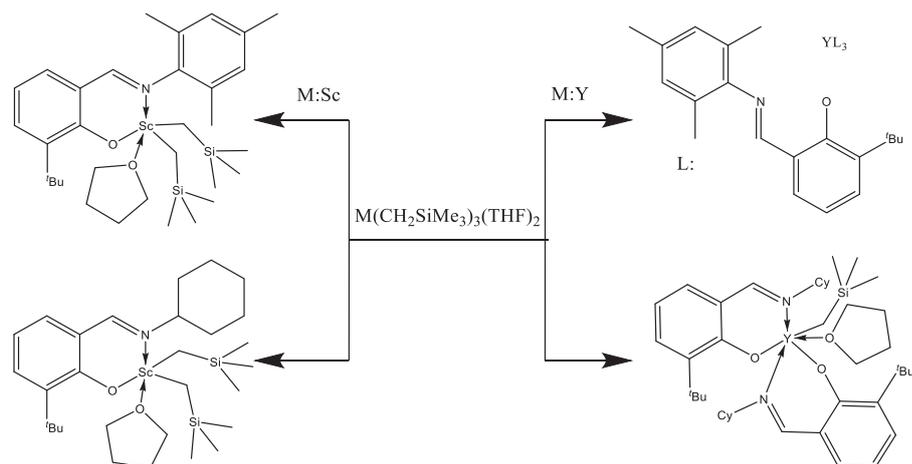


Schéma 23 : Différence de réactivité des précurseurs (scandium versus yttrium) pour la formation de FI de terres rares ^{131,137}

La deuxième difficulté pour obtenir des complexes mono-(phénoxy-imine) de terres rares est la multisubstitution de ligands (complexe **140**). Cui et al. ainsi que Bochmann et al. ne parviennent pas à former un complexe mono-FI d'yttrium mais isolent un complexe bis-FI ou tris-FI d'yttrium.^{131,137} Bochmann et al. remarquent que l'utilisation d'un métal plus petit permet d'avoir un complexe mono-(phénoxy-imine) stable (Schéma 23). Cependant, l'utilisation d'un métal à faible rayon ionique ne permet pas forcément l'obtention d'un complexe mono-(phénoxy-imine). En effet, Piers et al. sont parvenus à isoler un complexe mono-(phénoxy-imine) d'yttrium alors que l'on forme une espèce bis-(phénoxy-imine) dans le cas du scandium (Schéma 24).¹⁵ Cependant, ce complexe mono-(phénoxy-imine) d'yttrium n'est pas stable à température ambiante. Les auteurs observent la formation d'un complexe bis-(phénoxy-imine) d'yttrium issu d'une redistribution des ligands.

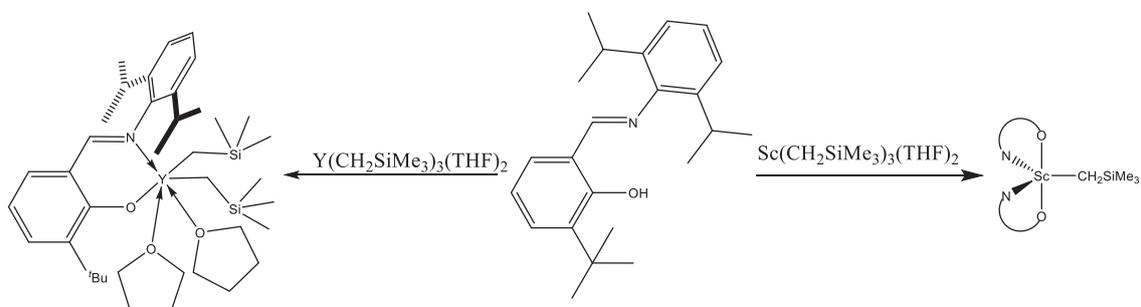


Schéma 24 : Différence de réactivité des précurseurs (scandium versus yttrium) pour la formation de composé mono-FI de terres rares ¹⁵

Un des avantages d'utiliser la voie organométallique, est la grande variabilité de précurseurs disponibles. Suivant le type de précurseur utilisé, la stabilité du complexe n'est pas la même. En effet, la modification du précurseur $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ par un précurseur plus encombré $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ permet d'obtenir un complexe stable à température ambiante (**141**) (Schéma 25).¹⁵

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

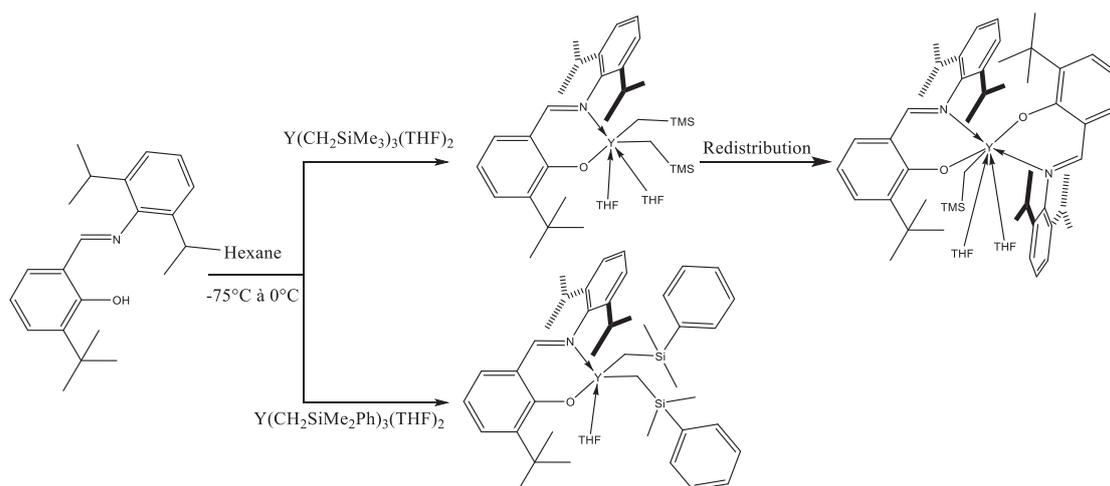


Schéma 25: Différence de réactivité des précurseurs $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ et $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ envers une phénoxy-imine ¹⁵

Hessen et al. ont réussi à synthétiser un complexe mono-FI d'yttrium (Figure 64) grâce à une FI possédant de nombreux ligands donneurs. Il aurait été intéressant de savoir si ce complexe est stable à température ambiante.¹²

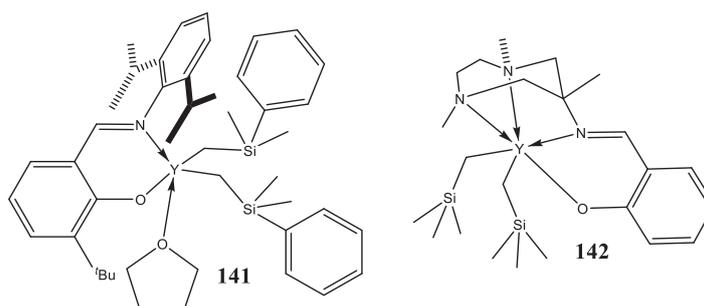


Figure 64 : Structure des complexes **141** et **142** ^{12,15}

IV.3 Précurseurs chlorures ou tri-Cp pour la synthèse de complexes phénoxy-imine de terres rares

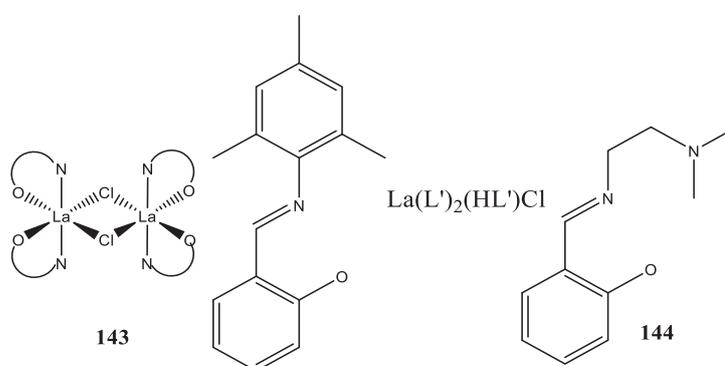


Figure 65 : Structures des complexes **143** et **144** ¹³⁸

La voie chlorure (utilisation de $MCl_3(THF)_3$ en présence d'un équivalent Li-FI ou Na-FI) a permis de synthétiser les premiers complexes bis-FI de terres rares (Figure 65).¹³⁸ Cependant, les auteurs remarquent qu'il est difficile de retirer les sels formés pour les complexes **143** et **144**. De plus pour le complexe **144**, il a été remarqué que le nombre d'équivalents n'influe pas sur le produit formé. Malheureusement, en plus des problèmes dus à la présence de sel dans le produit final, cette voie de synthèse est rarement fructueuse. En effet, Piers et al. et Bochmann et al. n'ont pas réussi à isoler un seul complexe phénoxy-imine de terres rares (avec comme réactif $MCl_3(THF)_3$, M : Sc ou Y) avec les ligands 2-(2,4,6-Me₃C₆H₂N=CH)(6-Bu^t)C₆H₃OX, (2-CyN=CH)(6-Bu^t)C₆H₃OX et (2,6-iPrC₆H₃N=CH)(6-Bu^t)C₆H₃OX (X : Na ou Li).^{131,135}

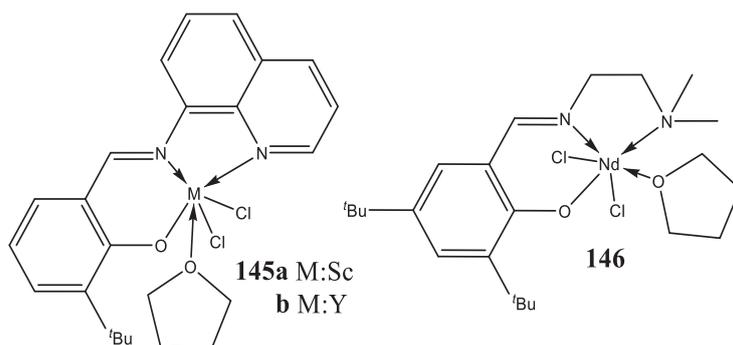


Figure 66 : Structure des complexes **145a-b** et **146**^{133,136,139,140}

Paolucci et al. ont réussi à synthétiser des complexes mono-FI de terres rares en utilisant MCl_3 (Figure 66).^{133,136} Paolucci et al. ont testé le complexe **145a** en polymérisation d'éthylène et de butadiène en présence de MAO. Malheureusement, ces complexes sont très peu actifs (0,14g de polyéthylène produit en 19h sous une pression de 6 bars, 100 mg de polybutadiène produit en 93h dans une solution contenant 1,5g de butadiène).¹³⁹ Bridgestone ont déposé un brevet sur la synthèse du complexe **146** et sur son utilisation en copolymérisation éthylène/butadiène (Conditions : 200 μ mol de complexes, 17 bars d'éthylène, 200 mg de butadiène, activateur MAO (MAO/Nd=100), DiBAH/Nd=20).¹⁴⁰ Le polymère formé contient très peu d'unités éthylènes (2% molaires).

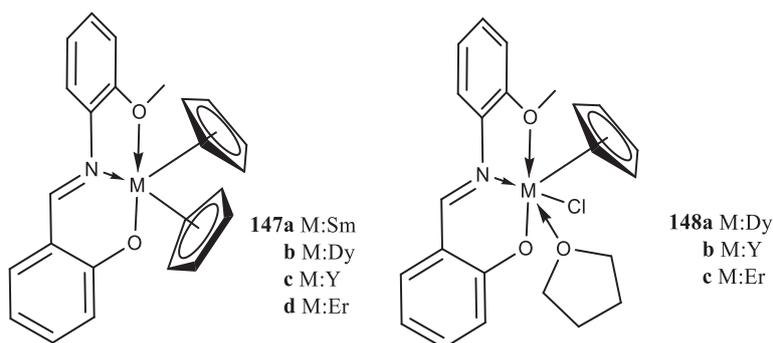


Figure 67: Structures des complexes **147a-d** et **148a-c**¹⁴¹⁻¹⁴³

Pour finir, Yan-Long et al. ont trouvé un moyen original pour obtenir des complexes mono-FI de terres rares.¹⁴¹ Ils partent de précurseurs $Cp_3M(THF)$ ou $Cp_2MCl(THF)$ qu'ils font réagir avec 1 équivalent de phénoxy-imine (Figure 67).^{142,143} Cependant, ce type de précurseur reste très peu utilisé dans la littérature pour la formation de complexes post-Cp.

IV.4 Conclusion sur la synthèse des complexes mono-FI de terres rares

En conclusion, il est difficile de stabiliser les complexes mono-FI de terre rares à cause de différents phénomènes tels que la redistribution, la multi-addition ou la réduction d'imine. Le complexe de Piers et al. (**141**) semble donc être un bon complexe de départ pour étudier l'efficacité de ce type de catalyseur en polymérisation de l'éthylène ou du diènes-1,3.

Conclusion

De cette étude bibliographique, nous avons pu voir qu'il y avait de très nombreux complexes de terres rares qui avaient été étudiés en polymérisation d'isoprène, mais que peu de ces complexes ont été étudiés en polymérisation de butadiène ou d'éthylène, car ces tests demandent d'avantages de moyens/infrastructures.

I Bilan des différentes parties

Cette étude bibliographique s'est focalisée sur la synthèse de complexes de terres-rares cationiques pour la polymérisation de l'éthylène et de diène-1,3. L'obtention de ces complexes peut se faire de deux façons : la voie organométallique et la voie inorganique. Nous nous sommes intéressés à la voie la plus utilisée, la voie organométallique. De plus, nous avons limité la formation des complexes cationiques par l'utilisation de borates (généralement, $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ou $[\text{Me}_2\text{NPH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$). Une partie de ces cations peuvent ainsi polymériser les diènes-1,3. Cependant, l'utilisation d'alkylaluminium permet d'accroître les performances du catalyseur ou de rendre actifs certains complexes cationiques. En effet, le rôle de l'alkylaluminium est multiple : décooordination du THF, formation de complexes hétérobimétalliques, scavenger, alkylant.

a) Synthèses et utilisation des précurseurs homoleptiques de terres rares

Dans la première partie de cette bibliographique, nous avons vu que le précurseur le plus utilisé pour la synthèse de catalyseur mono-Cp et post-Cp est $\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_n$. En effet, ce précurseur est beaucoup plus réactif permettant ainsi de former les complexes désirés (à l'inverse des précurseurs chlorures). Cependant, ce précurseur est limité aux métaux de petite taille. De plus, ce précurseur a tendance à entraîner des réactions intramoléculaires (C-H activation, alkylation de l'imine).

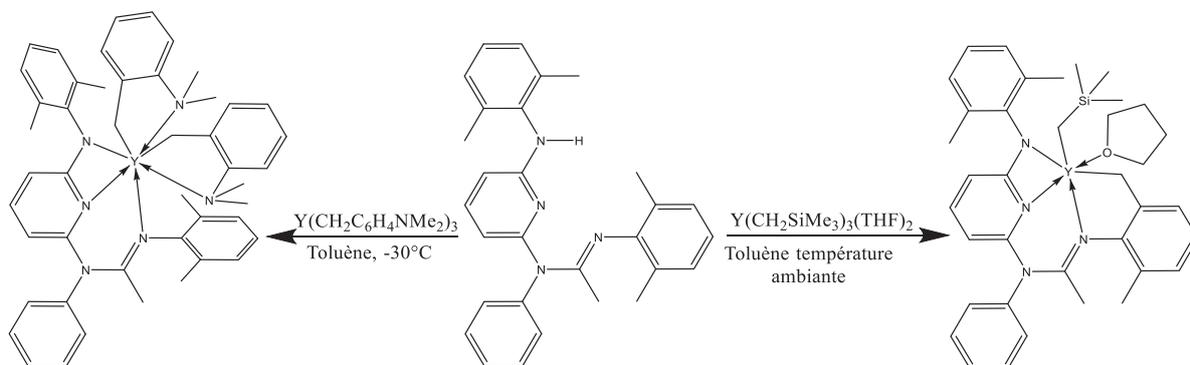


Schéma 20 : Différence de réactivité entre deux précurseurs d'yttrium pour la réaction de protonolyse par une aminopyridines suivie d'une C-H activation intramoléculaire dans le cas du réactif $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$

C'est pour cela que d'autres précurseurs ont été développés. Ils permettent ainsi la formation de complexes plus stables et/ou d'éviter les réactions intramoléculaires (exemple : Schéma 20). Cependant, ces précurseurs sont très peu utilisés pour la formation de nouveaux catalyseurs de terres rares. Cela est probablement dû aux étapes supplémentaires procurées par la synthèse du réactif RX (avec X : Li, K ou MgCl). Pour finir, le choix du précurseur organométallique a une très grande importance pour l'amorçage de la réaction de polymérisation. Ceci est mis en évidence par les précatalyseurs **1e** (CH_2SiMe_3) et **3b** (benzyle-amine) en polymérisation de diène-1,3. De plus, l'étude de DFT (Figure 11) effectuée par le groupe Hou et al. montre l'influence du groupement alkyle sur l'activité.

L'utilisation de ces précurseurs a été peu développée pour la polymérisation de l'éthylène (sauf les complexes $\text{L}^n\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$) et comme précatalyseur des diènes-1,3 (MR_3 avec R de type allyle).

b) Complexes mono-Cp de terres rares utilisés en polymérisation de diènes-1,3 et de l'éthylène

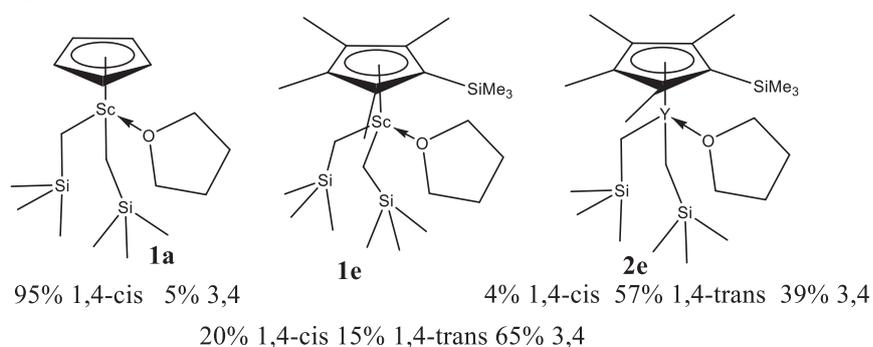


Figure 68 : Différents complexes mono-Cp de Sc et Y montrant l'influence de l'encombrement stérique et de la taille du métal sur la stéréospécificité

Les complexes mono-Cp de terres rares ont été très développés en polymérisation de diène-1,3 et d'éthylène. Ce sont les seuls complexes (à part **42a**) qui ont été utilisés en copolymérisation (éthylène-diène, éthylène-styrène et styrène-diène). Il semblerait que l'utilisation de ligands indényle et fluorényle permette de former des espèces plus actives. De plus, ces ligands permettent de contrôler la multiaddition et/ou la redistribution de ligands observée dans le cas des ligands Cp. Pour finir, nous avons vu dans le cas de la polymérisation de diène-1,3 que plus l'encombrement stérique augmente plus on favorise la formation d'unités 3,4. A l'inverse, plus le métal est gros, plus celui-ci favorisera la formation d'unités 1,4-cis (Figure 68).

c) Complexes post-Cp de terres rares utilisés en polymérisation de diènes-1,3 et de l'éthylène

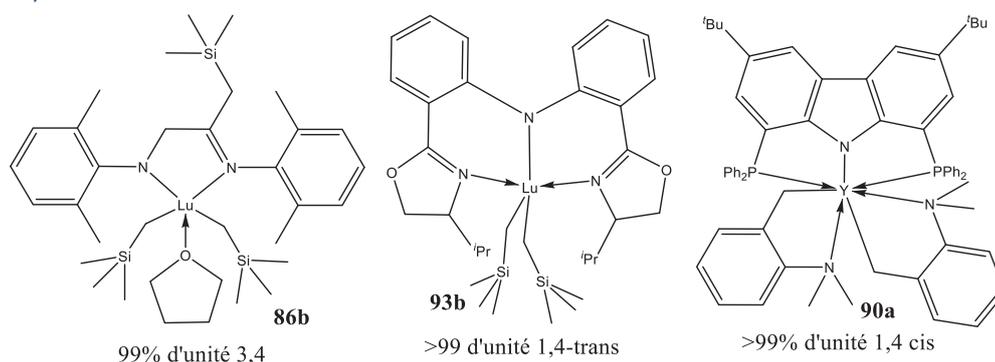


Figure 69 : Différents complexes post-Cp de terres rares permettant d'avoir des catalyseurs très stéréospécifiques

Sur l'ensemble des complexes post-Cp de terres rares, la très grande majorité de ces complexes a été synthétisée par la voie organométallique. Ces complexes permettent d'obtenir les meilleures stéréospécificités et activités (Figure 69). De plus, cette partie nous a permis de constater l'influence des différents paramètres (solvant, activateur, alkylaluminium) sur la polymérisation de l'isoprène. Comme on le constate (Schéma 26), le changement d'activateur peut rendre inactif le catalyseur et le choix de l'alkylaluminium peut influencer la stéréospécificité du catalyseur.

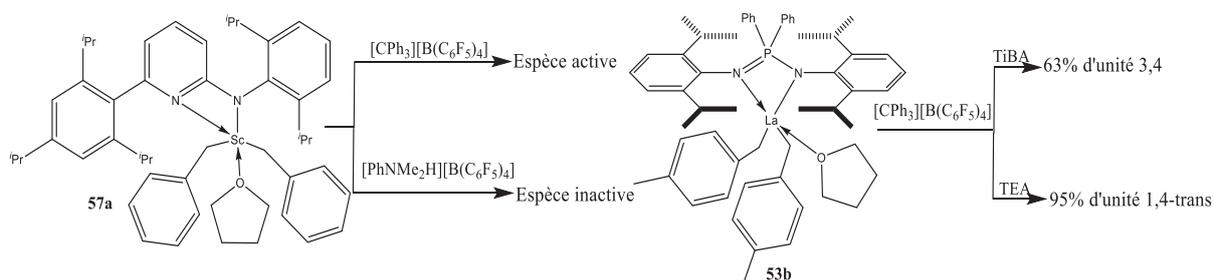


Schéma 26 : Différents exemples montrant l'influence de l'activateur et de l'alkylaluminium en polymérisation de l'isoprène

Ces complexes post-Cp sont ceux qui permettent d'avoir les meilleures activités pour la polymérisation de l'éthylène (Figure 70). De plus, on remarque que les plus fortes activités sont obtenues avec des catalyseurs à base d'yttrium. Pour finir, on remarque également que sur l'ensemble de ces complexes, aucun ne possède de liaison covalente oxygène-métal.

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

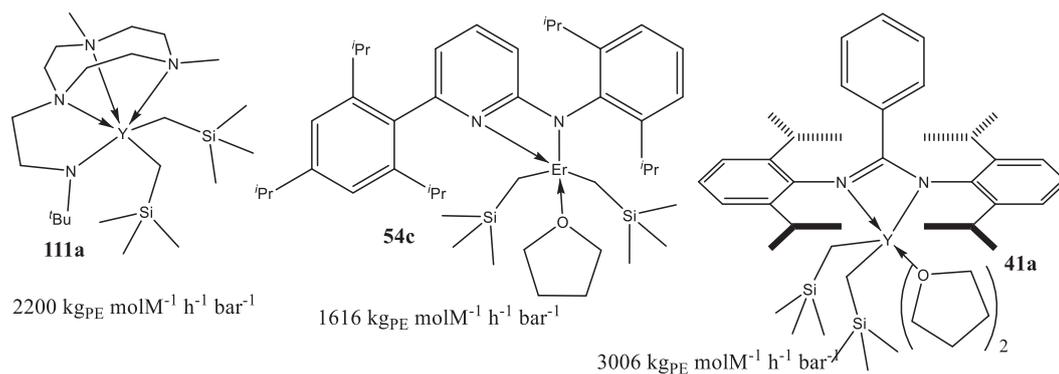


Figure 70 : Précatalyseur ayant les meilleures activités en polymérisation de l'éthylène

d) Synthèses de complexes phénoxy-imine de terres rares

Les ligands de types FI sont très utilisés pour la formation de catalyseur en polymérisation ou en oligomérisation de l'éthylène. Cependant, dans la dernière partie de la bibliographie, nous avons vu que très peu de complexes mono-FI stables ont été synthétisés. En effet, les chercheurs observent soit un phénomène d'addition successive de ligand ou une alkylation de l'imine et dans de rares cas, une C-H activation ou une redistribution des ligands.

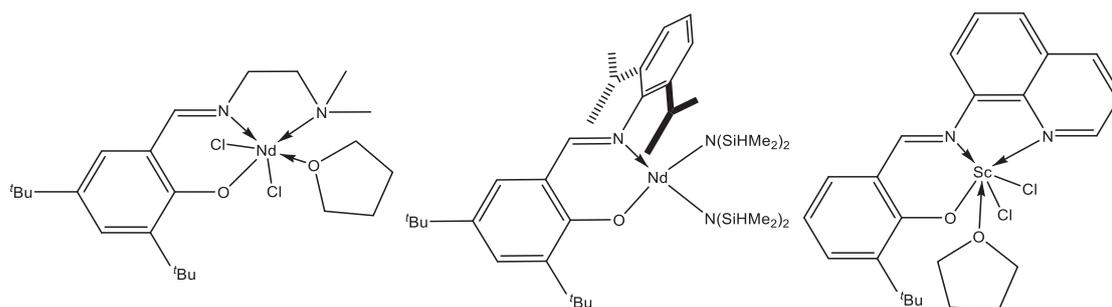


Figure 71 : Précatalyseurs mono-phénoxy-imine de terres rares ayant été testés en polymérisation de diènes-1,3 ou de l'éthylène

Brigston a isolé deux complexes mono-phénoxy-imine de néodyme (Figure 71). Ces deux complexes (l'un obtenu par la voie inorganique, l'autre par la voie chlorure) ont été testé pour la copolymérisation de l'éthylène et du butadiène. Pour finir, le complexe mono-phénoxy-imine de scandium isolé (figure 71) par Paolucci et al. montre de très faibles performances en polymérisation de l'éthylène ou du butadiène.

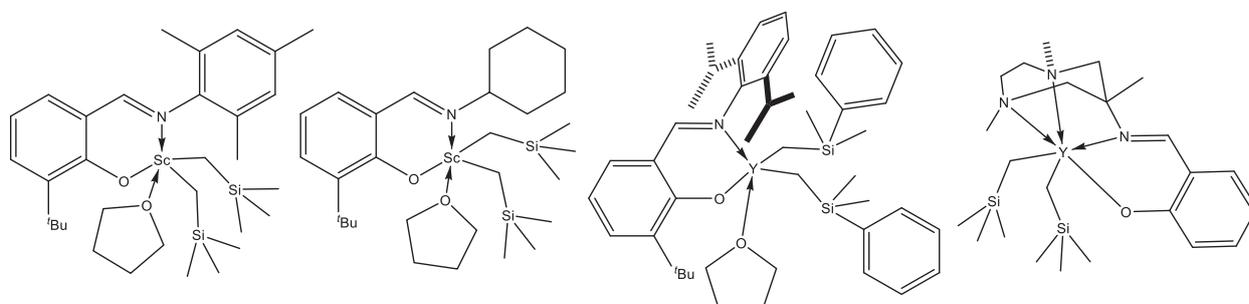


Figure 72 : Structure des complexes mono-phénoxy-imine de terres rares obtenus par la voie organométallique

A l'inverse, parmi les quatre complexes mono-phénoxy-imine de terres rares obtenus par la voie organométallique (Figure 72), aucun n'a été testé en polymérisation de l'éthylène ou de diènes-1,3.

II Notre stratégie

Suite à ces différents constats et ces nombreuses variables (métal, voie de synthèse, ligand, etc.), nous avons choisi de synthétiser des complexes mono-FI d'yttrium cationiques et d'étudier leur réactivité vis-à-vis de la polymérisation de diènes-1,3 et de l'éthylène.

a) Voie de synthèse

Pour obtenir ce type de complexe, nous avons choisi la voie organométallique, car celle-ci permet d'éviter la présence de sel dans le produit final. C'est la voie la plus utilisée pour obtenir des complexes post-Cp de terres rares. De plus, elle permet un large choix de précurseurs qui, comme on l'a constaté, peuvent influencer sur la stabilité du complexe ainsi que sur l'amorçage de la polymérisation. Cependant, cette voie de synthèse peut entraîner des réactions secondaires (alkylation d'imine, C-H activation) et des phénomènes de redistributions de ligands.

b) Choix du métal

Nous avons vu que le néodyme est très utilisé dans l'industrie de la polymérisation du butadiène. Cependant, l'utilisation de l'yttrium a été préférée par rapport au néodyme, car l'yttrium n'est pas quadripolaire, ce qui rend l'analyse des complexes organométalliques en RMN plus facile. De plus, l'yttrium a un rayon ionique plus petit que celui du néodyme (1,04 versus 1,12 Å) ce qui permet de mieux contrôler l'addition de ligand (et d'avoir accès à un plus grand nombre de précurseurs alkyles).

Nous avons aussi réfléchi à l'utilisation de catalyseurs à base de scandium, car dans la littérature, la majorité des complexes actifs en polymérisation d'éthylène sont à base de scandium. Cependant, on remarque que les plus fortes activités sont obtenues par des catalyseurs à base d'yttrium. Pour finir, l'yttrium est un métal beaucoup plus abondant que le scandium.

c) Isolation des complexes cationiques d'yttrium

On constate que très peu de complexes cationiques ont été isolés puis testés en polymérisation. En effet, la majorité des polymérisations est décrite en mélangeant l'alkylaluminium, l'activateur (généralement $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ou $[\text{Me}_2\text{NPhH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), le complexe et le monomère. Très souvent, le complexe cationique est formé et analysé dans un solvant polaire (ex THF, pour stabiliser le cation) alors que la polymérisation est effectuée dans un solvant apolaire (ex toluène). Nous avons fait le choix d'isoler les complexes cationiques puis de les utiliser en polymérisation. Cela nous permet :

- de limiter les interactions (activateur-alkylaluminium)
- d'éviter les effets de solvants (cationisation dans le THF versus cationisation dans le toluène)
- d'être certain que le ligand reste coordonné sur l'yttrium (Schéma 26)¹⁴⁴
- d'observer ou non les éventuelles réactions secondaires
- d'observer la stabilité du complexe cationique.

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

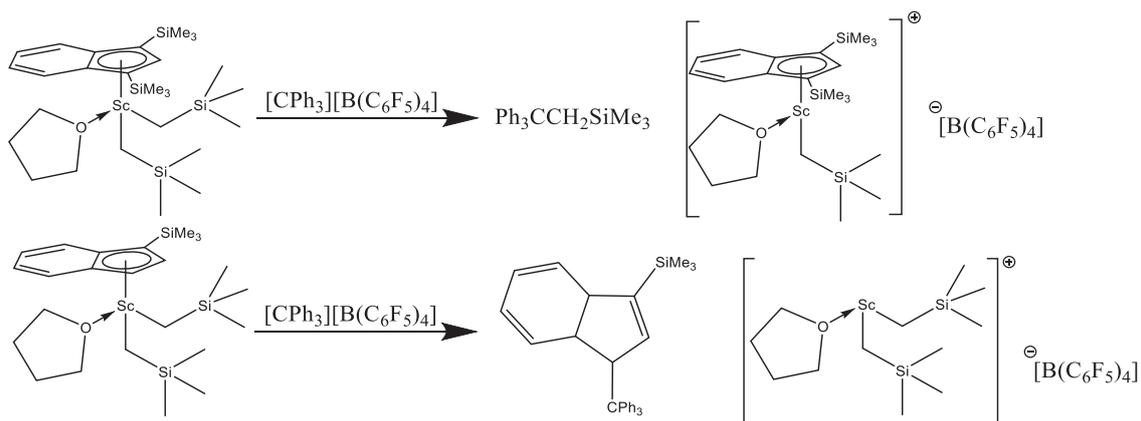


Schéma 26 : Abstraction d'alkyle versus du ligand indényle par $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$

d) Choix FI

Malgré une très grande diversité de complexes de terres rares obtenus par voie organométallique, aucun complexe mono-FI de terre rare n'a été testé en polymérisation d'éthylène ou de diènes-1,3. De plus, il existe très peu de complexes mono-FI de terre rare isolés. On peut noter également que dans le cas de la polymérisation de diène-1,3, seulement deux complexes FI (titane et scandium) ont été rapportés.

Pour finir, l'utilisation de complexes cationiques de terres rares en polymérisation reste très marginale (il existe moins d'une dizaine de complexes cationiques isolés et actifs en polymérisation). Cela représente donc un potentiel énorme : très large choix de ligand et large choix de précurseur.

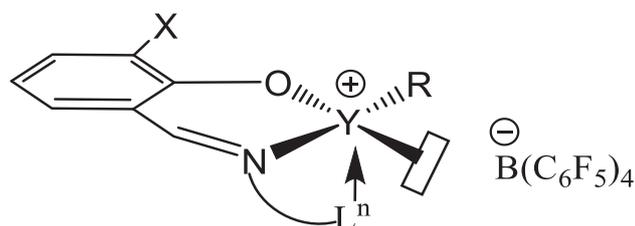


Figure 73 : Représentation d'un catalyseur mono-FI d'yttrium cationique

Le but de cette thèse est de former une nouvelle famille de pré-catalyseurs : les complexes mono-FI cationiques d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et la polymérisation de diène-1,3 (Figure 73).

Références bibliographiques

- (1) Neodymium Magnets NdFeB | Neo Magnet | Adams Magnetic Products <https://www.adamsmagnetic.com/rare-earth-magnets/neodymium-ndfeb-magnets> (accessed Jan 20, 2020).
- (2) Fujita, T.; Kawai, K. FI Catalysts for Olefin Oligomerization and Polymerization: Production of Useful Olefin-Based Materials by Unique Catalysis. *Top Catal* **2014**, *57* (10–13), 852–877. <https://doi.org/10.1007/s11244-014-0246-z>.
- (3) Ge, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. Scandium, Yttrium, and Lanthanum Benzyl and Alkynyl Complexes with the *N*-(2-Pyrrolidin-1-Ylethyl)-1,4-Diazepan-6-Amido Ligand: Synthesis, Characterization, and *Z*-Selective Catalytic Linear Dimerization of Phenylacetylenes. *Organometallics* **2009**, *28* (3), 719–726. <https://doi.org/10.1021/om8004228>.
- (4) Lappert, M. F.; Pearce, R. Stable Silylmethyl and Neopentyl Complexes of Scandium(III) and Yttrium(III). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, *0* (4), 126–126. <https://doi.org/10.1039/C39730000126>.
- (5) Schumann, H.; Müller, J. Metallorganische Verbindungen Der Lanthaniden: VI. Neutrale Und Anionische Alkyliden-Komplexe von Erbium Und Lutetium. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169* (1), C1–C4. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)81463-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)81463-1).
- (6) Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; Rogers, R. D.; Holton, J.; McMeeking, J.; Pearce, R.; Lappert, M. F. Neutral and Anionic Silylmethyl Complexes of the Group 3a and Lanthanoid Metals; the X-Ray Crystal and Molecular Structure of [Li(Thf)₄][Yb{CH(SiMe₃)₂}₃Cl](Thf = Tetrahydrofuran). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, *0* (3), 140–142. <https://doi.org/10.1039/C39780000140>.
- (7) Rufanov, K. A.; Freckmann, D. M. M.; Kroth, H.-J.; Schutte, S.; Schumann, H. Studies on the Thermolysis of Ether-Stabilized Lu(CH₂SiMe₃)₃. Molecular Structure of Lu(CH₂SiMe₃)₃(THF)(Diglyme). *Zeitschrift für Naturforschung B* **2014**, *60* (5), 533–537. <https://doi.org/10.1515/znb-2005-0509>.
- (8) Liu, D.; Cui, D. Highly Trans-1,4 Selective (Co-)Polymerization of Butadiene and Isoprene with Quinoyl Anilido Rare Earth Metal Bis(Alkyl) Precursors. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (30), 7755–7761. <https://doi.org/10.1039/C1DT10100E>.
- (9) Arndt, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. Homogeneous Ethylene-Polymerization Catalysts Based on Alkyl Cations of the Rare-Earth Metals: Are Dicationic Mono(Alkyl) Complexes the Active Species? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (41), 5075–5079. <https://doi.org/10.1002/anie.200352532>.
- (10) Tredget, C. S.; Bonnet, F.; Cowley, A. R.; Mountford, P. The First Rare Earth Organometallic Complex of 1,4,7-Trithiacyclononane: A Precursor to Unique Cationic Ethylene and α -Olefin Polymerisation Catalysts Supported by an All-Sulfur Donor Ligand. *Chem. Commun.* **2005**, No. 26, 3301–3303. <https://doi.org/10.1039/B503967C>.

- (11) Tredget, C. S.; Clot, E.; Mountford, P. Synthesis, DFT Studies, and Reactions of Scandium and Yttrium Dialkyl Cations Containing Neutral *Fac*-N₃ and *Fac*-S₃ Donor Ligands. *Organometallics* **2008**, *27* (14), 3458–3473. <https://doi.org/10.1021/om800279d>.
- (12) Ge, S.; Bambirra, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. The 6-Amino-6-Methyl-1,4-Diazepine Group as an Ancillary Ligand Framework for Neutral and Cationic Scandium and Yttrium Alkyls. *Chem. Commun.* **2006**, No. 31, 3320–3322. <https://doi.org/10.1039/B606384E>.
- (13) Zeimentz, P. M.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. Neutral and Cationic Rare-Earth Metal Alkyl Complexes That Contain Bis(2-Methoxyethyl)(Trimethylsilyl)Amine, a Neutral [ONO]-Type Ligand. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359* (15), 4769–4773. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.04.018>.
- (14) Emslie, D. J. H.; Piers, W. E.; Parvez, M. Synthesis and Thermal Reactivity of Organoscandium and Yttrium Complexes of Sterically Less Bulky Salicylaldimino Ligands. *Dalton Trans.* **2003**, No. 12, 2615–2620. <https://doi.org/10.1039/B303097K>.
- (15) Piers, W. E.; Parvez, M.; McDonald, R. Organometallic Complexes of Scandium and Yttrium Supported by a Bulky Salicylaldimine Ligand. *Organometallics* **2002**, *21* (20), 4226–4240. <https://doi.org/10.1021/om020382c>.
- (16) Lukešová, L.; Ward, B. D.; Bellemin-Laponnaz, S.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. High Tacticity Control in Organolanthanide Polymerization Catalysis: Formation of Isotactic Poly(α -Alkenes) with a Chiral C₃-Symmetric Thulium Complex. *Dalton Trans.* **2007**, No. 9, 920–922. <https://doi.org/10.1039/B700269F>.
- (17) Barker, G. K.; Lappert, M. F. Stabilisation of Transition Metals in a Low Coordinative Environment Using the Bis(trimethylsilyl)methyl Ligand; a Monomeric Cr^{III} Alkyl, Cr[CH(SiMe₃)₂]₃, and Related Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76* (3), C45–C46. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)87391-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)87391-X).
- (18) Booij, M.; Kiers, N. H.; Heeres, H. J.; Teuben, J. H. On the Synthesis of Monopentamethylcyclopentadienyl Derivatives of Yttrium, Lanthanum, and Cerium. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364* (1–2), 79–86. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(89\)85333-1](https://doi.org/10.1016/0022-328X(89)85333-1).
- (19) Pindwal, A.; Patnaik, S.; Everett, W. C.; Ellern, A.; Windus, T. L.; Sadow, A. D. Cerium-Catalyzed Hydrosilylation of Acrylates to Give α -Silyl Esters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (2), 628–631. <https://doi.org/10.1002/anie.201610263>.
- (20) Pindwal, A.; Yan, K.; Patnaik, S.; Schmidt, B. M.; Ellern, A.; Slowing, I. I.; Bae, C.; Sadow, A. D. Homoleptic Trivalent Tris(Alkyl) Rare Earth Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b09521>.
- (21) Yan, K.; Pawlikowski, A. V.; Ebert, C.; Sadow, A. D. A Tris(Alkyl)Yttrium Compound Containing Six β -Agostic Si–H Interactions. *Chem. Commun.* **2009**, *0* (6), 656–658. <https://doi.org/10.1039/B818630H>.

- (22) Schmidt, B. M.; Pindwal, A.; Venkatesh, A.; Ellern, A.; Rossini, A. J.; Sadow, A. D. Zwitterionic Trivalent (Alkyl)Lanthanide Complexes in Ziegler-Type Butadiene Polymerization. *ACS Catal.* **2019**, *9* (2), 827–838. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04025>.
- (23) Thiele, K.-H.; Unverhau, K.; Geitner, M.; Jacob, K. Beiträge zur Chemie der Alkylverbindungen von Übergangsmetallen. 50. Eine ungewöhnliche Organolanthanverbindung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1987**, *548* (5), 175–179. <https://doi.org/10.1002/zaac.19875480520>.
- (24) Zimmermann, M.; Anwander, R. Homoleptic Rare-Earth Metal Complexes Containing Ln–C σ -Bonds. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (10), 6194–6259. <https://doi.org/10.1021/cr1001194>.
- (25) Carver, C. T.; Monreal, M. J.; Diaconescu, P. L. Scandium Alkyl Complexes Supported by a Ferrocene Diamide Ligand. *Organometallics* **2008**, *27* (3), 363–370. <https://doi.org/10.1021/om7007277>.
- (26) Harder, S.; Ruspic, C.; Bhriain, N. N.; Berkermann, F.; Schürmann, M. Benzyl Complexes of Lanthanide(II) and Lanthanide(III) Metals: Trends and Comparisons. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2008**, *63* (3), 267–274. <https://doi.org/10.1515/znb-2008-0307>.
- (27) Meyer, N.; Roesky, P. W.; Bambirra, S.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Saliu, K.; Takats, J. Synthesis and Structures of Scandium and Lutetium Benzyl Complexes. *Organometallics* **2008**, *27* (7), 1501–1505. <https://doi.org/10.1021/om701171y>.
- (28) Bambirra, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. Lanthanum Tribenzyl Complexes as Convenient Starting Materials for Organolanthanum Chemistry. *Organometallics* **2006**, *25* (14), 3454–3462. <https://doi.org/10.1021/om060262v>.
- (29) Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. Half-Sandwich *o*-N,N-Dimethylaminobenzyl Complexes over the Full Size Range of Group 3 and Lanthanide Metals. Synthesis, Structural Characterization, and Catalysis of Phosphine P-H Bond Addition to Carbodiimides. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (7), 2167–2179. <https://doi.org/10.1002/chem.200701300>.
- (30) Taube, R.; Windisch, H.; Maiwald, S.; Hemling, H.; Schumann, H. XLVIII. Synthese Und Struktur Der Ersten Neutralen Tris(Allyl) Lanthanoid-Komplexe $\text{La}(\text{H}_3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1,5$ Dioxan Und $\text{Nd}(\text{H}_3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ Und Ihre Eignung Als “Single Site” -Katalysatoren Für Die Stereospezifische Butadienpolymerisation. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *513* (1), 49–61. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(95\)05854-I](https://doi.org/10.1016/0022-328X(95)05854-I).
- (31) Sánchez-Barba, L. F.; Hughes, D. L.; Humphrey, S. M.; Bochmann, M. New Bis(Allyl)(Diketiminato) and Tris(Allyl) Lanthanide Complexes and Their Reactivity in the Polymerization of Polar Monomers. *Organometallics* **2005**, *24* (15), 3792–3799. <https://doi.org/10.1021/om050309x>.
- (32) Taube, R.; Maiwald, S.; Sieler, J. Komplekxkatalyse: LVII. Vereinfachte Synthese Des $\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ Nach Der Grignard-Methode Und Darstellung Der Neuen

Allylneodym(III)-Komplexe $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]$ Und $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{THF})_5]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\cdot\text{THF}$ Als Präkatalysatoren Für Die Stereospezifische Butadienpolymerisation. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621 (1–2), 327–336. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00858-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00858-5).

(33) Robert, D.; Abinet, E.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. Cationic Allyl Complexes of the Rare-Earth Metals: Synthesis, Structural Characterization, and 1,3-Butadiene Polymerization Catalysis. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15 (44), 11937–11947. <https://doi.org/10.1002/chem.200901616>.

(34) Sadow, A. D.; Tilley, T. D. Homogeneous Catalysis with Methane. A Strategy for the Hydromethylation of Olefins Based on the Nondegenerate Exchange of Alkyl Groups and σ -Bond Metathesis at Scandium. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (26), 7971–7977. <https://doi.org/10.1021/ja021341a>.

(35) Evans, W. J.; Champagne, T. M.; Ziller, J. W.; Kaltsoyannis, N. Planar Trimethylenemethane Dianion Chemistry of Lanthanide Metallocenes: Synthesis, Structure, Density Functional Theory Analysis, and Reactivity of $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}]_2[\mu\text{-H}_3\text{:H}_3\text{-C}(\text{CH}_2)_3]$ Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (50), 16178–16189. <https://doi.org/10.1021/ja0645988>.

(36) Hart, F. A.; Saran, M. S. Triphenylscandium and Related Compounds. *Chem. Commun. (London)* **1968**, No. 24, 1614a–1614a. <https://doi.org/10.1039/C1968001614A>.

(37) Zeimentz, P. M.; Okuda, J. Cationic Aryl Complexes of the Rare-Earth Metals. *Organometallics* **2007**, 26 (25), 6388–6396. <https://doi.org/10.1021/om7007953>.

(38) Bochkarev, L. N.; Zheleznova, T. A.; Safronova, A. V.; Drozdov, M. S.; Zhil'tsov, S. F.; Zakharov, L. N.; Fukin, G. K.; Khorshev, S. Ya. Synthesis and Crystal Structure of Triphenyl[Tris(Tetrahydrofuran)]Ytterbium, $\text{Ph}_3\text{Yb}(\text{THF})_3$. *Russ Chem Bull* **1998**, 47 (1), 165–168. <https://doi.org/10.1007/BF02495525>.

(39) Hultzsch, K. C.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. Half-Sandwich Alkyl and Hydrido Complexes of Yttrium: Convenient Synthesis and Polymerization Catalysis of Polar Monomers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (1–2), 227–230. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990115\)38:1/2<227::AID-ANIE227>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990115)38:1/2<227::AID-ANIE227>3.0.CO;2-M).

(40) Li, X.; Nishiura, M.; Hu, L.; Mori, K.; Hou, Z. Alternating and Random Copolymerization of Isoprene and Ethylene Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Scandium Alkyls. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (38), 13870–13882. <https://doi.org/10.1021/ja9056213>.

(41) Zhang, L.; Luo, Y.; Hou, Z. Unprecedented Isospecific 3,4-Polymerization of Isoprene by Cationic Rare Earth Metal Alkyl Species Resulting from a Binuclear Precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (42), 14562–14563. <https://doi.org/10.1021/ja055397r>.

- (42) Guo, F.; Meng, R.; Li, Y.; Hou, Z. Highly Cis-1,4-Selective Terpolymerization of 1,3-Butadiene and Isoprene with Styrene by a C₅H₅-Ligated Scandium Catalyst. *Polymer* **2015**, *76*, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.060>.
- (43) Guo, F.; Nishiura, M.; Li, Y.; Hou, Z. Copolymerization of Isoprene and Nonconjugated α,ω -Dienes by Half-Sandwich Scandium Catalysts with and without a Coordinative Side Arm. *Chemistry – An Asian Journal* **2013**, *8* (10), 2471–2482. <https://doi.org/10.1002/asia.201300599>.
- (44) Chen, J.; Gao, Y.; Xiong, S.; Delferro, M.; Lohr, T. L.; Marks, T. J. Metal and Counteranion Nuclearity Effects in Organoscandium-Catalyzed Isoprene Polymerization and Copolymerization. *ACS Catalysis* **2017**, *7* (8), 5214–5219. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01621>.
- (45) Deng, M.; Chi, S.; Luo, Y. Rare-Earth Metal Bis(Alkyl) Complexes Bearing Pyrrolidinyl-Functionalized Cyclopentadienyl, Indenyl and Fluorenyl Ligands: Synthesis, Characterization and the Ligand Effect on Isoprene Polymerization. *New Journal of Chemistry* **2015**, *39* (10), 7575–7581. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00279F>.
- (46) Jende, L. N.; Maichle-Mössmer, C.; Anwander, R. Rare-Earth-Metal Alkylaluminates Supported by N-Donor-Functionalized Cyclopentadienyl Ligands: C-H Bond Activation and Performance in Isoprene Polymerization. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (48), 16321–16333. <https://doi.org/10.1002/chem.201302388>.
- (47) Li, X.; Baldamus, J.; Hou, Z. Alternating Ethylene–Norbornene Copolymerization Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Scandium Complexes. *Angewandte Chemie* **2005**, *117* (6), 984–987. <https://doi.org/10.1002/ange.200461971>.
- (48) Jian, Z.; Petrov, A. R.; Hangaly, N. K.; Li, S.; Rong, W.; Mou, Z.; Ruffanov, K. A.; Harms, K.; Sundermeyer, J.; Cui, D. Phosphazene-Functionalized Cyclopentadienyl and Its Derivatives Ligated Rare-Earth Metal Alkyl Complexes: Synthesis, Structures, and Catalysis on Ethylene Polymerization. *Organometallics* **2012**, *31* (11), 4267–4282. <https://doi.org/10.1021/om300263p>.
- (49) Tan, R.; Guo, F.; Li, Y. Copolymerization of Propylene with Styrene and Ethylene by a THF-Containing Half-Sandwich Scandium Catalyst: Efficient Synthesis of Polyolefins with a Controllable Styrene Content. *Polym. Chem.* **2016**. <https://doi.org/10.1039/C6PY01665K>.
- (50) Kang, X.; Zhou, G.; Wang, X.; Qu, J.; Hou, Z.; Luo, Y. Alkyl Effects on the Chain Initiation Efficiency of Olefin Polymerization by Cationic Half-Sandwich Scandium Catalysts: A DFT Study. *Organometallics* **2016**, *35* (6), 913–920. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00081>.
- (51) Pan, L.; Zhang, K.; Nishiura, M.; Hou, Z. Chain-Shuttling Polymerization at Two Different Scandium Sites: Regio- and Stereospecific “One-Pot” Block Copolymerization of Styrene, Isoprene, and Butadiene. *Angewandte Chemie* **2011**, *123* (50), 12218–12221. <https://doi.org/10.1002/ange.201104011>.

- (52) Valente, A.; Stoclet, G.; Bonnet, F.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Zinck, P. Isoprene–Styrene Chain Shuttling Copolymerization Mediated by a Lanthanide Half-Sandwich Complex and a Lanthanidocene: Straightforward Access to a New Type of Thermoplastic Elastomers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (18), 4638–4641. <https://doi.org/10.1002/anie.201311057>.
- (53) Wang, B.; Cui, D.; Lv, K. Highly 3,4-Selective Living Polymerization of Isoprene with Rare Earth Metal Fluorenyl N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Macromolecules* **2008**, *41* (6), 1983–1988. <https://doi.org/10.1021/ma702505n>.
- (54) Liu, B.; Cui, D. Regioselective Chain Shuttling Polymerization of Isoprene: An Approach To Access New Materials from Single Monomer. *Macromolecules* **2016**, *49* (17), 6226–6231. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00904>.
- (55) Liu, B.; Wang, X.; Pan, Y.; Lin, F.; Wu, C.; Qu, J.; Luo, Y.; Cui, D. Unprecedented 3,4-Isoprene and Cis-1,4-Butadiene Copolymers with Controlled Sequence Distribution by Single Yttrium Cationic Species. *Macromolecules* **2014**, *47* (24), 8524–8530. <https://doi.org/10.1021/ma5019654>.
- (56) Sun, J.; Berg, D. J.; Twamley, B. Yttrium Complexes of a Phenanthrene-Fused Cyclopentadienyl: Synthetic, Structural, and Reactivity Studies. *Organometallics* **2008**, *27* (4), 683–690. <https://doi.org/10.1021/om7007343>.
- (57) Sun, J.; Berg, D. J.; Twamley, B. Supersize Cp! Tetrabenzo[*a, c, g, i*]Fluorenyl Complexes of Yttrium. *Can. J. Chem.* **2017**, *95* (4), 363–370. <https://doi.org/10.1139/cjc-2016-0485>.
- (58) Li, S.; Liu, D.; Wang, Z.; Cui, D. Development of Group 3 Catalysts for Alternating Copolymerization of Ethylene and Styrene Derivatives. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (7), 6086–6093. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00885>.
- (59) Wang, B.; Tang, T.; Li, Y.; Cui, D. Copolymerization of Ethylene with Norbornene Catalyzed by Cationic Rare Earth Metal Fluorenyl Functionalized N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Dalton Transactions* **2009**, No. 41, 8963. <https://doi.org/10.1039/b910306f>.
- (60) Yao, C.; Wu, C.; Wang, B.; Cui, D. Copolymerization of Ethylene with 1-Hexene and 1-Octene Catalyzed by Fluorenyl N-Heterocyclic Carbene Ligated Rare-Earth Metal Precursors. *Organometallics* **2013**, *32* (7), 2204–2209. <https://doi.org/10.1021/om4000709>.
- (61) Li, S.; Wang, M.; Cui, D. Copolymerization of Ethylene with Styrene Catalyzed by a Scandium Catalyst. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (38), 4757–4763. <https://doi.org/10.1039/C8PY00889B>.
- (62) Liu, B.; Wang, L.; Wu, C.; Cui, D. Sequence-Controlled Ethylene/Styrene Copolymerization Catalyzed by Scandium Complexes. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (2), 235–243. <https://doi.org/10.1039/C8PY01326H>.
- (63) Liu, B.; Qiao, K.; Fang, J.; Wang, T.; Wang, Z.; Liu, D.; Xie, Z.; Maron, L.; Cui, D. Mechanism and Effect of Polar Styrenes on Scandium-Catalyzed Copolymerization with

Ethylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (45), 14896–14901.
<https://doi.org/10.1002/anie.201808836>.

(64) Lin, F.; Wu, C.; Cui, D. Synthesis and Characterization of Crystalline Styrene-*b*-(Ethylene-*Co*-Butylene)-*b*-Styrene Triblock Copolymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2017**, *55* (7), 1243–1249. <https://doi.org/10.1002/pola.28489>.

(65) Tan, R.; Shi, Z.; Guo, F.; He, L.; Han, L.; Li, Y. The Terpolymerization of Ethylene and Propylene with Isoprene via THF-Containing Half-Sandwich Scandium Catalysts: A New Kind of Ethylene–Propylene–Diene Rubber and Its Functionalization. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (32), 4651–4658. <https://doi.org/10.1039/C7PY00847C>.

(66) Wu, C.; Liu, B.; Lin, F.; Wang, M.; Cui, D. Cis-1,4-Selective Copolymerization of Ethylene and Butadiene: A Compromise between Two Mechanisms. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (24), 6975–6979. <https://doi.org/10.1002/anie.201702128>.

(67) Chen, R.; Yao, C.; Wang, M.; Xie, H.; Wu, C.; Cui, D. Synthesis of Heterocyclic-Fused Cyclopentadienyl Scandium Complexes and the Catalysis for Copolymerization of Ethylene and Dicyclopentadiene. *Organometallics* **2015**, *34* (2), 455–461.
<https://doi.org/10.1021/om500992v>.

(68) Bambirra, S.; Leusen, D. van; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. Yttrium Alkyl Complexes with a Sterically Demanding Benzamidinate Ligand: Synthesis, Structure and Catalytic Ethene Polymerisation. *Chem. Commun.* **2003**, No. 4, 522–523.
<https://doi.org/10.1039/B208502J>.

(69) Nijhuis, C. A.; Jellema, E.; Sciarone, T. J. J.; Meetsma, A.; Budzelaar, P. H. M.; Hessen, B. First-Row Transition Metal Bis(Amidinate) Complexes; Planar Four-Coordination of FeII Enforced by Sterically Demanding Aryl Substituents. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (11), 2089–2099. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500094>.

(70) Zhang, L.; Nishiura, M.; Yuki, M.; Luo, Y.; Hou, Z. Isoprene Polymerization with Yttrium Amidinate Catalysts: Switching the Regio- and Stereoselectivity by Addition of AlMe₃. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (14), 2642–2645.
<https://doi.org/10.1002/anie.200705120>.

(71) Yu, X.; You, Q.; Zhou, X.; Zhang, L. Isoprene Regioblock Copolymerization: Switching the Regioselectivity by the in Situ Ancillary Ligand Transmetalation of Active Yttrium Species. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4465–4472.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00600>.

(72) Tolpygin, A. O.; Glukhova, T. A.; Cherkasov, A. V.; Fukin, G. K.; Aleksanyan, D. V.; Cui, D.; Trifonov, A. A. Bis(Alkyl) Rare-Earth Complexes Supported by a New Tridentate Amidinate Ligand with a Pendant Diphenylphosphine Oxide Group. Synthesis, Structures and Catalytic Activity in Isoprene Polymerization. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (37), 16465–16474.
<https://doi.org/10.1039/C5DT02570B>.

- (73) Rad'kova, N. Yu.; Tolpygin, A. O.; Rad'kov, V. Yu.; Khamaletdinova, N. M.; Cherkasov, A. V.; Fukin, G. K.; Trifonov, A. A. Bis(Alkyl) Rare-Earth Complexes Coordinated by Bulky Tridentate Amidinate Ligands Bearing Pendant Ph₂P=O and Ph₂P=NR Groups. Synthesis, Structures and Catalytic Activity in Stereospecific Isoprene Polymerization. *Dalton Transactions* **2016**, 45 (46), 18572–18584. <https://doi.org/10.1039/C6DT03074B>.
- (74) Guo, L.; Zhu, X.; Zhou, S.; Mu, X.; Wei, Y.; Wang, S.; Feng, Z.; Zhang, G.; Deng, B. Rare-Earth Alkyl Complexes Supported by Formamidinate Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity for Isoprene Polymerization. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (18), 6842–6847. <https://doi.org/10.1039/C4DT00242C>.
- (75) Bambirra, S.; Bouwkamp, M. W.; Meetsma, A.; Hessen, B. One Ligand Fits All: Cationic Mono(Amidinate) Alkyl Catalysts over the Full Size Range of the Group 3 and Lanthanide Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (30), 9182–9183. <https://doi.org/10.1021/ja0475297>.
- (76) Bambirra, S.; Otten, E.; van Leusen, D.; Meetsma, A.; Hessen, B. Mono(Amidinate) Yttrium Alkyl Complexes: The Effect of Ligand Variation on Ethene Polymerization Catalysis. *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, 632 (12–13), 1950–1952. <https://doi.org/10.1002/zaac.200600145>.
- (77) Kretschmer, W. P.; Bauer, T.; Hessen, B.; Kempe, R. An Efficient Yttrium Catalysed Version of the “Aufbaureaktion” for the Synthesis of Terminal Functionalised Polyethylene. *Dalton Transactions* **2010**, 39 (29), 6847. <https://doi.org/10.1039/c002499f>.
- (78) Rad'kov, V. Yu.; Skvortsov, G. G.; Lyubov, D. M.; Cherkasov, A. V.; Fukin, G. K.; Shavyrin, A. S.; Cui, D.; Trifonov, A. A. Dialkyl Rare Earth Complexes Supported by Potentially Tridentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structures, and Catalytic Activity in Isoprene Polymerization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012 (13), 2289–2297. <https://doi.org/10.1002/ejic.201101440>.
- (79) Gollwitzer, A.; Dietel, T.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. A Broadly Tunable Synthesis of Linear α -Olefins. *Nature Communications* **2017**, 8 (1), 1226. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01507-2>.
- (80) Li, S.; Miao, W.; Tang, T.; Dong, W.; Zhang, X.; Cui, D. New Rare Earth Metal Bis(Alkyl)s Bearing an Iminophosphonamido Ligand. Synthesis and Catalysis toward Highly 3,4-Selective Polymerization of Isoprene. *Organometallics* **2008**, 27 (4), 718–725. <https://doi.org/10.1021/om700945r>.
- (81) Yang, Y.; Lv, K.; Wang, L.; Wang, Y.; Cui, D. Isoprene Polymerization with Aminopyridinato Ligand Supported Rare-Earth Metal Complexes. Switching of the Regio- and Stereoselectivity. *Chemical Communications* **2010**, 46 (33), 6150. <https://doi.org/10.1039/c0cc00297f>.
- (82) Liu, B.; Sun, G.; Li, S.; Liu, D.; Cui, D. Isoprene Polymerization with Iminophosphonamide Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes: Influence of Metal Size on the

Regio- and Stereoselectivity. *Organometallics* **2015**, *34* (16), 4063–4068.

<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00502>.

(83) Kretschmer, W. P.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Schmalz, T.; Qayyum, S.; Kempe, R. Reversible Chain Transfer between Organoyttrium Cations and Aluminum: Synthesis of Aluminum-Terminated Polyethylene with Extremely Narrow Molecular-Weight Distribution. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (35), 8969–8978. <https://doi.org/10.1002/chem.200600660>.

(84) Döring, C.; Kretschmer, W. P.; Bauer, T.; Kempe, R. Scandium Aminopyridinates: Synthesis, Structure and Isoprene Polymerization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, No. 28, 4255–4264. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900504>.

(85) Döring, C.; Kempe, R. Synthesis and Structure of Aminopyridinato-Stabilized Yttrium and Lanthanum Amides and Their Reactivity towards Alkylaluminium Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009** (3), 412–418. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800934>.

(86) Döring, C.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. Aminopyridinate-Stabilized Lanthanoid Complexes: Synthesis, Structure and Polymerization of Ethylene and Isoprene. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (18), 2853–2860. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000097>.

(87) Rad'kov, V.; Dorcet, V.; Carpentier, J.-F.; Trifonov, A.; Kirillov, E. Alkylttrium Complexes of Amidine–Amidopyridinate Ligands. Intramolecular C(Sp³)–H Activation and Reactivity Studies. *Organometallics* **2013**, *32* (5), 1517–1527. <https://doi.org/10.1021/om400027d>.

(88) Rad'kov, V.; Roisnel, T.; Trifonov, A.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. Neutral and Cationic Alkyl and Amido Group 3 Metal Complexes of Amidine-Amidopyridinate Ligands: Synthesis, Structure, and Polymerization Catalytic Activity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (25), 4168–4178. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402362>.

(89) Walzer, J. F. J.; Michels, A. a; Hagadorn, J. R.; Mattler, S. J.; Lopez-Barron, C. R.; Dias, A. J. Process to Produce Ethylene Conjugated Diene Copolymers and Copolymers Therefrom. WO2016175963 (A1), November 3, 2016.

(90) Yang, Y.; Liu, B.; Lv, K.; Gao, W.; Cui, D.; Chen, X.; Jing, X. Pyrrolide-Supported Lanthanide Alkyl Complexes. Influence of Ligands on Molecular Structure and Catalytic Activity toward Isoprene Polymerization. *Organometallics* **2007**, *26* (18), 4575–4584. <https://doi.org/10.1021/om7003095>.

(91) Wang, L.; Liu, D.; Cui, D. NNN-Tridentate Pyrrolyl Rare-Earth Metal Complexes: Structure and Catalysis on Specific Selective Living Polymerization of Isoprene. *Organometallics* **2012**, *31* (17), 6014–6021. <https://doi.org/10.1021/om300049h>.

(92) Yang, Y.; Wang, Q.; Cui, D. Isoprene Polymerization with Indolide-Imine Supported Rare-Earth Metal Alkyl and Amidinate Complexes. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46* (15), 5251–5262. <https://doi.org/10.1002/pola.22855>.

(93) Guo, L.; Zhu, X.; Zhang, G.; Wei, Y.; Ning, L.; Zhou, S.; Feng, Z.; Wang, S.; Mu, X.; Chen, J.; Jiang, Y. Synthesis and Characterization of Organo-Rare-Earth Metal Monoalkyl

Complexes Supported by Carbon σ -Bonded Indolyl Ligands: High Specific Isoprene 1,4-Cis Polymerization Catalysts. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (12), 5725–5731.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00308>

(94) Zhang, G.; Wang, S.; Zhou, S.; Wei, Y.; Guo, L.; Zhu, X.; Zhang, L.; Gu, X.; Mu, X. Synthesis and Reactivity of Rare-Earth-Metal Monoalkyl Complexes Supported by Bidentate Indolyl Ligands and Their High Performance in Isoprene 1,4-Cis Polymerization.

Organometallics **2015**, *34* (17), 4251–4261. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00467>.

(95) Zhang, G.; Wei, Y.; Guo, L.; Zhu, X.; Wang, S.; Zhou, S.; Mu, X. Dinuclear Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Supported by Indolyl Ligands in μ - η^2 : η^1 : η^1 Hapticities and Their High Catalytic Activity for Isoprene 1,4-*Cis*-Polymerization. *Chemistry - A European Journal* **2015**, *21* (6), 2519–2526. <https://doi.org/10.1002/chem.201405179>.

(96) Zhang, G.; Deng, B.; Wang, S.; Wei, Y.; Zhou, S.; Zhu, X.; Huang, Z.; Mu, X. Di and Trinuclear Rare-Earth Metal Complexes Supported by 3-Amido Appended Indolyl Ligands: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity towards Isoprene 1,4-Cis Polymerization. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (39), 15445–15456. <https://doi.org/10.1039/C6DT02922A>.

(97) Luo, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. Rare Earth Metal Bis(Alkyl) Complexes Bearing a Monodentate Arylamido Ancillary Ligand: Synthesis, Structure, and Olefin Polymerization Catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (1–3), 536–544.

<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.06.048>.

(98) Jian, Z.; Cui, D. Rare-Earth Metal Bis(Alkyl)s That Bear a 2-Pyridinemethanamine Ligand: Dual Catalysis of the Polymerizations of Both Isoprene and Ethylene. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (8), 2367. <https://doi.org/10.1039/c1dt11890k>.

(99) Luconi, L.; Kissel, A. A.; Rossin, A.; Khamaletdinova, N. M.; Cherkasov, A. V.; Tuci, G.; Fukin, G. K.; Trifonov, A. A.; Giambastiani, G. C₁ and C_s 2-Pyridylethylanilido Zirconium(IV), Yttrium(III) and Lutetium(III) Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Isoprene Polymerization. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (2), 540–551. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03193E>.

(100) Li, L.; Wu, C.; Liu, D.; Li, S.; Cui, D. Binuclear Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes Ligated by Phenylene-Bridged β -Diketiminato Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis toward Isoprene Polymerization. *Organometallics* **2013**, *32* (11), 3203–3209. <https://doi.org/10.1021/om400105t>.

(101) Li, D.; Li, S.; Cui, D.; Zhang, X. β -Diketiminato Rare-Earth Metal Complexes. Structures, Catalysis, and Active Species for Highly *Cis*-1,4-Selective Polymerization of Isoprene. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2186–2193. <https://doi.org/10.1021/oml00100r>.

(102) Du, G.; Wei, Y.; Ai, L.; Chen, Y.; Xu, Q.; Liu, X.; Zhang, S.; Hou, Z.; Li, X. Living 3,4-Polymerization of Isoprene by Cationic Rare Earth Metal Alkyl Complexes Bearing Iminoamido Ligands. *Organometallics* **2011**, *30* (1), 160–170. <https://doi.org/10.1021/om100971d>.

- (103) Long, S.; Wang, B.; Xie, H.; Yao, C.; Wu, C.; Cui, D. Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Bearing an Alkoxy N-Heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Characterization, Catalysis for Isoprene Polymerization. *New J. Chem.* **2015**, *39* (10), 7682–7687. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00737B>.
- (104) Li, S.; Miao, W.; Tang, T.; Cui, D.; Chen, X.; Jing, X. Rare Earth Metal Bis(Alkyl) Complexes Bearing Amino Phosphine Ligands: Synthesis and Catalytic Activity toward Ethylene Polymerization. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (22), 4943–4952. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.07.022>.
- (105) Xie, H.; Hua, X.; Liu, B.; Wu, C.; Cui, D. Phosphinimino-Amino Supported Complex: Synthesis, Polymerization of Ethylene and Dearomatisation of Pyridine. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *798*, 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.02.032>.
- (106) Li, D.; Li, S.; Cui, D.; Zhang, X.; Trifonov, A. A. Scandium Alkyl Complex with Phosphinimino-Amine Ligand: Synthesis, Structure and Catalysis on Ethylene Polymerization. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (10), 2151–2153. <https://doi.org/10.1039/C0DT01030H>.
- (107) Zhang, L.; Suzuki, T.; Luo, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. Cationic Alkyl Rare-Earth Metal Complexes Bearing an Ancillary Bis(Phosphinophenyl)Amido Ligand: A Catalytic System for Living Cis-1,4-Polymerization and Copolymerization of Isoprene and Butadiene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (11), 1909–1913. <https://doi.org/10.1002/anie.200604348>.
- (108) Wang, L.; Cui, D.; Hou, Z.; Li, W.; Li, Y. Highly Cis-1,4-Selective Living Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes and Copolymerization with ϵ -Caprolactone by Bis(Phosphino)Carbazolide Rare-Earth-Metal Complexes. *Organometallics* **2011**, *30* (4), 760–767. <https://doi.org/10.1021/om1009395>.
- Zhang, P.; Liao, H.; Wang, H.; Li, X.; Yang, F.; Zhang, S. Cis -1,4-Polymerization of Isoprene Catalyzed by 1,3-Bis(2-Pyridylimino)Isoindoline-Ligated Rare-Earth-Metal Dialkyl Complexes. *Organometallics* **2017**, *36* (13), 2446–2451. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00322>.
- (109) Liu, H.; He, J.; Liu, Z.; Lin, Z.; Du, G.; Zhang, S.; Li, X. Quasi-Living Trans-1,4-Polymerization of Isoprene by Cationic Rare Earth Metal Alkyl Species Bearing a Chiral (S,S)-Bis(Oxazolinyphenyl)Amido Ligand. *Macromolecules* **2013**, *46* (9), 3257–3265. <https://doi.org/10.1021/ma4005549>.
- (110) Rong, W.; Liu, D.; Zuo, H.; Pan, Y.; Jian, Z.; Li, S.; Cui, D. Rare-Earth-Metal Complexes Bearing Phosphazene Ancillary Ligands: Structures and Catalysis toward Highly Trans-1,4-Selective (Co)Polymerizations of Conjugated Dienes. *Organometallics* **2013**, *32* (5), 1166–1175. <https://doi.org/10.1021/om300967h>.
- (111) Luconi, L.; Lyubov, D. M.; Rossin, A.; Glukhova, T. A.; Cherkasov, A. V.; Tuci, G.; Fukin, G. K.; Trifonov, A. A.; Giambastiani, G. Organolanthanide Complexes Supported by Thiazole-Containing Amidopyridinate Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalytic

Activity in Isoprene Polymerization. *Organometallics* **2014**, *33* (24), 7125–7134. <https://doi.org/10.1021/om500918y>.

(112) Lyubov, D. M.; Luconi, L.; Rossin, A.; Tuci, G.; Cherkasov, A. V.; Fukin, G. K.; Giambastiani, G.; Trifonov, A. A. Metal-to-Ligand Alkyl Migration Inducing Carbon–Sulfur Bond Cleavage in Dialkyl Yttrium Complexes Supported by Thiazole-Containing Amidopyridinate Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in the Intramolecular Hydroamination Reaction. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (12), 3487–3499. <https://doi.org/10.1002/chem.201303853>.

(113) Liu, S.; Du, G.; He, J.; Long, Y.; Zhang, S.; Li, X. Cationic Tropicidynyl Scandium Catalyst: A Perfectly Acceptable Substitute for Cationic Half-Sandwich Scandium Catalysts in *Cis* -1,4-Polymerization of Isoprene and Copolymerization with Norbornene. *Macromolecules* **2014**, *47* (11), 3567–3573. <https://doi.org/10.1021/ma500740m>.

(114) Ge, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. Monoanionic Fac-K3 Ligands Derived from 6-Amino-1,4-Diazepine: Ligand Dependence of Stability and Catalytic Activity of Their Scandium Alkyl Derivatives. *Organometallics* **2007**, *26* (22), 5278–5284. <https://doi.org/10.1021/om070144n>.

(115) Zou, J.; Berg, D. J.; Stuart, D.; McDonald, R.; Twamley, B. Carbazole-Bis(Oxazolines) as Monoanionic, Tridentate Chelates in Lanthanide Chemistry: Synthesis and Structural Studies of Thermally Robust and Kinetically Stable Dialkyl and Dichloride Complexes. *Organometallics* **2011**, *30* (18), 4958–4967. <https://doi.org/10.1021/om200588y>.

(116) Zimmermann, M.; Törnroos, K. W.; Waymouth, R. M.; Anwander, R. Structure–Reactivity Relationships of Amido-Pyridine-Supported Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes. *Organometallics* **2008**, *27* (17), 4310–4317. <https://doi.org/10.1021/om701195x>.

(117) Bambirra, S.; Leusen, D. van; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. Neutral and Cationic Yttrium Alkyl Complexes with Linked 1,4,7-Triazacyclononane-Amide Monoanionic Ancillary Ligands: Synthesis and Catalytic Ethene Polymerisation. *Chem. Commun.* **2001**, No. 7, 637–638. <https://doi.org/10.1039/B101012N>.

(118) Bambirra, S.; Boot, S. J.; van Leusen, D.; Meetsma, A.; Hessen, B. Yttrium Alkyl Complexes with Triamino–Amide Ligands. *Organometallics* **2004**, *23* (8), 1891–1898. <https://doi.org/10.1021/om049939+>.

(119) Bambirra, S.; van Leusen, D.; Tazelaar, C. G. J.; Meetsma, A.; Hessen, B. Rare Earth Metal Alkyl Complexes with Methyl-Substituted Triazacyclononane-Amide Ligands: Ligand Variation and Ethylene Polymerization Catalysis. *Organometallics* **2007**, *26* (4), 1014–1023. <https://doi.org/10.1021/om060870a>.

(120) Fujita, T.; Kawai, K. FI Catalysts for Olefin Oligomerization and Polymerization: Production of Useful Olefin-Based Materials by Unique Catalysis. *Top Catal* **2014**, *57* (10–13), 852–877. <https://doi.org/10.1007/s11244-014-0246-z>.

- (121) Oakes, D. C. H.; Kimberley, B. S.; Gibson, V. C.; Jones, D. J.; White, A. J. P.; Williams, D. J. The Surprisingly Beneficial Effect of Soft Donors on the Performance of Early Transition Metal Olefin Polymerisation Catalysts. *Chem. Commun.* **2004**, 0 (19), 2174–2175. <https://doi.org/10.1039/B409870F>.
- (122) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344 (5), 477–493. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(200207\)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1615-4169(200207)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6).
- (123) Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Takagi, Y.; Tsuru, K.; Nitabar, M.; Nakano, T.; et al. A Family of Zirconium Complexes Having Two Phenoxy–Imine Chelate Ligands for Olefin Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (28), 6847–6856. <https://doi.org/10.1021/ja0032780>.
- (124) Oliveira, L. L. de; Silva, S. M. da; Casagrande, A. C. A.; Stieler, R.; Casagrande, O. L. Synthesis and Characterization of Ni (II) Complexes Supported by Phenoxy/Naphthoxy-imine Ligands with Pendant N- and O-donor Groups and Their Use in Ethylene Oligomerization. *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, 32 (7). <https://doi.org/10.1002/aoc.4414>.
- (125) Kim, I.; Kwak, C. H.; Kim, J. S.; Ha, C.-S. Ethylene Oligomerizations to Low-Carbon Linear α -Olefins by Structure Modulated Phenoxy-Imine Nickel(II) Complexes Combined with Aluminum Sesquichloride. *Applied Catalysis A: General* **2005**, 287 (1), 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.026>.
- (126) Suzuki, Y.; Kinoshita, S.; Shibahara, A.; Ishii, S.; Kawamura, K.; Inoue, Y.; Fujita, T. Trimerization of Ethylene to 1-Hexene with Titanium Complexes Bearing Phenoxy–Imine Ligands with Pendant Donors Combined with MAO. *Organometallics* **2010**, 29 (11), 2394–2396. <https://doi.org/10.1021/om1003368>.
- (127) Meng, J.-F.; Li, X.; Ni, X.-F.; Shen, Z.-Q. High Transparent Alternate Copolymer of Norbornene with Isoprene Catalyzed by Bis(Phenoxy–Imine) Titanium Complex. *RSC Adv.* **2016**, 6 (23), 19351–19356. <https://doi.org/10.1039/C5RA26641F>.
- (128) Qin, D.; Han, F.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. Migration of Amide to Imine Group of Lanthanide Schiff Base Complexes: Effect of Amido Group. *Dalton Trans.* **2009**, No. 28, 5535–5541. <https://doi.org/10.1039/B904580E>.
- (129) Han, F.; Teng, Q.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Shen, Q. Influence of Schiff Base and Lanthanide Metals on the Synthesis, Stability, and Reactivity of Monoamido Lanthanide Complexes Bearing Two Schiff Bases. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (6), 2634–2643. <https://doi.org/10.1021/ic102529d>.
- (130) Sun, Y.; Wu, G.; Cen, D.; Chen, Y.; Wang, L. Synthesis and Catalytic Activity of Heterogeneous Rare-Earth Metal Catalysts Coordinated with Multitopic Schiff-Base Ligands. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (32), 9682–9688. <https://doi.org/10.1039/C2DT30763D>.
- (131) Lara-Sanchez, A.; Rodriguez, A.; Hughes, D. L.; Schormann, M.; Bochmann, M. Synthesis, Structure and Catalytic Activity of New Iminophenolato Complexes of Scandium

and Yttrium. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663 (1–2), 63–69. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01657-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01657-1).

(132) Qin, Z.; Luo, S.; Dickstein, J. S. Lanthanide Complex Catalyst And Polymerization Method Employing Same. US2014031503 (A1), January 30, 2014.

(133) Binda, P.; Barnes, Z.; Guthrie, D.; Ford, R. Highly Branched Poly(α -Methylene- γ -Butyrolactone) from Ring-Opening Homopolymerization. *OJPChem* **2017**, 07 (04), 76–91. <https://doi.org/10.4236/ojpchem.2017.74006>.

(134) Ren, W.; Chen, L.; Zhao, N.; Wang, Q.; Hou, G.; Zi, G. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Organolanthanide Complexes with Chiral Biaryl Schiff-Base Ligands. *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 758, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.02.005>.

(135) H. Emslie, D. J.; E. Piers, W.; MacDonald, R. Organo-Scandium and -Yttrium Complexes Supported by a Salicylaldiminato Ligand. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 0 (3), 293–294. <https://doi.org/10.1039/B108336H>.

(136) Paolucci, G.; Bortoluzzi, M.; Bertolasi, V. Reactivity of Yttrium Quinoline–Imine–Phenoxide Complexes Towards Inter- and Intramolecular Alkyl Nucleophilic Attacks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008 (26), 4126–4132. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800493>.

(137) Miao, W.; Li, S.; Cui, D.; Huang, B. Rare Earth Metal Alkyl Complexes Bearing N,O,P Multidentate Ligands: Synthesis, Characterization and Catalysis on the Ring-Opening Polymerization of L-Lactide. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692 (17), 3823–3834. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.05.032>.

(138) Blech, P.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. Functionalizable Schiff Base Complexes of Lanthanum. Synthesis and Crystal Structures of [La,L,(Thf)₂](p-CI) and [La(L'),(HL')CI] [HL = N-(2,4,6-Trimethylphenyl)Salicylideneimine, HL' = N-(2-Dimethylaminoethyl)-Salicylideneimine, and Thf = Tetrahydrofuran]. *J. CHEM. SOC. DALTON TRANS.* **1990**, 5.

(139) Paolucci, G.; Bortoluzzi, M.; Napoli, M.; Longo, P. Scandium Complexes with [N,N,Cp] and [N,N,O] Donor-Set Ancillary Ligands as Catalysts in Olefin Polymerization. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 287 (1–2), 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.03.009>.

(140) Qin, Z.; Luo, S.; Organometallic Catalyst Complex And Polymerization Method Employing Same. US2015259361 (A1), September 17, 2015..

(141) Yousaf, M.; Liu, Q.-C.; Huang, J.-L.; Qian, Y.-L. Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Tridentate Schiff Base Derivatives of Bis and Mono(Cyclopentadienyl)-Lanthanocene Complexes. *Chinese Journal of Chemistry* **2000**, 18 (5), 740–744. <https://doi.org/10.1002/cjoc.20000180515>.

(142) Grindell, R.; Day, B. M.; Guo, F.-S.; Pugh, T.; Layfield, R. A. Activation of C–H Bonds by Rare-Earth Metallocene-Butyl Complexes. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (72), 9990–9993. <https://doi.org/10.1039/C7CC05597H>.

(143) Balashova, T. V.; Pushkarev, A. P.; Rummyantsev, R. V.; Fukin, G. K.; Grishin, I. D.; Bochkarev, M. N. Heteroleptic 3-(2-Benzothiazol-2-Yl)-2-Naphtholates of Rare Earth Metals: Features of Synthesis and Structure. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 777, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.11.024>.

(144) Xu, X.; Chen, Y.; Sun, J. Indenyl Abstraction versus Alkyl Abstraction of [(Indenyl)ScR₂(Thf)] by [Ph₃C] [B(C₆F₅)₄]: Aspecific and Syndiospecific Styrene Polymerization. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15 (4), 846–850. <https://doi.org/10.1002/chem.200802220>.

Etude bibliographique : complexes homoleptiques et hétéroleptiques de terres rares pour la polymérisation des oléfines et des diènes conjugués

Chapitre II :

Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène

I Introduction

Rappelons que l'objectif de ce chapitre est de préparer et d'isoler des complexes cationiques d'yttrium par voie dite « organométallique » qui consiste en une réaction de protonolyse des complexes neutres homoleptiques de type $YR_3(L)_n$ ($L = \text{THF}$; $n = 0 - 3$) par des activateurs borates de type ammonium ou trityl tetra(fluoro-aryl)borate. Les espèces très électrophiles générées peuvent présenter de hautes performances catalytiques en polymérisation d'éthylène et d' α -oléfine.

Le choix judicieux des précurseurs homoleptiques d'yttrium permettra d'accéder à des complexes cationiques stables et isolables tout en évitant, si cela est possible, la présence de ligands basiques dans la sphère de coordination du métal. En effet, la présence des ligands comme le THF ou le dioxane nécessite l'utilisation d'alkylaluminium AlR_3 afin de rendre ces espèces cationiques actives en réaction de polymérisation.^{1,2} Il est donc important d'utiliser des précurseurs homoleptiques d'yttrium de type $YR_3(L)_n$ portant différents groupements alkyles, allyles ou benzyles afin d'étudier d'une part l'effet de ces groupes perhydrocarbyles sur la stabilité des espèces cationiques résultantes et d'autre part leurs effets sur les performances catalytiques (activité et sélectivité) en réaction de polymérisation d'éthylène et des diènes-1,3. En effet, il a été rapporté dans la littérature que les précurseurs d'yttrium de type $YR_3(L)_n$ sont hautement réactifs et extrêmement utiles dans la synthèse de divers complexes de coordination et sont la clé de nombreux catalyseurs à base d'yttrium.³⁻⁶

Cependant, leurs synthèses ne sont pas évidentes et sont limitées à quelques groupes alkyles ou allyles ($R = \text{alkyle, silyle-méthyle et ses dérivés, benzyle ou allyle...}$). Ces problèmes découlent de l'acidité de Lewis relativement élevée de l'élément yttrium chargé en +3 (Y^{3+}) combinée avec un rayon ionique de grande taille de (1,02 Å (+3)). Cette combinaison d'acidité de Lewis avec une large sphère de coordination rend les complexes d'yttrium très utiles en catalyse. Cependant, leurs synthèses sont problématiques. Cette difficulté sera encore plus grande lors de leur modification en complexes cationiques plus oxophiles après activation par protonolyse avec les borates classiques.

De nombreux auteurs se sont penchés sur le développement de complexes homoleptiques d'yttrium avec des ligands plus ou moins encombrés. Parmi ces premières tentatives la réaction YCl_3 avec $MeLi$ a conduit à la formation d'un adduit octaédrique de structure Me_6YLi_3 . En effet, l'anion méthyle n'est certainement pas assez encombré pour saturer l'importante sphère de coordination de l'yttrium Y^{3+} .⁷ Ce résultat montre bien la complexité de cette chimie et que le choix de la nature de l'agent alkylant (encombrement stérique et effet électronique autour du métal) est important pour accéder à des complexes homoleptiques stables de type YR_3 sans présence de sels et de ligands basiques. Une stabilisation de complexes organométalliques homoleptiques d'yttrium a été obtenue en utilisant des groupes alkyle, benzyle ou allyle volumineux. En effet, le complexe homoleptique $Y(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ a été préparé par Lappert et coll.⁸ par réaction de $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ avec un complexe d'yttrium portant trois ligands phénoxy très encombrés (2,6-tert-Bu₂-C₆H₃O)₃Y.

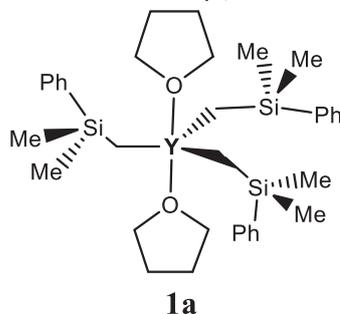


Figure 1. Complexe homoleptique d'yttrium $Y(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$

La stabilité de ce complexe homoleptique est liée principalement à la saturation stérique de l'yttrium, obtenue par l'encombrement stérique du ligand utilisé, mais également via les interactions

Si-C β -agostiques avec l'yttrium.⁹ La synthèse et la caractérisation structurale du complexe homoleptique d'yttrium avec le groupe le plus petit et le moins stabilisant Me_3SiCH_2 (Ns) a été réalisée.¹⁰ Cependant, ce complexe hexacoordonné (présence de 3 molécules de THF dans la sphère de coordination du métal) est non seulement sensible à l'air, mais aussi extrêmement instable en solution à température ambiante. Piers et al.¹¹ ont rapporté la synthèse d'un complexe homoleptique d'yttrium stabilisé par un fragment silyle en substituant un fragment méthyle du ligand silyle-méthyle par un fragment phényle. Le complexe **1** résultant de l'alkylation de $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3,5}$ par $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ se fait facilement avec un bon rendement (> 75 %) et présente une stabilité thermique remarquable (Figure 1). Plus récemment, Sadow A. D. et coll. ont synthétisé un nouveau complexe homoleptique insaturé $\text{Y}(\text{CSiMe}_2\text{H})_3$ avec un bon rendement (82%) par réaction de YCl_3 avec $\text{K}(\text{CSiMe}_2\text{H})_3$. Ce complexe est stable à 60°C en solution dans le benzène. Cette stabilité est attribuée à la présence de 6 interactions Si-H agostiques par un centre métallique, observées par RMN à basse température.¹² Les synthèses des précurseurs homoleptiques insaturés (absence de THF) $\text{Y}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ et $\text{Y}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{H})_3)_3$ paraissent simples par alkylation de YCl_3 avec $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ou $\text{K}(\text{CSiMe}_2\text{H})_3$. Pourtant, l'étape de préparation d'agents alkylants se révèle difficile. En effet, les chlorures $\text{ClCH}(\text{SiMe}_3)_2$ sont indisponibles dans le commerce ou $\text{ClC}(\text{SiMe}_2\text{H})_3$ est très coûteux. De plus, une suspension de Li ou K frais est fastidieuse et nécessite des purifications difficiles par recristallisation. De nombreux essais ont été réalisés au cours de ces travaux afin d'accéder au précurseur homoleptique insaturé $\text{Y}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ mais malheureusement nous n'avons pas pu l'isoler. Pour ces raisons, le complexe **1a** saturé par des ligands THF a été donc choisi comme premier précurseur pour accéder à son homologue cationique (schéma 1).

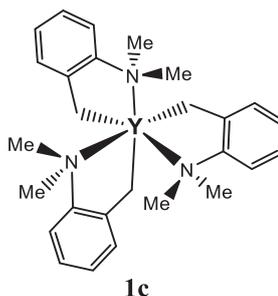


Figure 2. Complexe homoleptique d'yttrium, **1c** $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-NMe}_2)_3$

Tous les complexes tris-alkyles d'yttrium homoleptiques YR_3 que nous avons décrits ci-dessus ont une chose en commun : l'absence de proton en β position ce qui empêche leur décomposition par élimination β -H. Pour cela, le ligand benzyle a aussi été étudié mais le complexe neutre homoleptique YBz_3 n'a pas pu être isolé. En effet, la réaction de PhCH_2Li avec YCl_3 a donné lieu à un mélange complexe. Il a été postulé que l'adduit $\text{Y}(\text{PhCH}_2)_3(\text{THF})$ se décompose à basse température par α -H abstraction par élimination du toluène et formation d'un complexe carbène ($\text{PhCH}_2\text{Y}=\text{CHPh}$) instable.¹³ Pour préparer les complexes benzylique avec succès, il a fallu choisir des ligands plus volumineux et portant des bases permettant de saturer et de stabiliser, par effet électronique et stérique, le complexe recherché. Comme dans le cas du complexe $\text{Y}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{H})_3)_3$ stabilisé par des liaisons Si-H agostiques, le complexe **1c** est stabilisé par coordination intramoléculaire via le substituant basique en position ortho (-NMe₂). En effet, le complexe homoleptique neutre **1c**, a été obtenu par réaction de $\text{K}(\text{o-Me}_2\text{N-PhCH}_2)$ avec YCl_3 dans le THF avec un rendement moyen de 41 %. La diffraction RX montre que ce complexe a une structure octaédrique déformée dans laquelle l'yttrium adopte une coordination prismatique. Du fait de la facilité de sa synthèse et de sa stabilité en solution, le complexe **1c** a été choisi pour être un potentiel précurseur homoleptique pour cette étude (Figure 2).

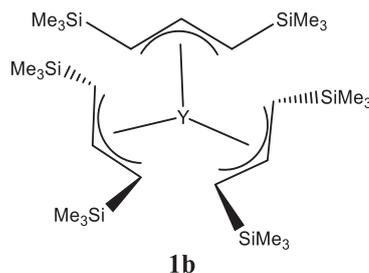


Figure 3 : Précurseurs homoleptiques d'yttrium, **1b** $Y(\eta^3-C_3H_5(SiMe_3)_2)_3$.

Les tris-allyles d'yttrium sont des complexes d'intérêt fondamental, notamment du fait de leur utilisation dans nombre de processus catalytiques importants tel que la polymérisation de diènes-1,3. Les premiers complexes homoleptiques tris-(η^3 -allyl) d'yttrium étaient inconnus jusqu'à la fin des années 2000.¹⁴ Le premier complexe tris-allyle neutre d'yttrium a été isolé sous forme d'adduit avec le 1,4-dioxane ($Y(\eta^3-C_3H_5)_3$ (dioxane)) par alkylation de YCl_3 par le chlorure allylmagnésium selon une procédure décrite par Bochmann et coll.¹⁵ Le produit est obtenu sous forme d'un complexe de structure polymère après recristallisation avec un rendement > 80%. La structure RX confirme la présence de trois groupes η^3 -allyliques coordonnés au centre métallique et des ligands 1,4-dioxane reliant les unités $Y(\eta^3-C_3H_5)_3$ pour former un polymère de chaîne linéaire. Des études sur la coordination des ligands allyle substitués par un groupe silyle, typiquement le triméthylsilyl-allyle ou 1,3-bis(triméthylsilyl)-allyle, sur l'yttrium ont été ensuite entreprises pour différentes raisons : i) la stabilité thermique supplémentaire que ces ligands peuvent conférer aux complexes homoleptiques par rapport au complexe parent $Y(\eta^3-C_3H_5)_3$ (dioxane) ii) la capacité du ligand plus encombré 1,3-bis(triméthylsilyl)allyle d'adopter une géométrie de type σ par interconversion σ/π du fragment allyle permettant d'ouvrir des sites de coordination au cours des réactions catalytiques et d'éviter la coordination du solvant THF au cours de la synthèse. En effet, le groupe de Bochmann et coll a étudié de manière intensive la préparation de complexes d'yttrium portant des ligands tris-allyle ayant des substituants tris-alkyle-silyle en diverses positions.¹⁶ Toutes les tentatives pour accéder à ces complexes sans halogénure et générer des complexes tris-allyle homoleptiques neutres du type $[Y(\eta^3-C_3H_5(SiMe_3)_2)_3]$ à partir de YCl_3 ont échoué puisque les complexes obtenus sont tétra-allyle anioniques ou des complexes bis-allyle-mono-chloro-neutres. T.P. Hanusa et coll ont pu isoler le complexe $Y(\eta^3-C_3H_5(SiMe_3)_2)_3$ par réaction de $Y(OTf)_3$ avec trois équivalents de $K[1,3-C_3H_3(SiMe_3)_2]$.¹⁷ Et plus récemment, le même groupe a pu utiliser le précurseur YCl_3 pour isoler le complexe $[Y(\eta^3-C_3H_5(SiMe_3)_2)_3]$ avec un bon rendement (70%) par simple changement de l'ordre d'addition des réactifs et en jouant sur la température de la réaction.¹⁸ La structure de ce complexe a été confirmée par microanalyse, RMN liquide, et en particulier par la RMN ^{89}Y dans C_6D_6 qui donne un signal à 470.5 ppm. Le complexe **1b** est le troisième précurseur que nous avons choisi pour accéder au complexe cationique bis-allyle d'yttrium, car il présente l'avantage d'une part d'être dépourvu de ligands basiques pouvant conduire à une espèce cationique peu active en polymérisation d'éthylène et de diènes-1,3 et d'autre part pour sa stabilité thermique permettant de l'isoler avec un bon rendement (Figure 3).

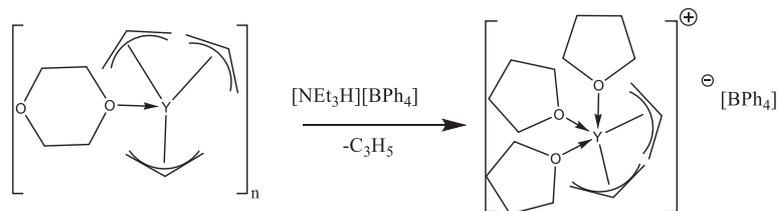


Schéma 1. Formation du complexe mono-cationique bis-allyle par protonolyse.

Les complexes bis-allyle ou bis-alkyle cationiques peuvent être obtenus et isolés par réaction de protonolyse avec l'ammonium borate. Un seul exemple a été décrit par Okuda et coll qui montre que le complexe tris-allyle d'yttrium $[Y(\eta^3-C_3H_5)_3(\text{dioxane})]$ peut être transformé en complexes mono- et di-cationique allylique. Par protonolyse avec un équivalent d'acide de Brønsted $[NR_3H][B(C_6X_5)_4]$ (R = Et, Ph ; X = H, F), la paire d'ion $[Y(\eta^3-C_3H_5)_2(\text{THF})_3][B(C_6X_5)_4]$ a été obtenue avec un bon rendement.¹⁹ Le complexe mono-cationique isolé est peu soluble dans le THF et se décompose dans la pyridine. Son étude par diffraction RX montre que sa structure est de type bipyramidale trigonale avec deux groupes allyles liés asymétriquement au métal (Schéma 1). Le complexe mono-cationique isolé $[Y(\eta^3-C_3H_5)_2(\text{THF})_3][B(C_6F_5)_4]$ ne donne aucune activité en polymérisation du butadiène (BD) en l'absence de co-catalyseur TiBA. Pour un ratio BD/Y de 1000, ce catalyseur présente une bonne activité en polymérisation, en présence de 5 équivalents de TiBA par Y, donnant ainsi une haute stéréosélectivité de 90% en 1,4-cis-polybutadiène et une dispersité de 2,87. L'effet de la nature du co-catalyseur et le ratio co-catalyseur/Y en réaction de polymérisation n'ont pas été élucidés au cours de ce travail.

De cette étude bibliographique, il en découle que les complexes mono-cationiques bis-alkyle ou bis-allyle obtenus par protonolyse des précurseurs homoleptiques ont été très peu rapportés dans la littérature. A notre connaissance aucune étude concernant la préparation, la caractérisation et l'utilisation en réaction de polymérisation de diènes-1,3 et d'éthylène des complexes cationiques bis-alkyle ou bis-allyle yttrium issus de la conversion des précurseurs homoleptiques **1a**, **1b** et **1c** par réaction avec des activateurs borates n'est décrite dans la littérature pour la polymérisation. De même, l'effet de la nature des ligands (allyle, benzyle et alkyle) sur la structure des complexes cationiques bis(alkyle) ou bis(allyle) sur l'activité et la sélectivité en polymérisation d'éthylène et de diènes-1,3 n'ont jamais été décrites.

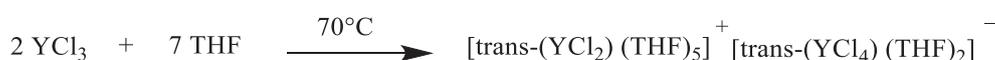
Dans ce chapitre nous présenterons la synthèse de trois complexes homoleptique d'yttrium portant des ligands alkyle **1a**, allyles **1b**, et benzyles **1c** et leurs modifications avec des activateurs borates $[NPhMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ pour accéder aux complexes mono-cationiques de type $[YR_2(\text{THF})_n][B(C_6F_5)_4]$. Une étude structurale va être réalisée sur l'ensemble des complexes neutres et cationiques en s'appuyant sur différentes techniques de caractérisations en particulier la RMN ⁸⁹Y avec utilisation des séquences HMQC et INEPT. Enfin, une relation structure/activité va être établie en comparant les performances catalytiques des complexes mono-cationiques isolés en polymérisation d'éthylène et d'isoprène.

II Synthèses et caractérisations des complexes neutres **1a-c**

La synthèse des complexes **1a-c** a été effectuée par alkylation du précurseur inorganique YCl_3 avec des anions alkyles, allyles ou benzyles de magnésium, lithium ou potassium selon les modes opératoires décrits dans la littérature.^{11,18,20} Cependant, la reproduction de ces synthèses s'est avérée très difficile, car elles nécessitent des solvants anhydres (distillés sur NaK) et le travail en atmosphère contrôlée en particulier en boîte à gants.

II.1 Synthèse et caractérisations du complexe homoleptique d'yttrium, **1a**, $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3 \cdot THF_2$

II.1.1 Synthèses du complexe homoleptique d'yttrium $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$



Equation 1. Préparation de $YCl_3(THF)_{3,5}$

La synthèse du complexe $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ (**1a**) a été réalisée avec succès en 3 étapes (Equation 1, Schéma 2 et 3). La première étape consiste en l'activation du complexe YCl_3 . Plusieurs méthodes de préparation de ce précurseur ont été décrites dans la littérature. Nous avons retenu celle qui donne un adduit de structure $(YCl_3(THF)_{3,5})$, caractérisé par analyse élémentaire (tableau 1) et obtenu par dissolution de YCl_3 dans le THF à reflux pendant une semaine.²¹ Il a été montré que ce complexe existe sous forme d'une paire d'ions de structure $[trans-YCl_2(THF)_5] [trans-YCl_4(THF)_2]$.²²

Tableau 1 : Analyse élémentaire : YCl_3 à reflux dans le THF (160 h) (Les ratio sont donnés en mole)

Complexe	Y	Cl	C	Cl/Y	C/Y
$Y(Cl)_3(THF)_{3,5}$	19,6	25,9	35,19	3,36 (th 3)	13 (th 14)

L'organolithien, $LiCH_2SiMe_2Ph$, a été généré par réaction entre $ClCH_2PhSiMe_3$ et le lithium en solution dans le toluène à $75^\circ C$. L'organolithien correspondant $LiCH_2PhSiMe_3$, obtenu avec un rendement de 53 % a été caractérisé par 1H NMR en C_6D_6 .

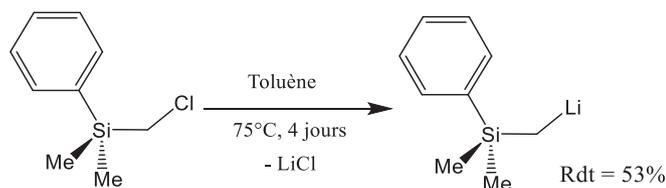


Schéma 2. Préparation de $LiCH_2SiMe_2Ph$.

L'alkylation de $YCl_3(THF)_{3,5}$ par l'organolithien, $LiCH_2SiMe_2Ph$ permet d'isoler le complexe **1a** avec un rendement de 55 % après cristallisation et lavage avec du pentane à $-30^\circ C$.

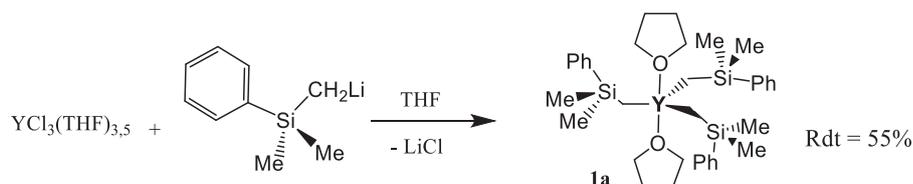


Schéma 3. Préparation du complexe homoleptique $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$

Le complexe de **1a**, $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ a été caractérisé par RMN 1H et ^{13}C . Les déplacements chimiques en RMN 1H et en RMN ^{13}C du proton et du carbone méthylénique ainsi que les constantes de couplages Y-H et Y-C sont en accord avec la littérature. En effet, en RMN 1H les protons méthyléniques résonnent à -0,64 ppm avec une constante de couplage de J_{Y-H} de 3 Hz alors qu'en RMN ^{13}C , le carbone en α du métal donne un déplacement chimique à 31,7 ppm avec une constante de couplage de $J_{Y-C} = 36$ Hz. Ces valeurs peuvent apporter par la suite des éclaircissements sur la structure du complexe avant et après sa conversion en espèce cationique. De même, la RMN en solution de ^{89}Y peut aussi apporter des informations sur la structure des complexes d'yttrium.

II.1.2 Caractérisation par RMN ^{89}Y du complexe homoleptique d'yttrium $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$

La RMN des métaux est devenue un outil très précieux pour la caractérisation des complexes organométalliques ou inorganiques en particulier à l'échelle des premières sphères de coordinence du métal. Cette technique spectroscopique permet d'observer sélectivement de nombreux noyaux, d'obtenir des informations structurales détaillées et de valider les autres techniques spectroscopiques de caractérisation des complexes organométalliques. Les informations que l'on peut extraire de cette technique sont multiples : environnement chimique local, degré de distorsion des polyèdres, nombre de sites et structures monomères ou oligomères en solution etc... De plus, des expériences RMN de corrélation homo et hétéronucléaire peuvent aussi fournir des informations sur la proximité spatiale et sur les liaisons entre atomes et aider à l'attribution des résonances de différents éléments actifs en RMN des complexes. Les déplacements chimiques des noyaux sont souvent plus sensibles aux petits changements de géométrie, nombre de coordination des ligands et du caractère neutre ou ionique du complexe pouvant révéler des changements subtils dans la composition de la solution des complexes.

Dans le cas de l'yttrium, le noyau ^{89}Y est monoisotopique avec un spin $I = -1/2$ avec une abondance naturelle de 100% et une large plage de déplacements chimiques (environ 1300 ppm). Une étude par RMN des complexes de coordination d'yttrium devrait être très informative. Malheureusement, ce noyau a été très peu utilisé pour la caractérisation des complexes d'yttrium, car il montre un temps de relaxation (T_1) très long,²³ conduisant à des problèmes de détection et à la nécessité de longues expériences. Il existe des techniques disponibles qui peuvent être utilisées afin de résoudre ces problèmes ; par exemple, l'addition d'agents de relaxation qui pourra raccourcir T_1 .²⁴

Hanusa et al. ont pu répertorier les analyses de nombreux complexes solubles d'yttrium en ^{89}Y RMN.¹⁸ Ils ont appliqué une séquence classique RMN ^{89}Y monodimensionnel et ont pu obtenir un rapport signal sur bruit acceptable pour le complexe **1b** avec un déplacement chimique à 470,5 ppm dans le C_6D_6 après 48 h. Un peu plus tard, Anwander et al. parviendront à obtenir un signal en RMN ^{89}Y du complexe $Y(AlMe_4)_3$ en peu de temps (2h). Ces auteurs ont réussi plus tard à mettre au point la RMN 2D $^1H/^{89}Y$ « Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation » (HMQC) et obtenir un spectre 2D en un temps très court. Cependant, la séquence RMN 2D $^1H/^{89}Y$ n'a plus été utilisée depuis pour la caractérisation des complexes de coordination d'yttrium.²⁵⁻²⁷

En collaboration avec le centre de la RMN liquide à Lyon (CCRMN), nous avons pu développer une séquence basée sur l'INPET (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) de ^{89}Y . Le principe était de transférer la polarité des protons à l'yttrium afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. Cette technique d'analyse a été particulièrement utile pour caractériser les complexes organométalliques d'yttrium en un temps très court de 30 min. En effet, un signal a été obtenu après analyse par l'INEPT ^{89}Y du complexe **1a** avec un déplacement chimique de 879 ppm (Figure 4).

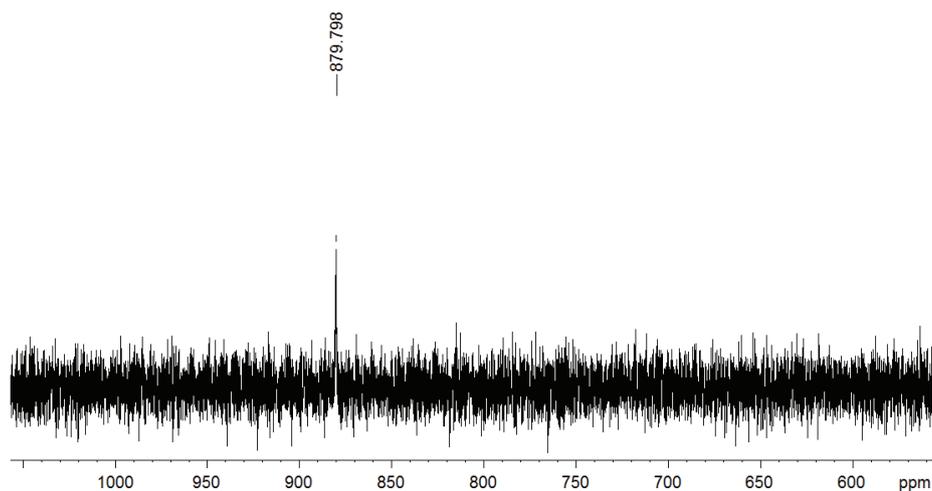


Figure 4. INEPT ^{89}Y du complexe $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_n$ dans le THF-d^8

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, nous avons étudié la RMN ^{89}Y en fonction de la température (Figure 5) du complexe $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ dans le THF d^8 . Nous avons constaté que le déplacement chimique de l'yttrium ne suit pas une fonction polynomiale de degré 1, mais de degré 2. On retrouve ce même type de corrélation ppm/Kelvin en RMN du proton pour une autre molécule.²⁸

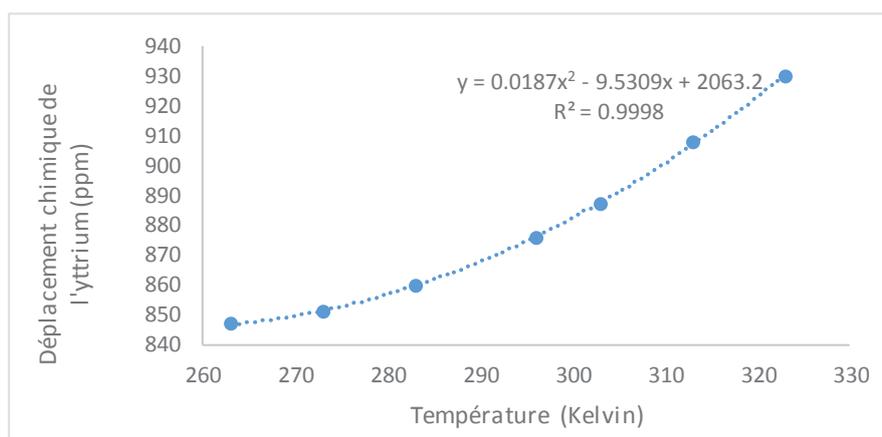


Figure 5. Déplacement chimique de l'yttrium du complexe $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ dans THF-d^8 en fonction de la température

Nous avons voulu pousser encore plus loin la caractérisation des complexes d'yttrium. C'est pour cela que nous avons développé la RMN ^{89}Y couplée proton. Cette méthode nous permet d'être sûrs du nombre de groupements alkyle coordonnés sur le métal. En effet, en fonction de la multiplicité du signal, on peut savoir le nombre de protons (et donc le nombre de groupements alkyle) qui couple avec l'yttrium (équation 2) (à condition que tous les protons soient équivalents).

$$\text{multiplicité de l'yttrium} = \text{nombre de protons couplants avec l'yttrium} + 1$$

Equation 2 : Multiplicité de l'yttrium en fonction du nombre de protons couplant avec l'yttrium dans le cas où les protons sont équivalents

La RMN ^{89}Y couplée proton a donc été effectuée sur le complexe $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ dans C_6D_6 (figure 6). On obtient, comme prévu, un septuplet ($7 = 2 \times 3 + 1$), en prenant en compte que le signal central est moins intense, (voir aussi figure 6) à cause du couplage yttrium avec trois groupements

méthylènes ($Y-CH_2Si$). On a donc bien 3 groupements CH_2SiMe_2Ph coordonnés à l'yttrium. En RMN 1H , on a un couplage $J_{HY}=2,8$ Hz et en RMN ^{89}Y , on obtient 18 Hz sur toute la largeur du signal, ce qui nous redonne une constante de couplage de $J_{YH} = 3$ Hz. Par cette nouvelle séquence, nous avons pu d'une part améliorer le rapport signal/bruit et d'autre part accéder par RMN ^{89}Y à la constante de couplage J_{Y-H} .

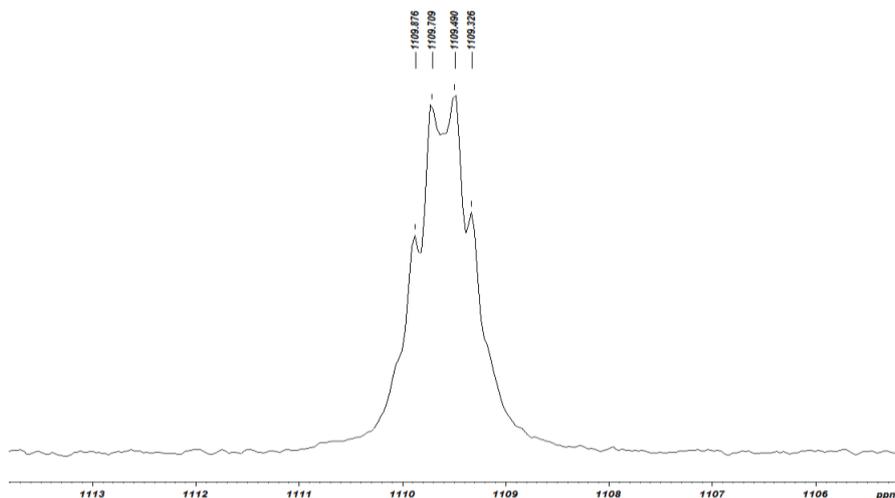


Figure 6. INEPT d'yttrium couplant 1H du complexe $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ dans C_6D_6

Cependant, pour utiliser au mieux l'INEPT, il faut :

- Avoir un ou plusieurs protons autour du métal qui couplent avec celui-ci (ex : les protons du THF ne couplent pas avec l'yttrium).
- Connaître la constante de couplage J_{YH} .

La RMN 2D $^1H/^{89}Y$ « Heteronuclear Multiple Bond Connectivity » (HMBC) a été aussi utilisée en parallèle pour résoudre ces deux problèmes.²⁵ Cette technique nous permet en très peu de temps (moins de 15 minutes) de savoir s'il existe un ou plusieurs couplages $^1H - ^{89}Y$. S'il y a couplage, on peut attribuer les protons, leur constante de couplage J_{HY} et enfin, déterminer le déplacement chimique de l'yttrium. En effet, la fenêtre spectrale de l'yttrium est très large (>1000 ppm), il est important d'avoir une idée du déplacement chimique de l'yttrium pour avoir une bonne résolution du signal INEPT Y^{89} . Pour cela, une étude par calcul DFT permettra d'appuyer les résultats RMN.

La RMN 2D $^1H/^{89}Y$ HMBC du complexe $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ dans THF- d_8 a été effectuée (figure 7). On constate que seuls les protons en α d'yttrium (CH_2SiMe_2Ph) couplent avec celui-ci.

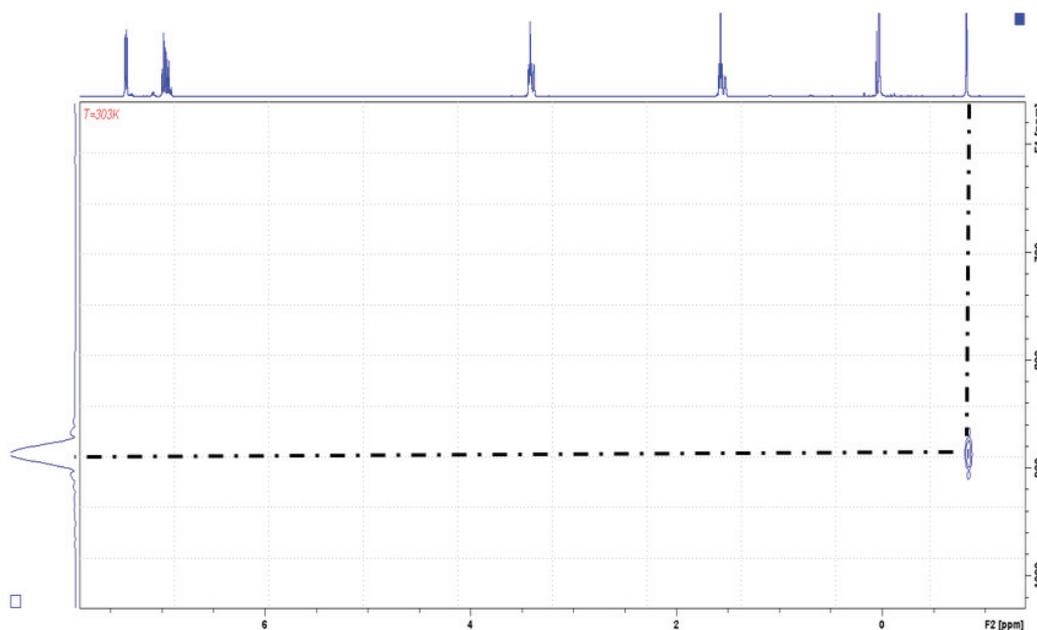


Figure 7 : Spectre RMN HMBC $^1\text{H} - ^{89}\text{Y}$ du complexe $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ dans THF-d^8 à 303K

II.2 Synthèse du complexe homoleptique d'yttrium, **1b**, $[\text{Y}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5(\text{SiMe}_3)_2)_3]$.

La synthèse du complexe, **1b**, $\text{Y}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5(\text{SiMe}_3)_2)_3$, nécessite plus d'étapes par rapport au complexe **1a**. L'oléfine $\text{Me}_3\text{Si-CH=CHCH}_2\text{-SiMe}_3$, permettant d'obtenir l'agent alkylant à base de potassium n'est pas disponible dans le commerce et a été synthétisé à partir du bis-chlorure ($\text{Cl-CH=CHCH}_2\text{-Cl}$) avec un rendement moyen de 50 %. Le complexe **1b** est obtenu avec un rendement global de 54 % et a été caractérisé par RMN ^1H ^{13}C et ^{89}Y (Schéma 4).

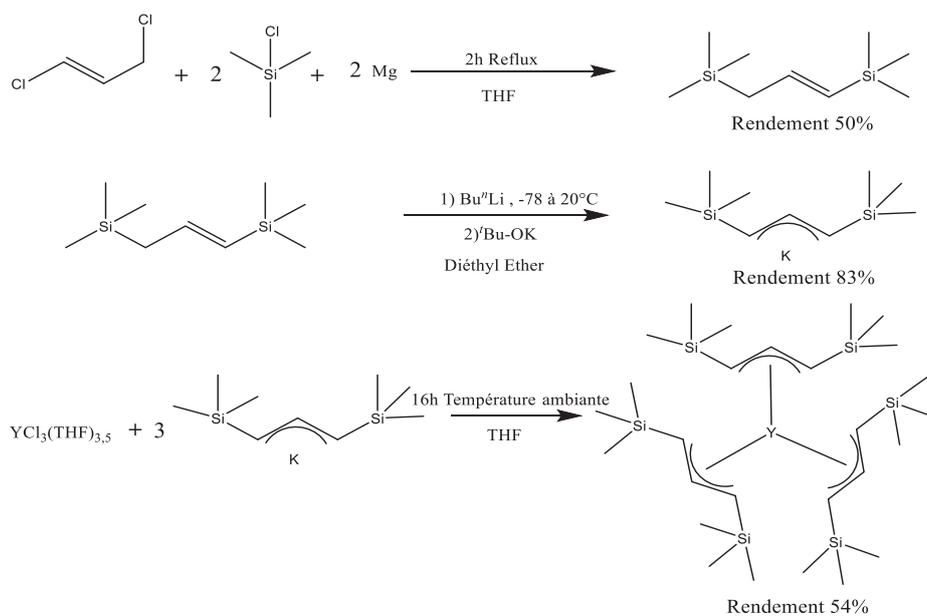


Schéma 4 : Voie de synthèse du précurseur $\text{Y}(1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$

La RMN HMBC ($^1\text{H}/^{89}\text{Y}$) montre un signal en yttrium à 302,8 ppm qui couple avec les deux signaux des protons caractéristiques des fragments allyles (à 3,16 ppm $\text{Me}_3\text{SiCHCHCHSiMe}_3$ et respectivement à 6,80 ppm $\text{Me}_3\text{SiCHCHCHSiMe}_3$) (Figure 8).

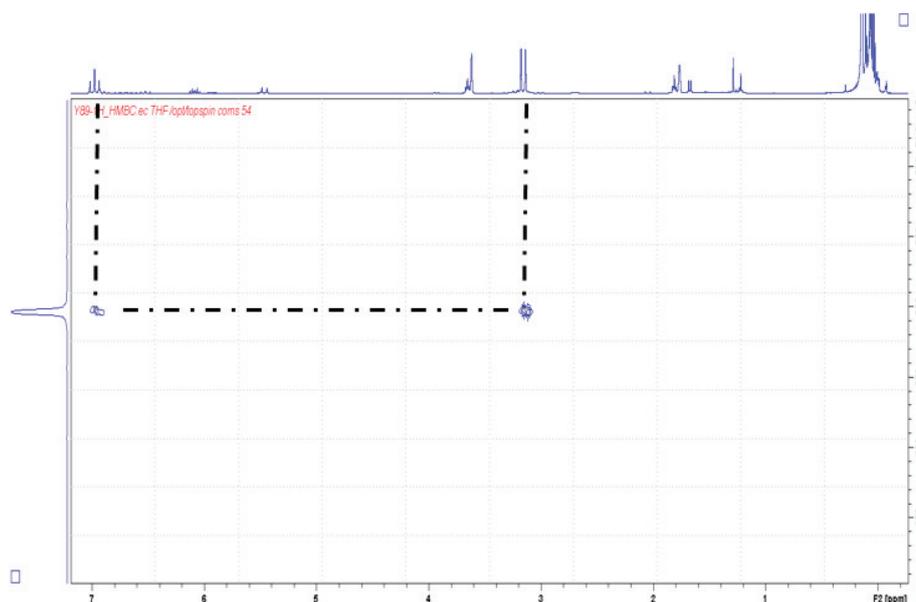


Figure 8 : Spectre RMN HMBC $^1\text{H}-^{89}\text{Y}$ du complexe $\text{Y}(1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ dans le THF d^8 à 298K

II.3 Synthèse du complexe homoleptique d'yttrium, **1c**, $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3$.

Le toluène portant une amine en position ortho (produit commercial) possède un proton acide qui par déprotonation par le BuLi donne l'organolithien, $\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2$, avec un bon rendement de 77 %. L'alkylation de YCl_3 avec $\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2$ dans le THF à température ambiante pendant 30 min permet d'accéder au complexe $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3$ avec un rendement de 39 % après purification par cristallisation et lavage au pentane (schéma 5).

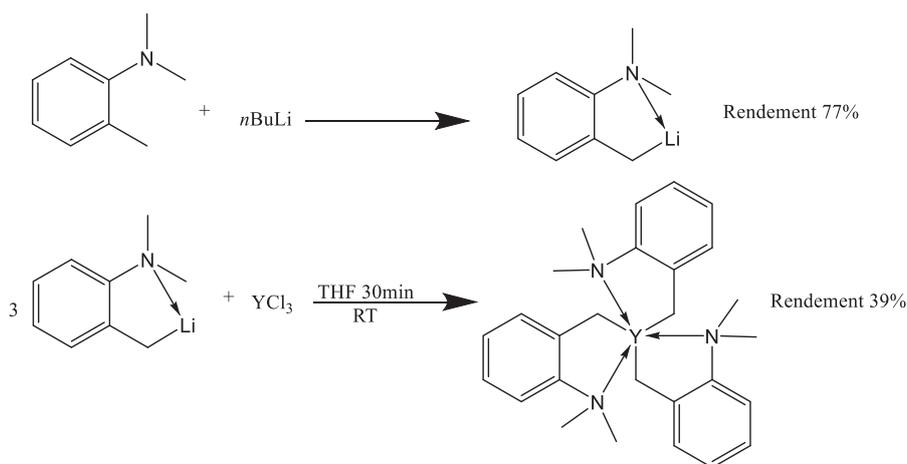


Schéma 5. Voie de synthèse du précurseur, **1c**, $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3$

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène

Le spectre RMN HMBC ^1H - ^{89}Y du complexe **1c** (figure 9) montre une corrélation entre les protons méthylène et méthyle du ligand benzyle, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-o-\text{NMe}_2$ et $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-o-\text{NMe}_2$ avec l'yttrium. En RMN ^1H , les protons des fragments CH_2 et CH_3 sont, d'une manière surprenante, singulets et ne présentent aucun couplage avec l'yttrium.

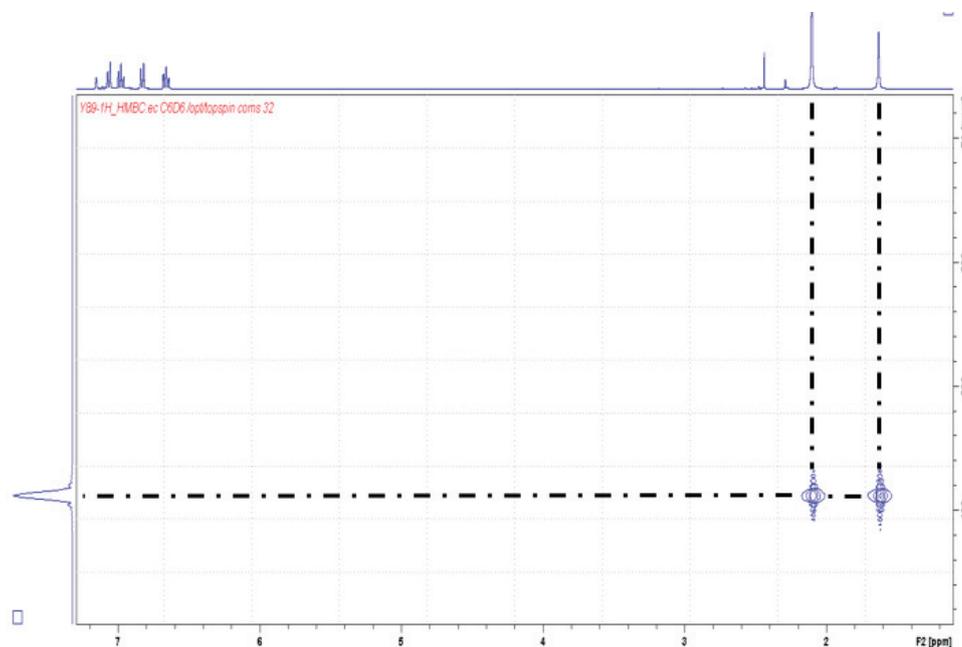


Figure 9 : Spectre HMBC ^1H - ^{89}Y du complexe $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-o-\text{NMe}_2)_3$ dans benzène d_6 à 298K

III Synthèses et caractérisations des complexes cationiques 2a-c

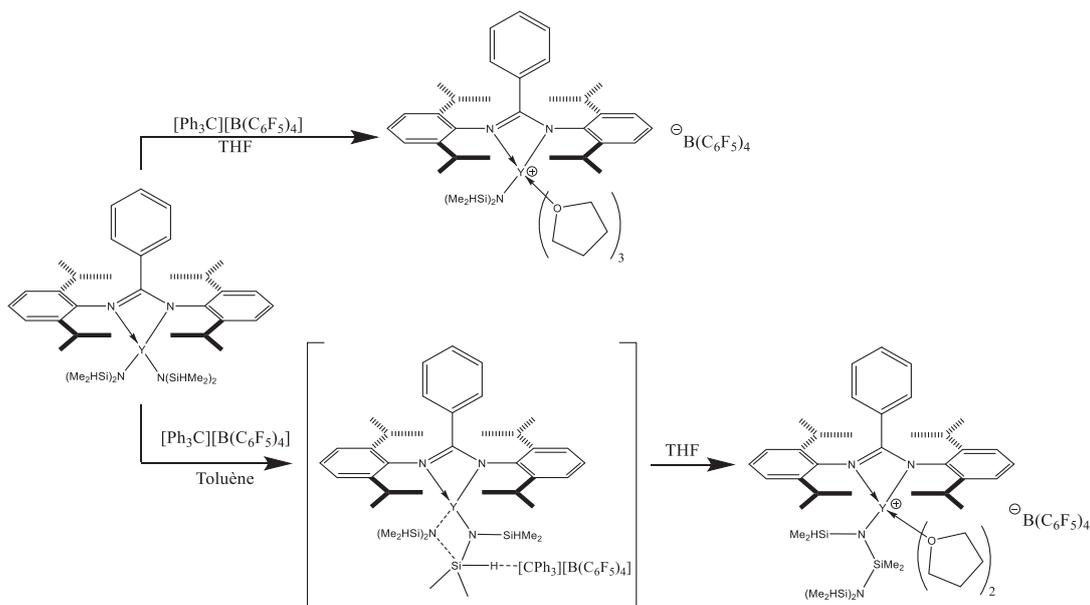


Schéma 6 : Cationisation d'un complexe amidinate d'yttrium dans deux solvants différents

L'étude bibliographique montre que la polymérisation de diènes conjugués ou d'alpha-oléfines se fait généralement par formation *in situ* de l'espèce active (le complexe cationique), ce qui rend très difficile son isolement et sa caractérisation. Par conséquent, les relations structure/activité ne sont pas évidente à établir. Il a été montré, dans de nombreux exemples, que la structure de l'espèce active dépend du solvant (exemple du complexe cationique amidinate ; Schéma 6). De plus, dans la majorité des cas, le solvant utilisé pour la polymérisation n'est pas toujours celui qui est utilisé pour isoler le complexe cationique.²⁹

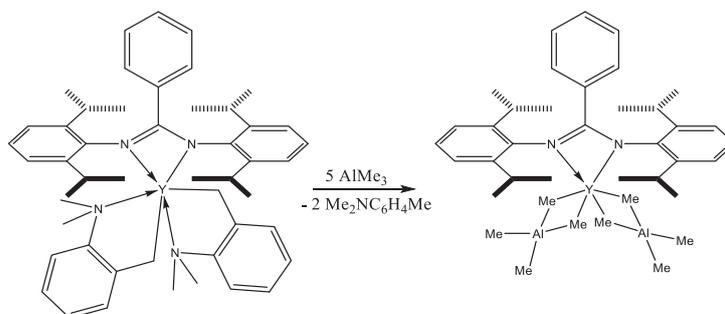


Schéma 7 : Formation d'un complexe amidinate hétéro-bimétallique d'yttrium

De même, il a été rapporté que les complexes cationiques d'yttrium obtenus après activation avec le borate ne présentent généralement pas d'activité en polymérisation sans l'ajout dans le milieu de l'alkylaluminium. De plus, l'ordre d'ajout du complexe neutre, de l'activateur borate et de l'alkylaluminium a un effet considérable sur l'activité et la sélectivité en polymérisation des diènes-1,3. Par exemple, le contact d'un complexe neutre avec l'alkylaluminium peut conduire soit à la décoordination du ligand par l'aluminium, soit à la formation d'une espèce bimétallique avec $AlMe_3$ ponté à l'yttrium (schéma 7 et 8).²⁹⁻³²

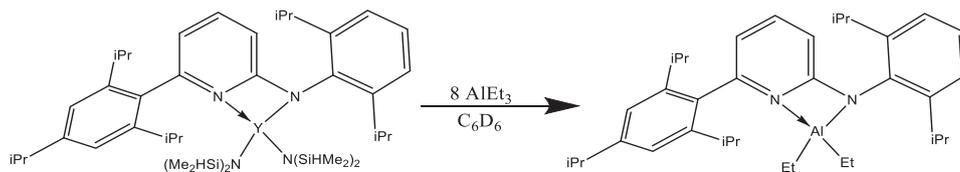


Schéma 8 : Transfert de ligand aminopyridine de l'yttrium à l'aluminium

De plus, l'alkylaluminium (TiBA) peut réagir avec le borate $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ou $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ par extraction du fragment isobutyle ou par protonation conduisant à un borate d'aluminium cationique qui se décompose en solution par transfert de ligand C_6F_5 (Schéma 9).^{33,34}

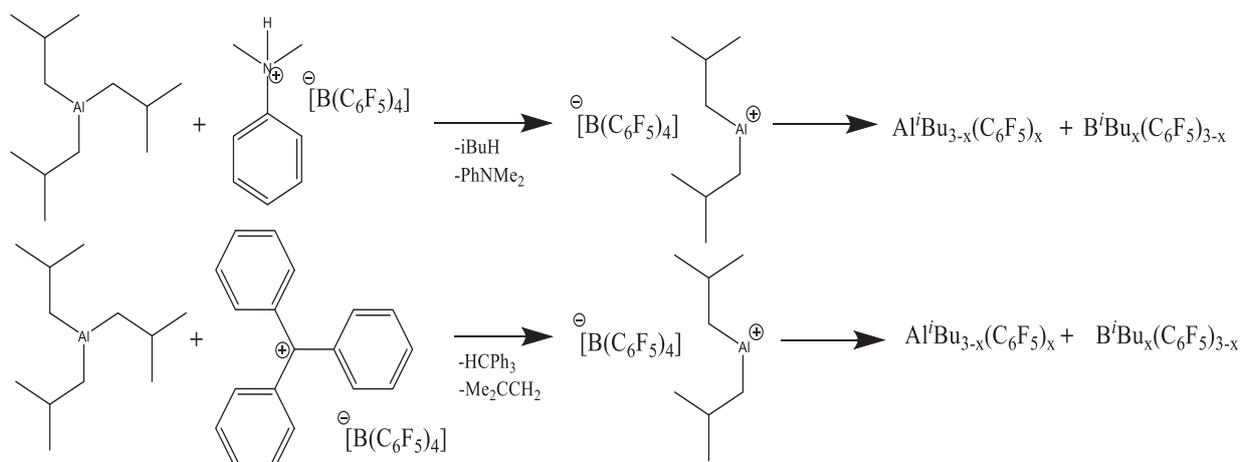


Schéma 9 : Réaction entre TiBA et $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ou $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Devant les complexités de la méthode utilisant les catalyseurs préparés in situ pour la polymérisation, nous nous sommes penchés sur la synthèse et la caractérisation des complexes cationiques d'yttrium par activation avec des borates de type $([\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \text{ vs } [\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4])$. Les espèces cationiques ainsi isolées seront ensuite testées en polymérisation (diènes conjugués ou alpha-oléfines). Cette méthode va nous permettre d'une part d'éviter l'interaction alkylaluminium \leftrightarrow borate et l'effet de solvant lors de la formation de l'espèce active, et d'autre part d'établir une relation structure/activité (effet de la nature du précurseur homoleptique neutre ou effet de ligands spectateurs (voir chapitre III)). Une comparaison entre les deux méthodes, à savoir la polymérisation par la formation in situ de l'espèce active et la polymérisation en utilisant le complexe cationique isolé, sera réalisée au cours de cette étude.

À partir des complexes **1a-c**, nous avons formé les complexes cationiques **2a-c** comme décrit sur le Schéma 10. Dans la littérature, les complexes cationiques sont synthétisés dans un solvant polaire. Cela permet de stabiliser le complexe cationique formé et d'avoir une solution homogène. Nous avons choisi le solvant le plus utilisé, le THF. Notre choix d'activateur ne s'est pas porté sur $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, car ce borate entraîne la polymérisation du THF. Les complexes cationiques originaux **2a-c** ont été caractérisés par RMN (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F et ^{89}Y) et par analyses élémentaires (sauf **2c**). Les tentatives pour obtenir des cristaux ont échoué. Cela n'est pas surprenant, car il existe très peu d'analyse par diffraction des rayons X de complexes cationiques de terres rares (Sc^{35-37} , Y et autre³⁸) avec comme contre-anion $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$. La majorité des cristaux de complexes cationiques de terres rares rapportés dans la littérature sont obtenus par l'utilisation du contre ion BPh_4^- .³⁹⁻⁴¹

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène

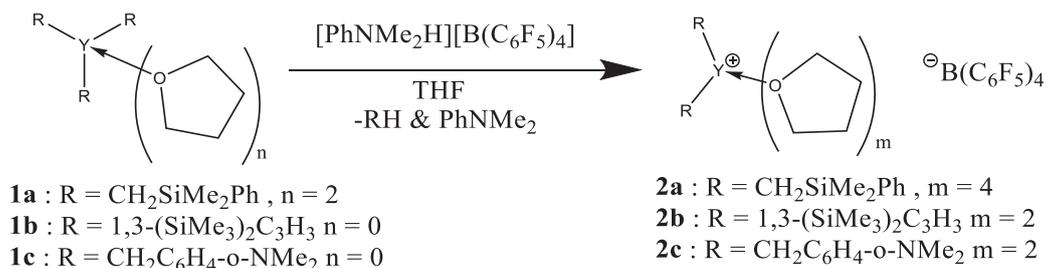


Schéma 10 : Voie de synthèse des complexes cationiques d'yttrium **2a-c**.

III.1 Synthèses du complexe cationique homoleptique **2a**

La réaction de protonolyse du complexe **1a** par [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] dans le THF a permis d'obtenir le complexe **2a**, sous forme d'une poudre jaune vif (Schéma 11) avec un rendement moyen de 66%. L'analyse RMN ¹H du brut de la réaction montre la présence de faibles signaux caractéristiques des protons méthyle des produits silylés de la réaction de protonolyse (PhSiMe₃ & PhNMe₂).

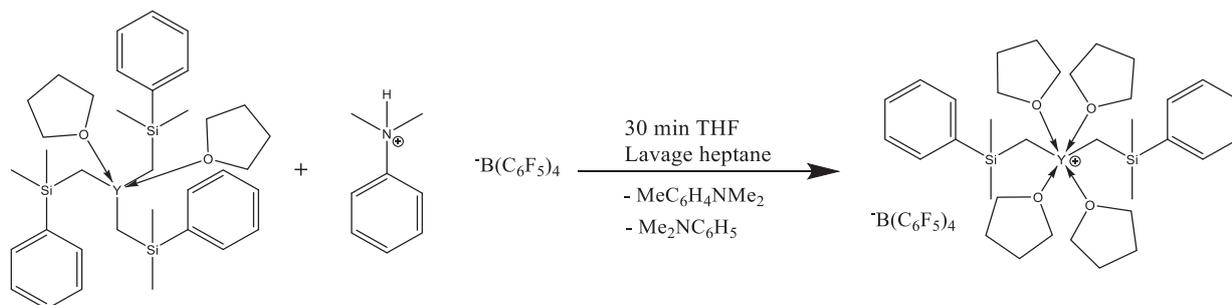


Schéma 11 : Préparation du complexe homoleptique **2a**

Le spectre RMN ¹H du complexe, **2a**, après purification par cristallisation dans le pentane, montre doublet à - 0,45 ppm avec une constante de couplage J_{Y-H} = 3 Hz, caractéristique des protons CH₂SiMe₂Ph en α de l'yttrium. La RMN ¹³C nous confirme la formation du complexe **2a** avec un couplage C-Y à 42 Hz pour le carbone lié à l'yttrium (Y-CH₂SiMe₂Ph). Cette constante de couplage ¹J_{Y-C} augmente du complexe neutre homoleptique, **1a**, au complexe cationique, **2a** (36 Hz complexe neutre à 42 Hz). La RMN du ¹¹B montre un signal avec un déplacement chimique de 16,6 ppm équivalent à la valeur obtenue pour l'activateur borate [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]. Cependant, la RMN du ¹⁹F montre un décalage des signaux vers les bas champs d'environ 2 ppm par rapport à l'activateur borate.

La RMN ⁸⁹Y du complexe **2a** nous montre comme dans le cas du complexe [Y(CH₂SiMe₃)₂.THF₄][Al(CH₂SiMe₃)₄] un déplacement du signal d'yttrium vers les champs forts comparé au complexe neutre **1a** (879,8 à 664,5 ppm dans le THF d⁸).⁴²

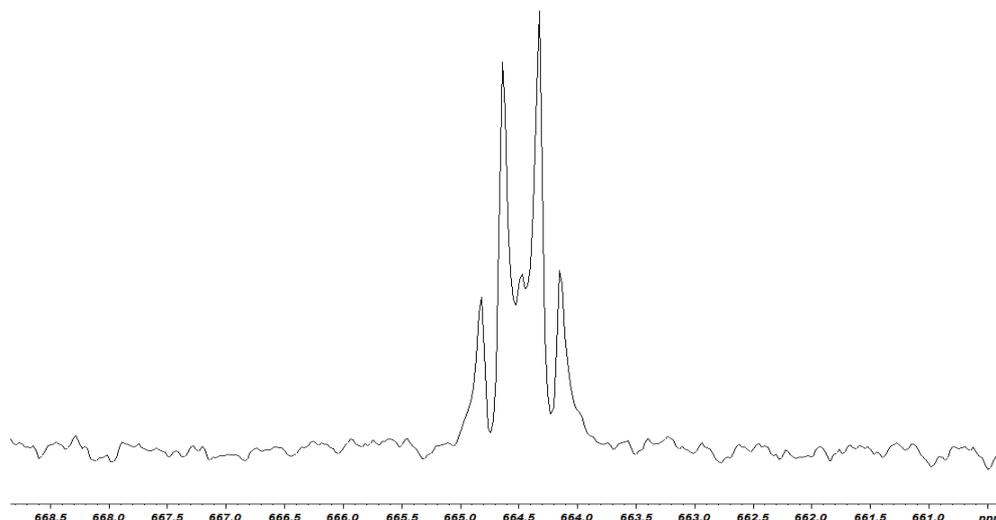


Figure 10. INEPT d'yttrium couplé ^1H du complexe $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dans $\text{THF } d^8$

L'analyse RMN 2D $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ du cation **2a** montre, comme dans le cas de **1a**, un seul signal de corrélation proton – yttrium. Nous avons aussi effectué une RMN ^{89}Y couplée proton (figure 10), on remarque que la multiplicité est bien de 5. Ce nouvel élément permet aussi d'affirmer qu'il n'y a que 2 groupements alkyles $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ (et donc $m=2X2+1=5$). On observe pour la RMN ^1H des complexes cationiques dans le $\text{THF } d^8$, 2X2 signaux caractéristiques du THF. Comme on peut le voir sur le schéma 12, ces signaux sont dus à un effet isotopique. Nous pouvons ainsi remonter au nombre de THF dans la sphère de coordination du complexe cationique. Le signal en RMN ^1H vers les bas champs (ci-dessous à 3,66 ppm) provient des molécules de THF coordinés au complexe cationique. L'intégrale de ce signal est de 16H donc il y a 4 THF coordinés sur le complexe cationique.

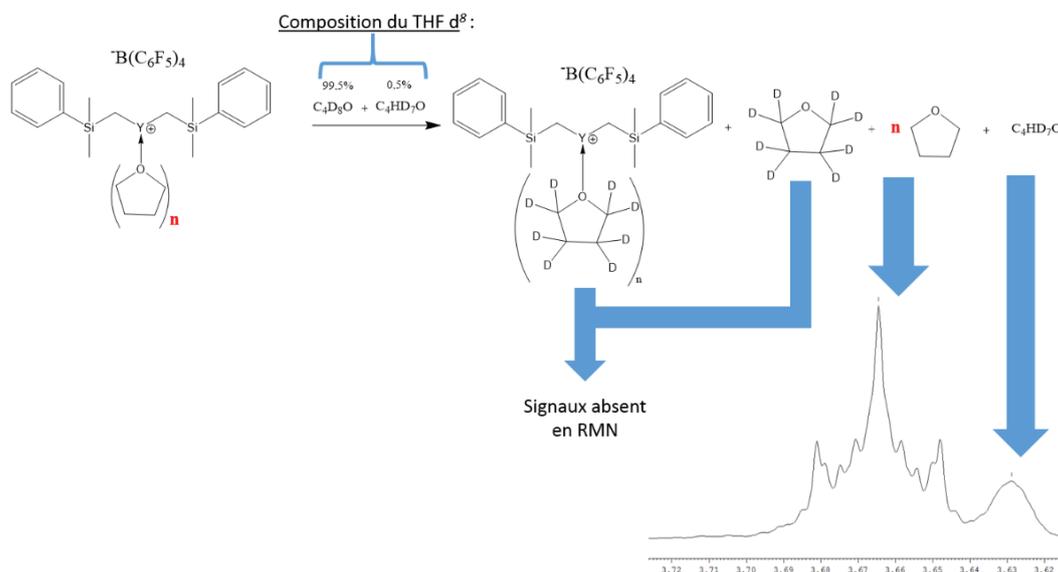


Schéma 12 : Effet isotopique du THF pouvant expliquer la différence de déplacement chimique

L'analyse élémentaire a été effectuée pour confirmer la structure du complexe cationique (Tableau 2). L'analyse élémentaire, semblerait indiquer la présence de trois molécules de THF dans la sphère de coordination puisque le ratio C/Y obtenu est plutôt proche de la valeur théorique pour trois THF (50,47). Cependant, la RMN ^1H dans le $\text{THF } d^8$ semble indiquer la présence de quatre molécules de

THF. Pourtant, il est possible que l'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale soit due à la présence des produits de protonolyse, à savoir PhSiMe_2 et PhNMe_2 , dans le complexe cationique comme observé par RMN malgré les différentes étapes de purifications. Nous avons gardé 4 THF pour les calculs de rendement et du nombre de moles. Le rendement de réaction est de 66% rendement.

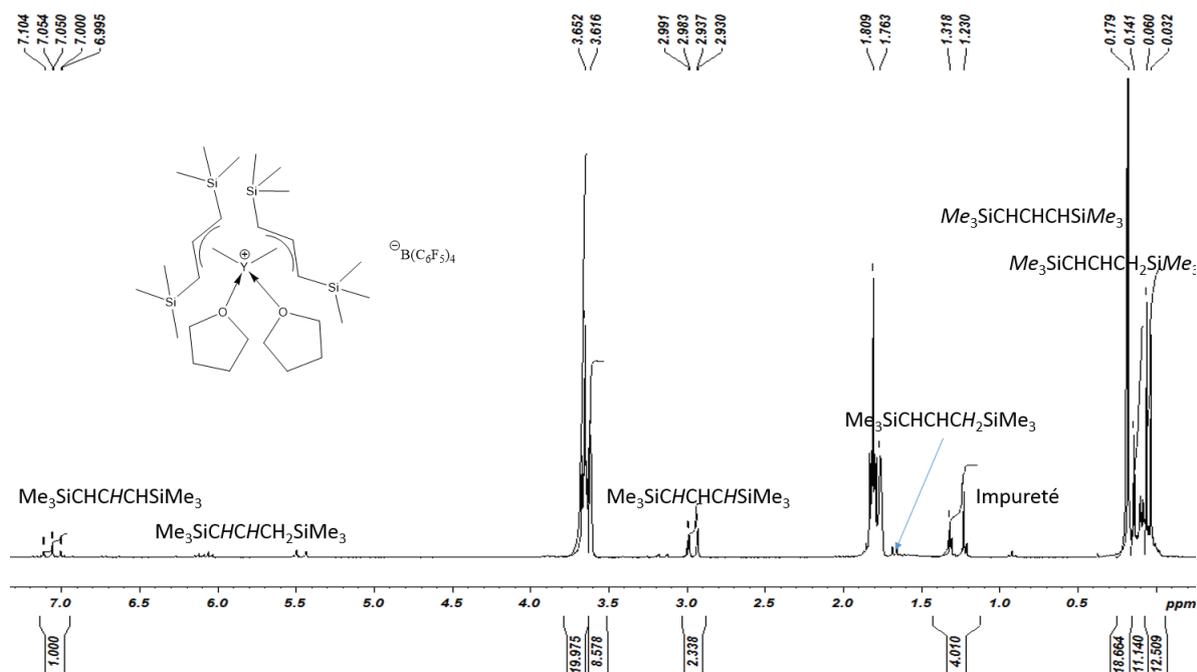
Tableau 2 : Analyse élémentaire du composé **2a** (les ratio sont donnés en mole)

Composé	% C	% H	% Y	C/Y	H/Y
$[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	51,41	4,31	6,56	58,12	58,47
$[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	50,56	3,93	6,93	54,11	50,47
Composé analysé 2a	50,25	4,19	7,09	52,56	52,60

III.2 Synthèses du complexe cationique homoleptique **2b**

La réaction de protonolyse du complexe **1b** par $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4)_4]$ dans le THF a permis d'obtenir le complexe **2b**, sous forme d'une poudre jaune vif avec un rendement de 40% (avec comme hypothèse de 2 THF dans la sphère de coordination). L'analyse RMN ^1H du brut de la réaction montre la présence de faibles signaux caractéristiques des protons méthyle des produits silylés de la réaction protonolyse ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCHSiMe}_3$) ainsi que du solvant de lavage (pentane).

L'analyse du spectre RMN ^1H du complexe **2b** dans le THF d^8 laisse apparaître un seul triplet dédoublé vers les 7,05 ppm qui correspond au ligand $\text{Me}_3\text{SiCHCHCHSiMe}_3$ du complexe **2b** (figure 11). Le même tube a été de nouveau analysé 12h plus tard par RMN ^1H et nous avons remarqué l'évolution du spectre RMN ^1H avec apparition d'un triplet dédoublé vers 6,8 ppm.



Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène

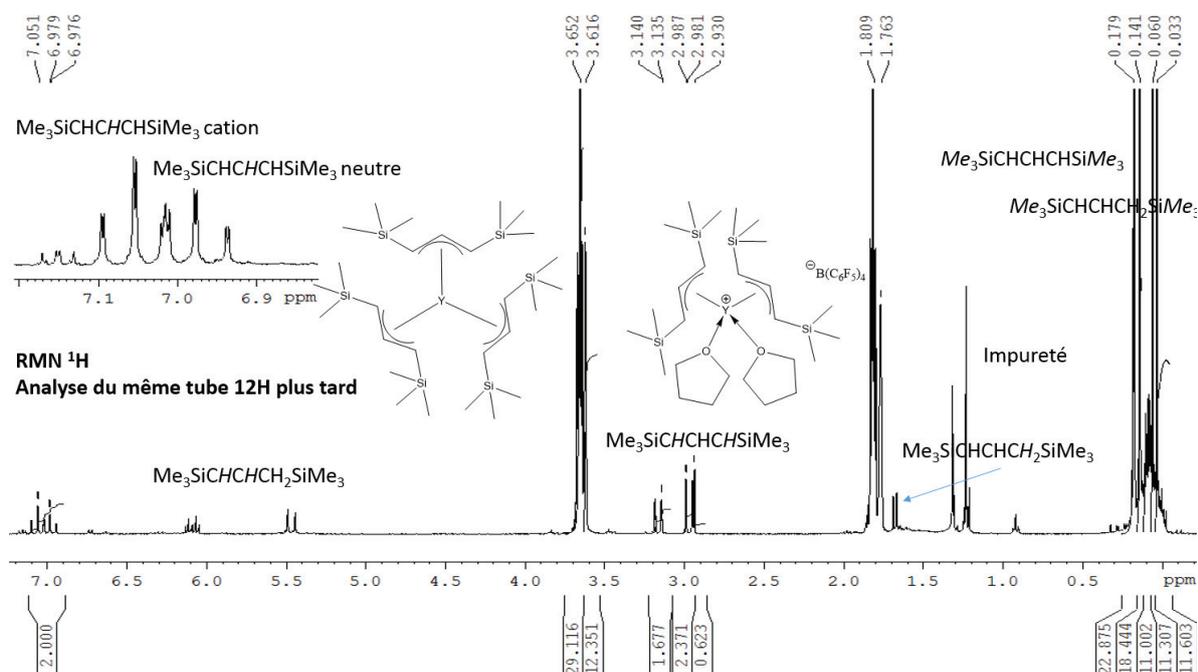


Figure 11 : RMN ^1H du complexe **2b** avant et après avoir passé 12h dans le tube RMN

Pour expliquer cette évolution du complexe **2b** en solution, une RMN 2D ^1H - ^{89}Y a été effectuée (figure 12). On remarque l'apparition de 2 signaux d'yttrium à 303 et à 264 ppm en corrélation avec chacun deux signaux en proton à 7,00 ppm & à 3,16 ppm pour le 1^{er} et 7,05 & 3,0 ppm pour le second. L'analyse par RMN ^1H et RMN 2D ^1H - ^{89}Y du complexe neutre **1b** a été effectuée dans le THF d^8 . Le spectre RMN 2D ^1H - ^{89}Y du complexe **1b** présente deux signaux en corrélation avec les mêmes déplacements chimiques de l'yttrium à 302 ppm et de proton à 7,00 ppm & 3,16 ppm que le produit de dégradation observé après analyse du complexe **2b** dans le THF d^8 . De même, pour les signaux en proton, les déplacements chimiques de $\text{Me}_3\text{SiCHCHCHSiMe}_3$ et $\text{Me}_3\text{SiCHCHCH}_2\text{SiMe}_3$ du complexe neutre **1b** sont aussi observés dans le spectre RMN ^1H du complexe **2b**.

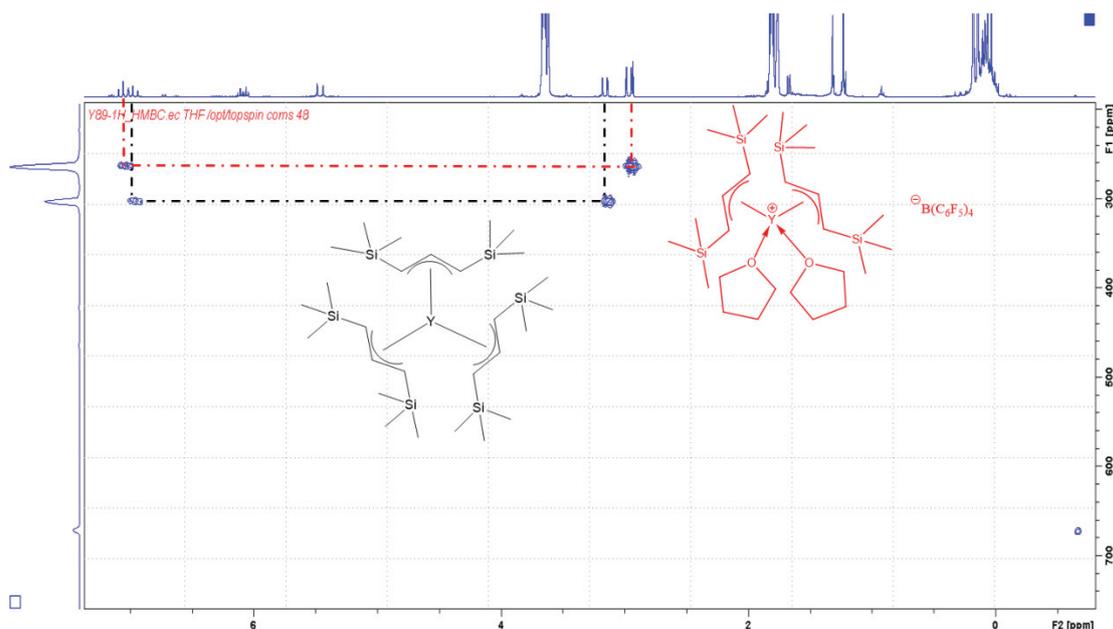


Figure 12 : HMQC ^1H / ^{89}Y **2b** $[\text{Y}[\text{1,3}-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3]_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dans THF d^8 à 298K

La formation du complexe neutre **1b**, à partir du complexe cationique **2b**, peut s'expliquer par transfert d'un ligand allyle du complexe cationique avec formation d'un complexe bi-cationique (Schéma 13). Malheureusement, le signal en RMN ^1H de l'allyle bi-cationique ainsi que d'autres signaux en RMN ^{11}B et ^{19}F n'ont pas été détectés. Ceci est probablement dû à la faible solubilité des complexes bi-cationiques qui conduit à leurs précipitations dans le THF- d^8 .

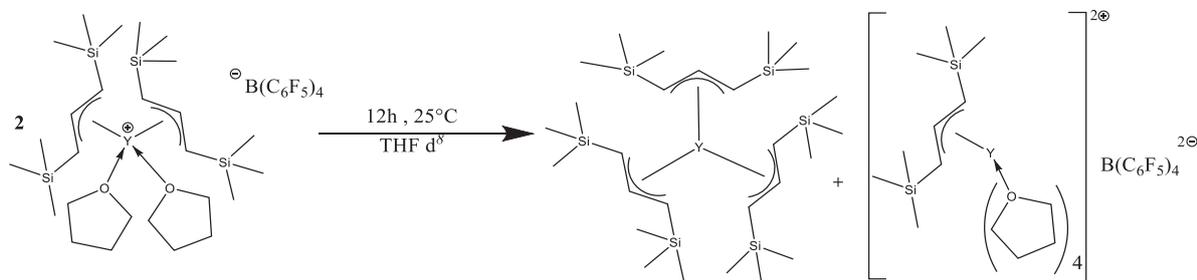


Schéma 13 : Réaction de transfert de ligand pouvant expliquer la dégradation du complexe cationique **2b** en solution dans le THF à 25°C

La RMN ^{13}C nous confirme la formation du complexe **2b** avec un couplage C-Y à 4 Hz pour les carbones liés à l'yttrium ($\text{Me}_3\text{SiCHCHSiMe}_3$). Cette constante de couplage $^1J_{\text{Y-C}}$ est la même que le complexe neutre homoleptique, **1b**. La RMN du ^{11}B montre un signal avec un déplacement chimique de 16,6 ppm équivalent à la valeur obtenue pour l'activateur borate $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Cependant, la RMN du ^{19}F montre un décalage des signaux vers les bas champs d'environ 0,7 ppm par rapport à l'activateur borate.

A cause de l'instabilité du complexe cationique en fonction du temps et à la température ambiante, du complexe cationique, **2b**, ainsi que la présence d'impuretés observées en RMN du proton, l'analyse élémentaire n'a pas été effectuée. Okuda et al. ont isolé un complexe cationique $[\text{Y}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)_2(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ similaire. Celui-ci, malgré des ligands moins stériquement encombrants, ne possède que trois molécules de THF dans la sphère de coordination. Nous avons considéré pour la suite de l'étude la présence de deux molécules THF dans la sphère de coordination du complexe **2b**.

III.3 Synthèses des complexes cationiques homoleptiques **2c**

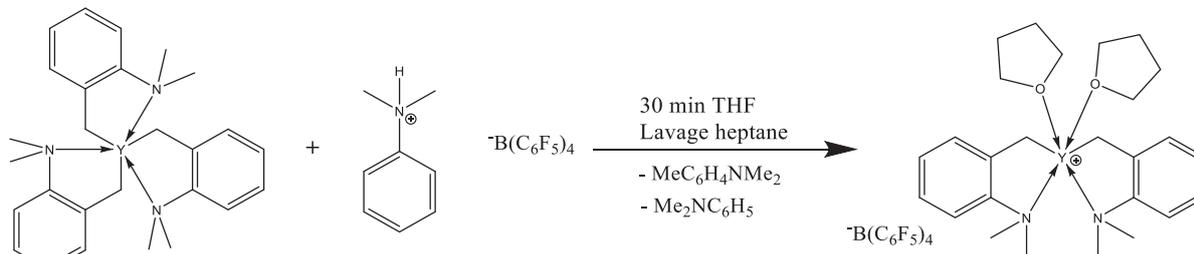


Schéma 14 : Préparation du complexe homoleptique **2c**

La synthèse du complexe **2c**, a été réalisée par protonation du complexe, **1c**, par $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ avec de bon rendement (68%) (Schéma 14). Comme lors de la synthèse des complexes cationiques **2a** et **2b**, il a été difficile d'éliminer la majorité des produits secondaires de la réaction ($\text{MeC}_6\text{H}_4\text{-o-NMe}_2$) ainsi que le solvant de lavage (heptane), observés dans le spectre RMN ^1H (figure 13).

La caractérisation du complexe **2c** $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ a été réalisée par RMN et microanalyse. En RMN ^1H , le signal des protons $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$, n'a pas été observé dans le spectre monodimensionnel. [(A) figure 13]. Il a fallu réaliser une séquence bidimensionnelle RMN 2D ^1H - ^{89}Y afin d'observer ce signal. En effet, l'analyse par RMN 2D ^1H - ^{89}Y ((C) figure 13) a montré un signal centré à 1,8 ppm superposé avec les signaux du THF, en corrélation avec un singulet qui résonne à 440 ppm caractéristique de l'yttrium cationique. Le spectre RMN ^1H du complexe **2c** dans le THF- d_8 à 55 °C permet de distinguer les signaux du méthylène lié à l'yttrium et du THF [(B) figure 13].

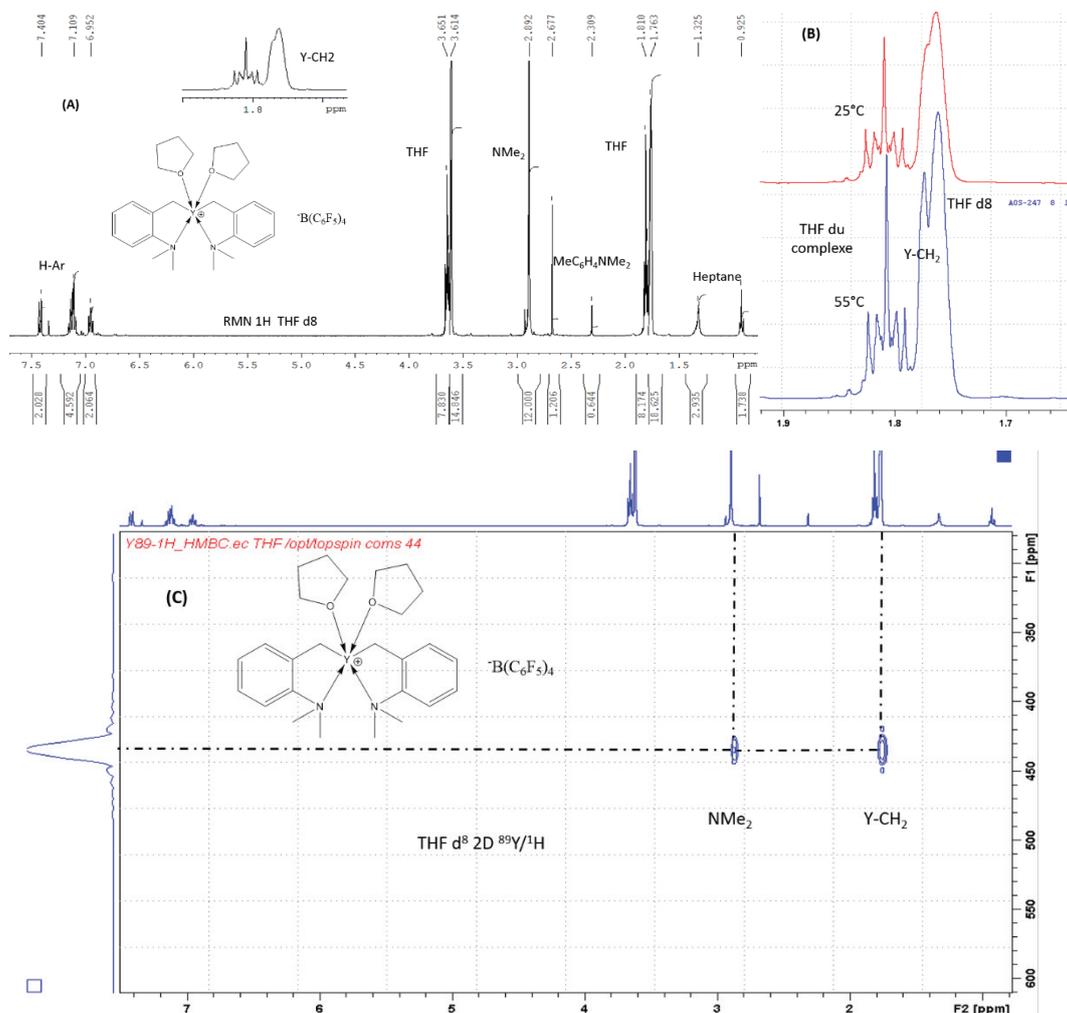


Figure 13 : RMN ^1H du complexe cationique **2c** (A) : à 298K, (B) : RMN ^1H du complexe cationique **2c** à 298K et 328K dans la zone 1,7-1,9 ppm (C) RMN HMBC ^1H / ^{89}Y de **2c** dans le THF à 298K

La RMN ^{13}C nous confirme la formation du complexe **2c** avec un couplage C-Y à 25 Hz pour le carbone lié à l'yttrium $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3$. Cette constante de couplage $^1J_{\text{Y-C}}$ augmente du complexe neutre homoleptique, **1c**, au complexe cationique, **2c** (21 Hz complexe neutre à 25 Hz). Les déplacements chimiques du bore et du fluor sont les mêmes que pour le complexe **2b**.

L'analyse élémentaire du complexe est en accord avec la structure du complexe cationique **2c** (tableau 3). De plus, cette analyse permet de confirmer la présence de deux THF dans la sphère de coordination de l'yttrium.

Tableau 3 : Analyse élémentaire du composé **2c** (les ratio sont donnés en mole)

Composé	% C	% H	% N	% Y	C/Y	H/Y	N/Y
$[Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_2(THF)_2][B(C_6F_5)_4]$	50,87	3,42	2,37	7,53	50,1	40,42	2,0
Composé analysé 2c	50,61	3,44	2,36	7,9	47,5	38,75	1,90

III 4 Analyse des effets de structure et de solvant sur le déplacement chimique de l'yttrium

Grâce à une large fenêtre spectrale, les complexes d'yttrium ont des déplacements chimiques très caractéristiques. Cela fait de la RMN de l'yttrium une mesure très fiable et très utile en cas de présence de différents complexes dans le milieu. Le tableau 4 résume l'ensemble des déplacements chimiques de l'yttrium observés pour les composés **1a-c** et **2a-c**.

Quand on regarde l'ensemble des complexes **1a-c** dans le C_6D_6 , on remarque une grande dispersion de déplacements chimiques (de 389 à 1109 ppm)(entrées 1-3). De plus, on remarque que cationiser ces complexes entraînent un décalage du déplacement chimique de l'yttrium vers les haut champs (entrée 4 vs 5, 6 vs 7) sauf pour les complexes benzyle (**1c-2c** entrée 8-9) où le déplacement chimique augmente.

Tableau 4 : Déplacements chimiques en RMN Y^{89} à 298 K des différents complexes d'yttrium neutres et cationiques

Entrée	Complexes	Solvant	Déplacement
1	1a	C_6D_6	1109,6 ppm
2	1b	C_6D_6	480,7 ppm
3	1c	C_6D_6	389,1 ppm
4	1a	THF d^8	879,8 ppm
5	2a	THF d^8	664,5 ppm
6	1b	THF d^8	302,8 ppm
7	2b	THF d^8	263,6 ppm
8	1c	THF d^8	408,5 ppm
9	2c	THF d^8	440,4 ppm

IV Polymérisations

IV. 1 Polymérisations de l'isoprène

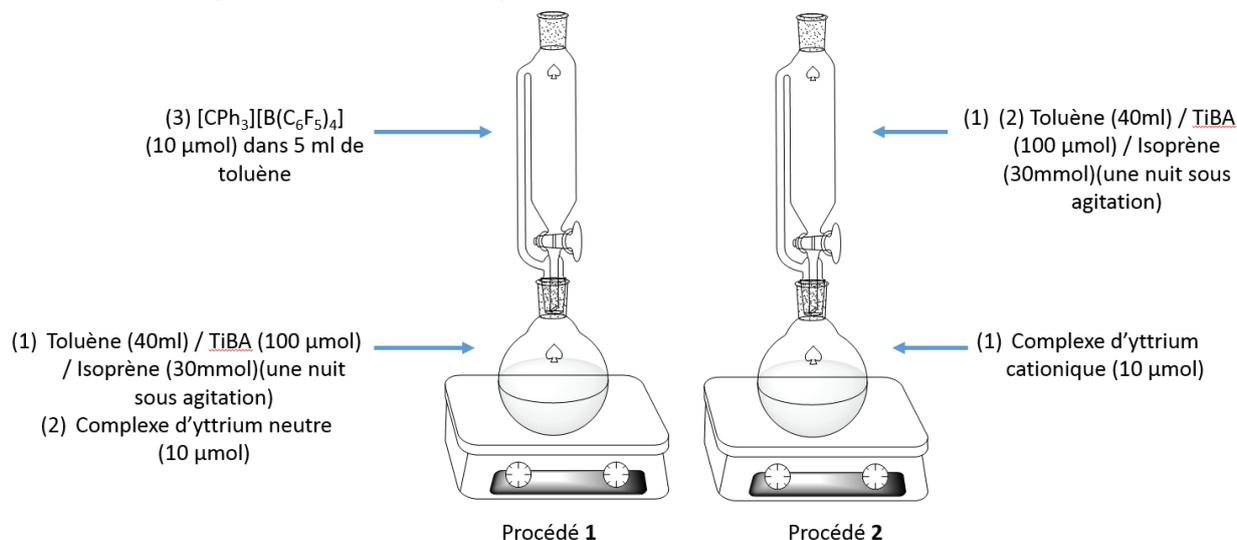


Figure 14 : Protocoles utilisés en polymérisation d'isoprène pour les complexes neutres et les complexes cationiques respectivement

La polymérisation de l'isoprène s'effectue dans le toluène à 30°C sous agitation magnétique pendant une heure sous atmosphère inerte. La solution toluène TiBA et isoprène est préparée 18h avant le début de la réaction pour éliminer les traces d'eau présent dans le solvant et le substrat. Le montage expérimental s'effectue en boîte à gant. L'ordre d'ajout et les quantités des réactifs sont décrits en figure 14. Les complexes cationiques ne polymérisent pas l'isoprène en l'absence de TiBA. L'alkylaluminium permettrait la décooordination du THF et la libération du site de coordination du monomère.

Tableau 5 : Polymérisation de l'isoprène à partir des complexes **1a-c**^a et **2b-c**^b

Entrée	Complexes	Temps (min)	Conversion	^c M_n (Đ)	Efficacité ^e	^d 3,4/cis-1,4/trans-1,4
1	1a	60	90%	122 300 (1,86)	112	27/66/7
2	1b	60	95%	160 000 (2,31)	86	25/71/4
3	1c	60	88%	79 000 (1,7)	220	25/70/5
4	2a	60	92%	477 000 (1,57)	38	25/71/4
5	2b	60	100%	193 000 (1,63)	103	27/68/5
6	2c	60	100%	173 000 (1,64)	116	26/69/5
7	2c	2	6%	48 000 (2,35)	20	
8	2c	5	29%	106 000 (1,82)	56	27/72/1
9	2c	10	82%	132 000 (1,94)	125	27/71/2
10	2c	30	97%	172 000 (1,95)	114	27/70/3

Conditions : ^a 40 mL toluène, 30 °C, complexe = 10 μmol Al/Y = 10 et $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Y} = 1$. Isoprène/Y = 3000. ^b 40 mL toluène, 30 °C, complexe = 10 μmol , TiBA/Y = 10, isoprène/Y = 3000 ^c Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique ^d

Déterminé par RMN ¹H et ¹³C du polyisoprène. ^e Efficacité = $\frac{\text{masse polyisoprène}}{\text{nombre de mol de complexe d'yttrium}} \times 100$

exemple : si l'efficacité est de 100% alors on forme une chaîne de polymère par yttrium

L'ensemble des différents tests de polymérisation de l'isoprène a été répertorié dans le tableau 5. Nous avons d'abord testé le procédé **1** avec les complexes neutres homoleptiques, **1a-c**, (entrées 1-3). Ces complexes en présence d'un équivalent de l'activateur $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et du TiBA (TiBA/Y = 10) présentent des conversions de 88 % à 95 %. De même, la microstructure des polymères obtenus est très similaire pour les différents complexes neutres (66-71% d'unité 1,4-*cis*). Ce résultat montre que la nature du ligand alkyle lié à l'yttrium n'a peu d'effet sur l'activité ou la stéréosélectivité en polymérisation de l'isoprène.

L'efficacité permet d'évaluer le nombre de chaînes en croissance par yttrium. En considérant qu'il n'y aient pas de réaction de transfert, une efficacité de 100 % indique que tout l'yttrium est actif et qu'une chaîne est formée par métal. Dans le cas de **1a** et **1b**, une efficacité proche de 100 % est obtenue, ce qui indique la croissance d'une chaîne par métal. Dans le cas de **1c**, il est étonnant d'observer une efficacité de 200 %. Ceci peut être attribué à la croissance de deux chaînes par yttrium ou à du transfert de chaînes à l'aluminium.

Le complexe cationique **2c** activé par le TiBA conduit à une efficacité proche de 100 %, ce qui pourrait infirmer le transfert à l'aluminium. Dans le cas des complexes cationiques **2b** et **2c**, on observe une efficacité de 100 % alors que le complexe **2a** montre une efficacité de 38 % conduisant à l'obtention de hautes masses molaires. La faible efficacité pour **2a** est sans doute liée à la quantité de THF complexé sur le précatalyseur qui conduirait à un amorçage peu efficace de la polymérisation.

Pour toutes les polymérisations, la distribution des masses molaires est relativement large avec une dispersité comprise entre 1,6 et 2,3. Il est possible qu'un amorçage lent de la polymérisation soit responsable de ce comportement. Afin d'étudier plus en avant le mécanisme de polymérisation, nous avons étudié l'évolution de la conversion et des masses molaires au cours du temps pour le composé **2c**.

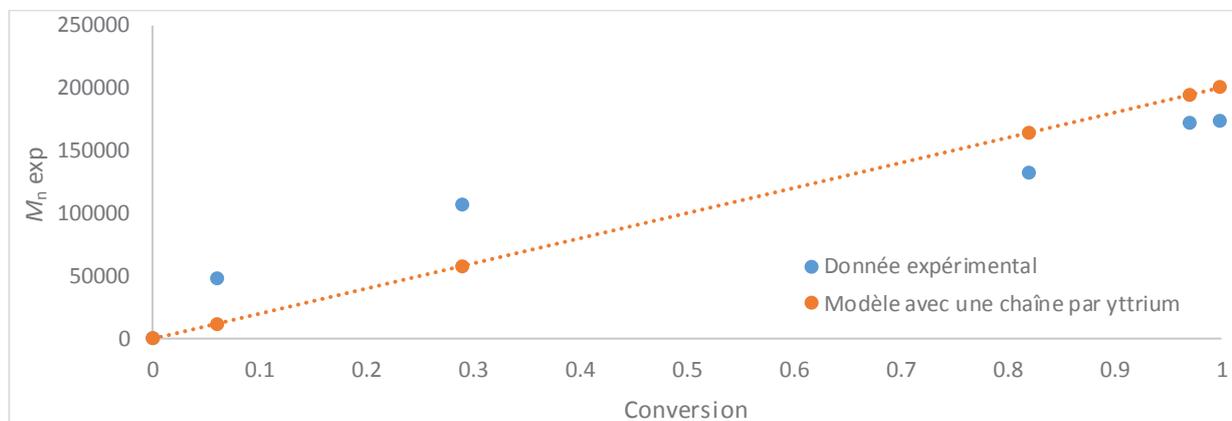


Figure 15. Courbe de masse molaire vs conversion pour IP polymérisation catalysée par **2c**/TiBA (Al/Y=10) à différents temps 2, 5, 10, 30 et 60 min

Des tests de polymérisation à des temps de réactions différents ont été effectués avec le catalyseur **2c**/TiBA (Al/Y=10) (entrée 7-10). Une augmentation de la masse molaire en fonction de la conversion a été observée (figure 15). Ce résultat est en accord avec un caractère vivant de la polymérisation de l'isoprène (pas de transfert ni de terminaison). Cependant, la dispersité est élevée et les masses molaires sont supérieures à la masse molaire théorique en début de polymérisation (figure 15). Pour une conversion plus élevée, on constate que la masse molaire se rapproche du modèle à une chaîne par yttrium. De plus, le nombre de chaîne par yttrium se stabilise vers 1. Par rapport à ces observations, nous pensons que l'amorçage de la polymérisation est lent mais que la

propagation est rapide. Cela expliquerait pourquoi on passe de 20% à 116% d'efficacité au cours du temps.

$$-\frac{d[\text{monomère}]}{dt} = k_p \times [\text{monomère}]^\alpha \times [Y^+]$$

$$-\frac{d[\text{monomère}]}{[\text{monomère}]^\alpha} = k_p \times [Y^+] \times dt$$

$$\text{Si } \alpha=1 \quad \ln \frac{[\text{monomère}]}{[\text{monomère initial}]} = -k_p \times [Y^+] \times t$$

$$\ln \frac{[\text{monomère initial}] \times (1-\text{conversion})}{[\text{monomère initial}]} = -k_p \times [Y^+] \times t$$

$$\ln \frac{1}{1-\text{conversion}} = k_p \times [Y^+] \times t$$

Equation 3 : Démonstration permettant de remonter à l'équation linéaire d'ordre 1 lorsque l'ordre de la réaction est de un ($\alpha=1$)

Afin de déterminer l'ordre de la réaction, nous avons tracé l'évolution de $\ln(1/(1-x))$ en fonction du temps (x : conversion). L'augmentation linéaire après 10 minutes de réaction est en accord avec un ordre 1. En début de réaction, le nombre d'espèces actives augmente, expliquant une conversion plus faible (équation 3). Nous pensons donc que la structure de l'espèce active est similaire entre les différents complexes utilisés, car le polymère formé est composé majoritairement d'unités 1,4 cis. Cependant, l'amorçage varie énormément en fonction du groupement alkyle, benzyle ou allyle. De même, le procédé de polymérisation utilisé peut avoir une grande influence sur l'efficacité.

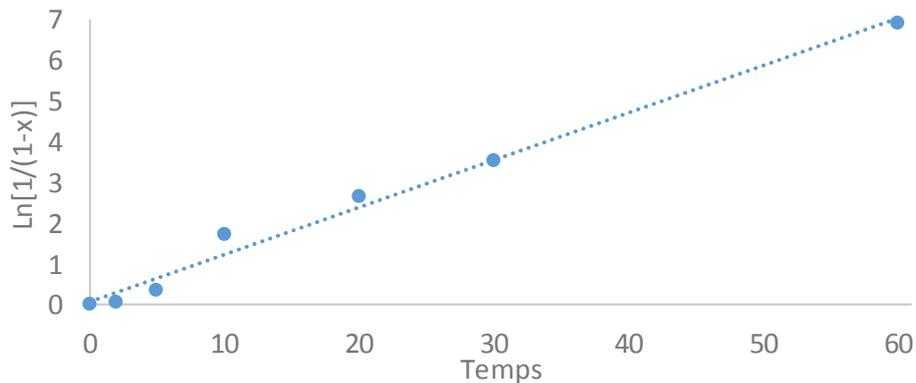


Figure 16. Courbe de $\ln(1/(1-x))$ vs temps (x est la conversion), pour la polymérisation de l'isoprène catalysée par **2c**/TiBA (Al/Y=10)

IV.2 Polymérisations de l'éthylène

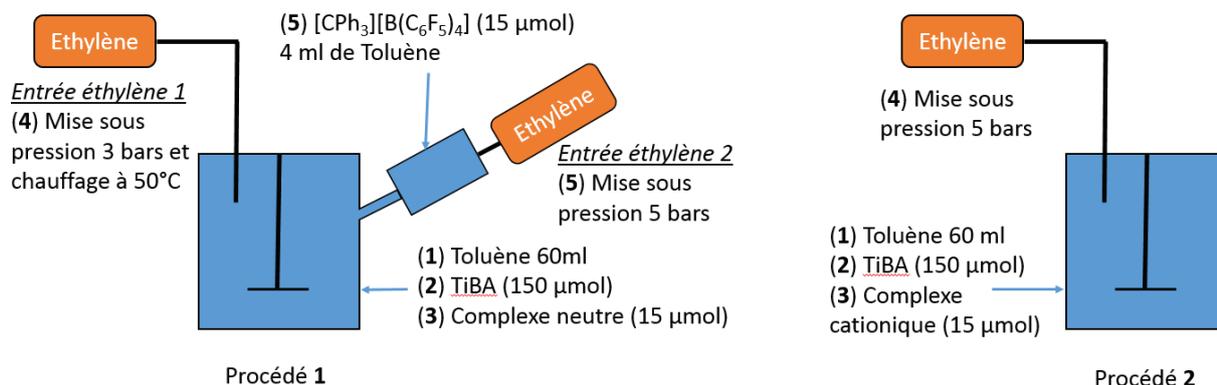


Figure 17 : Différents protocoles testés en polymérisation d'éthylène

Les complexes cationiques **1a**, **1c** et **2a-c** ont été testés en polymérisation d'éthylène (tableau 6). Sans TiBA, ils sont inactifs. Nous avons d'abord testé la méthode de formation *in situ* du complexe cationique dans le mélange réactionnel sous pression d'éthylène (entrée 1-2). Les complexes **1a** et **1c** activés avec $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ ne présentent aucune activité (entrée 1-2). Cela n'est pas surprenant, car des complexes similaires $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ et $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ sont inactifs en polymérisation d'éthylène en présence d'un équivalent de $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$, et de plusieurs équivalents de TiBA.^{39,43} Dans le cas de $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$, Okuda et al. ont augmenté le nombre d'équivalents d'activateurs borates (5 équivalents) pour rendre le système actif. D'après les auteurs, l'espèce active générée *in situ* est un complexe bi-cationique. Dans le cas de $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$, Mountford et al. ont ajouté un ligand 1,4,7-trithiacyclononane pour former le complexe **A** (schéma 15). Ce complexe est, quant à lui, très actif en polymérisation de l'éthylène après activation par $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ ($110 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$). D'après les auteurs, le ligand 1,4,7-trithiacyclononane permet de stabiliser le complexe cationique.

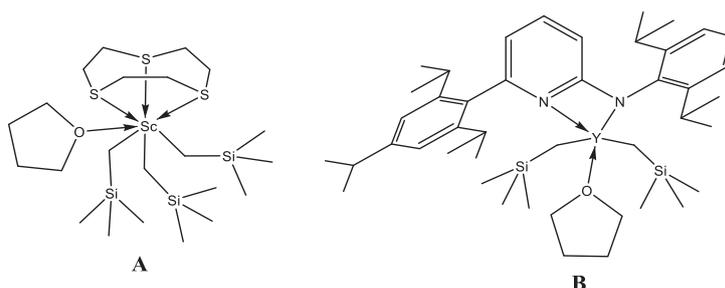


Schéma 15 : Complexes de terres rares utilisés en polymérisation d'éthylène

Tableau 6 : Polymérisation de l'éthylène en présence des complexes **2b-c**^a (les ratios sont donnés en mole)

Entrée	Complexe	Masse produite	Activité (kgPE molY ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	Đ ^b	M _n (g mol ⁻¹)
1	1a ^c	0 g			
2	1c ^c	0 g			
3	2a	0,50 g	13,3	10,8 ^d	5 000
4	2b	0,23 g	6,2	13,4 ^d	5 300
5	2c	0,96 g	25,6	11,8 ^d	4 900

Conditions : ^a 60 mL toluène, 50 °C, complexe = 15 μmol, Al/Y = 10 p = 5 bars t = 30 min. ^b Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique ^c ajout de 4mL d'une solution contenant [CPh₃][B(C₆F₅)₄] sur la solution contenant Al et Y à 50°C sous pression d'éthylène ^d distribution bimodale

Comme dans le cas de l'isoprène, nous avons testé les complexes cationiques **2a-c** en polymérisation de l'éthylène. Parmi ces complexes (entrée 3-5), le complexe **2c** est le plus actif avec une activité de 25,6 kgPE molY⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹. Le fait que le complexe **2a** soit actif est surprenant alors que le complexe **1a**, en présence d'activateur, ne l'est pas. Plusieurs possibilités s'offrent à nous :

- le complexe **1a**, en présence d'activateur, forme le complexe [Y(CH₂SiMe₂Ph)₂(THF)₂][B(C₆F₅)₄] dans le toluène mais celui-ci n'est pas stable et se décompose
- le complexe **1a**, en présence de TiBA, forme une espèce bimétallique qui, mise en contact de [CPh₃][B(C₆F₅)₄], donne une espèce inactive en polymérisation

Cela montre une fois de plus l'avantage de notre démarche, à savoir la synthèse et l'utilisation des espèces cationiques isolées en polymérisation. En effet, en utilisant directement les complexes cationiques, on peut être certain de l'espèce active tout en réalisant une relation structure activité par modification de la sphère de coordination de l'yttrium par différents ligands spectateurs. Ces derniers peuvent avoir une influence considérable sur l'activité et sélectivité en polymérisation des oléfines et des diènes-1,3.

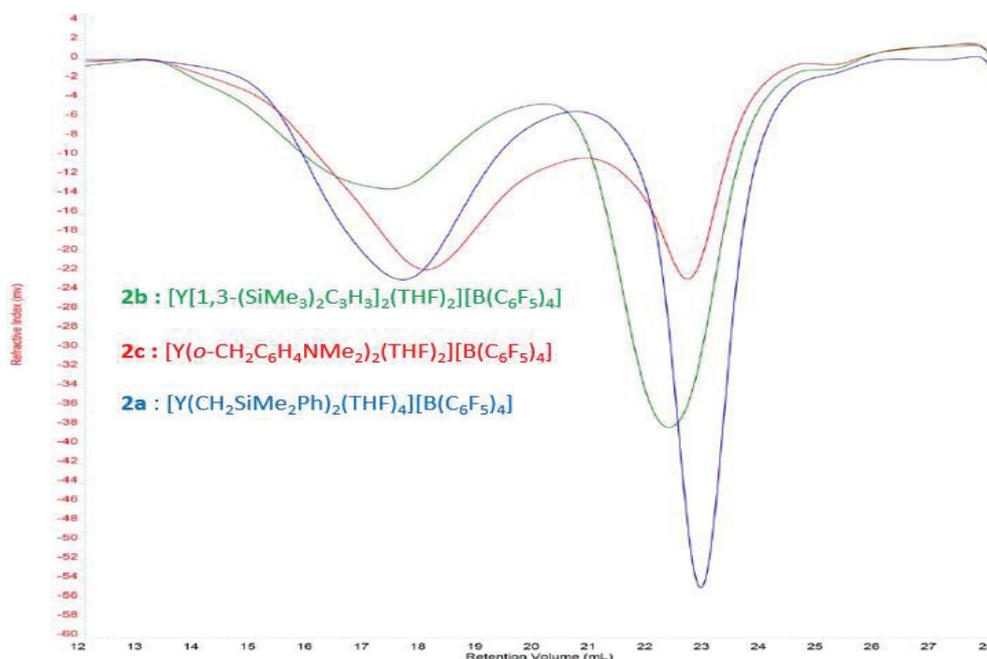


Figure 18 : SEC haute température des polyéthylènes obtenus à partir de **2a-c** (entrée 3-5)

Comme le montre la figure 18, on observe une distribution bimodale des masses molaires quel que soit le cation utilisé, **2a-c**. C'est un phénomène très peu observé dans la littérature. Pour expliquer cette distribution bimodale, nous nous sommes intéressés aux travaux de Kempe et al.^{41,44} Avec le complexe **B** décrit en schéma 15, il a montré qu'une réaction de transfert de chaînes entre le complexe d'yttrium et l'alkylaluminium peut avoir lieu au cours de la réaction de polymérisation. Cette réaction de transfert de chaîne entre l'yttrium et l'aluminium est même réversible. En augmentant le nombre d'équivalents d'alkylaluminium, il fait baisser les masses molaires. De plus, Kempe et al. ont observé, par RMN ¹H du polymère que le groupement alkyle porté par l'aluminium se trouve en bout de chaînes et que le signal augmente quand on augmente le nombre d'équivalents d'alkylaluminium figure 19.

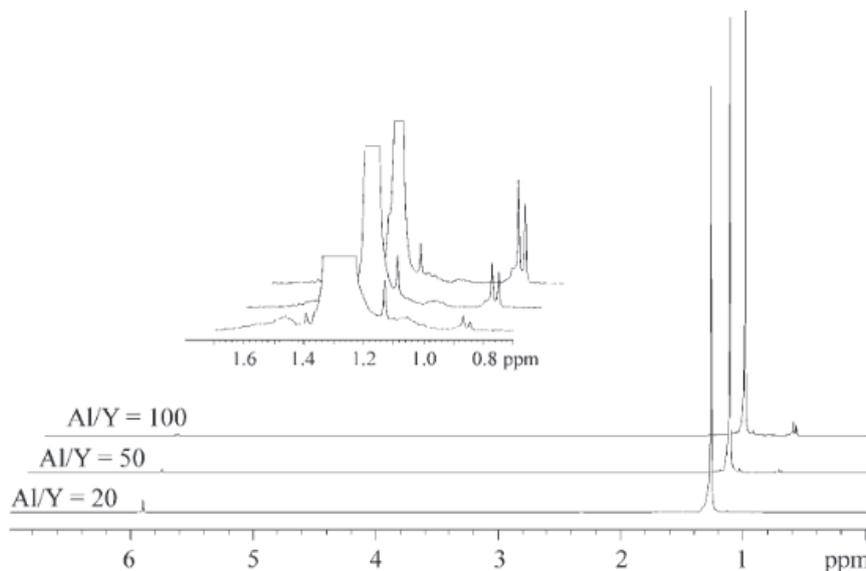
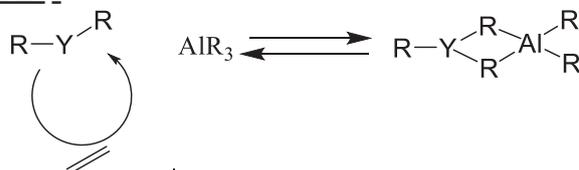


Figure 19 : RMN ¹H (C₂D₂Cl₄, 120°C) du polyéthylène produit par **B**/TiBAO/[R₂N(CH₃)H][B(C₆F₅)₄] (R = C₁₆H₃₁ – C₁₈H₃₅) (Y/B = 1,1)

Nous pensons que cette bimodalité pour la distribution des masses molaires est due à un échange de chaînes entre l'yttrium et l'aluminium (Schéma 16). La précipitation des chaînes de PE (fraction de faible masse molaire) liées à l'aluminium implique une perte de contrôle, car il n'y a plus d'agent de transfert. On forme alors une seconde fraction de plus haute masse molaire.

Avant précipitation :



AlR₃ précipitation = faible masse molaire

Après précipitation :

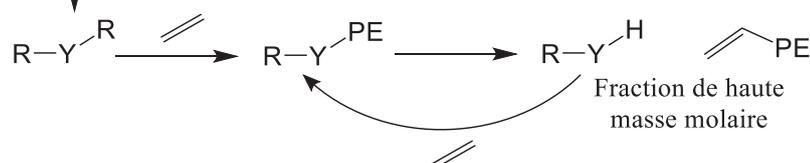


Schéma 16 : Mécanisme de formation des hautes et faibles masses molaires

V Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé et caractérisé les complexes homoleptiques d'yttrium **1a-c** et **2a-c**. Les complexes **1a-c** et **2a-c** ont été caractérisés pour la première fois par RMN ^{89}Y . L'INEPT de l'yttrium a été développée, cette technique permet d'obtenir un signal en RMN ^{89}Y en très peu de temps (30 min vs 48h). Cette technique nous a permis d'avoir une meilleure résolution du signal. Nous avons également développé l'INEPT ^{89}Y couplé proton. Cette technique nous permet de voir la multiplicité du signal de l'yttrium et donc d'avoir des informations sur l'environnement du métal.

Une dernière technique d'analyse, 2D (HMBC) $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$, a été développée. Cette technique est complémentaire de l'INEPT. En effet, elle permet en très peu de temps (15min) de déterminer quels protons sont couplés avec l'yttrium.

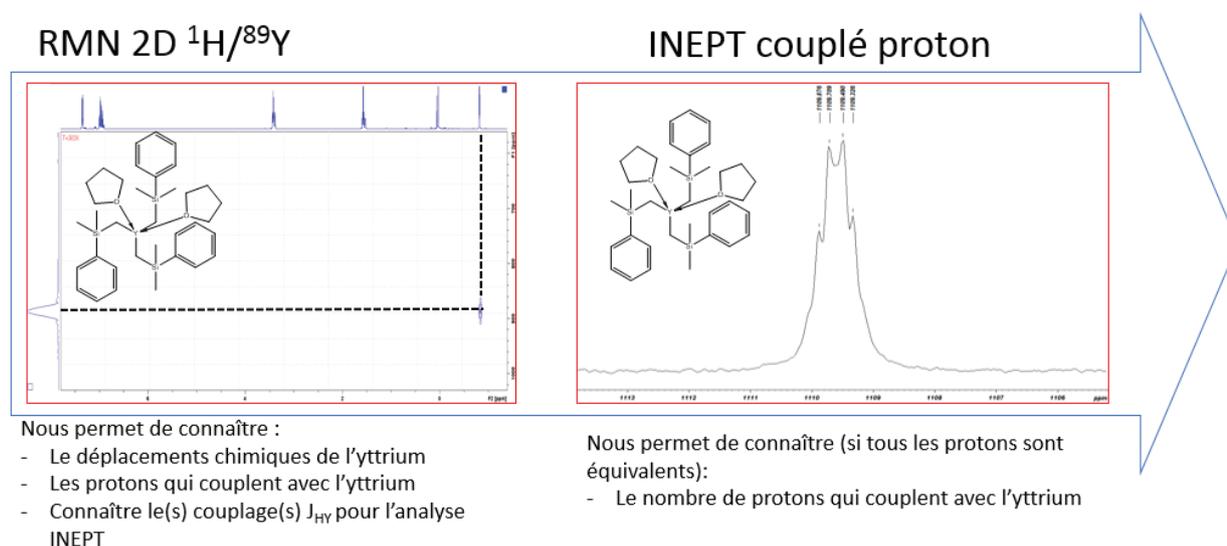


Schéma 17 Avantages des techniques de caractérisations RMN ^{89}Y

Les complexes **1a-c** et **2a-c** ont été testés pour la polymérisation de l'isoprène. La conversion (90-100%) et la microstructure (66-71% d'unité polysioprène 1,4 cis) entre les complexes **a-c** changent peu. De même, les procédés **1** et **2** permettent d'obtenir une conversion et une microstructure similaire. Un test cinétique avec le complexe **2c** nous a permis d'en apprendre plus sur le mécanisme de polymérisation. L'amorçage de la polymérisation est plus lent que l'étape de propagation et la polymérisation a un caractère vivant comme le montre l'évolution continue des masses molaires avec la conversion.

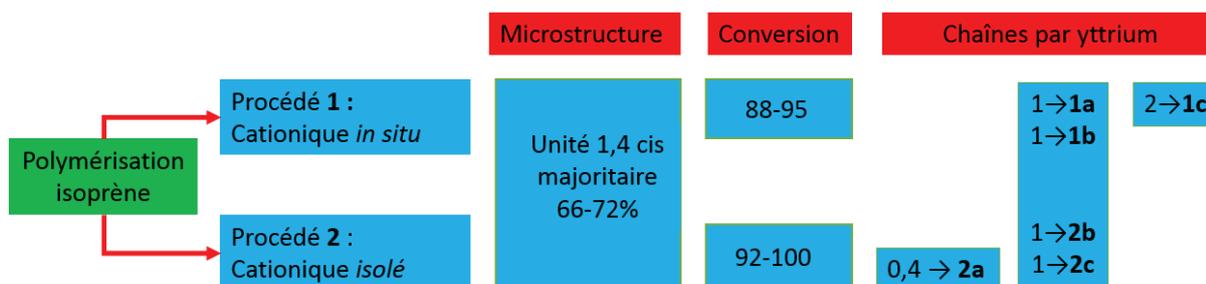


Schéma 18 : Résumé des effets de procédé pour la polymérisation de l'isoprène

Des tests en polymérisation d'éthylène ont été aussi effectués. On remarque, cette fois-ci, une importante différence entre les deux procédés. En effet, dans le toluène en présence de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et de **1a-c**, on ne parvient pas à former une espèce active en polymérisation de l'éthylène. En revanche, les complexes cationiques **2a-c** sont en présence TiBA, actifs en polymérisation de l'éthylène. On remarque une distribution bimodale quel que soit le complexe utilisé ce qui est peu commun.

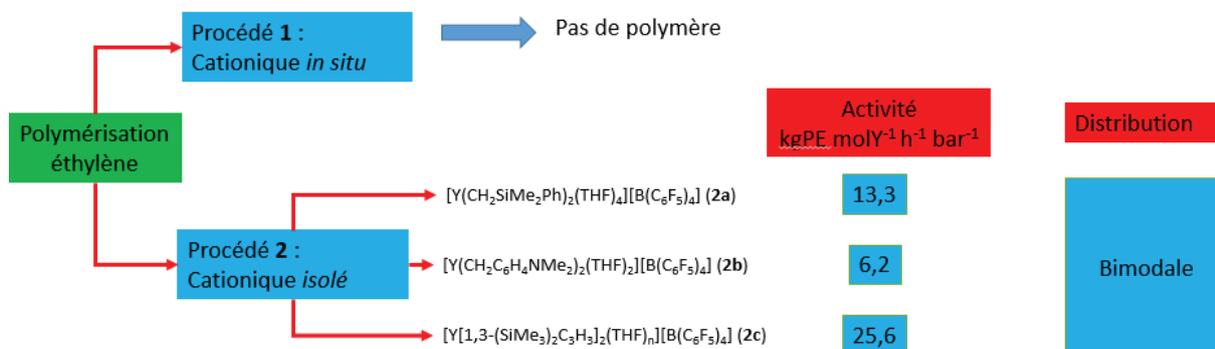


Schéma 19 : Résumé des effets procédés et de groupements alkyles pour la polymérisation de l'éthylène

En effet, comme on l'a vu dans le premier chapitre, on retrouve de nombreux exemples de complexes actifs en polymérisation d'éthylène et/ou d'isoprène qui possèdent un ligand de type LⁿX. Parmi ces types de ligands, les ligands phénoxy-imine sont utilisés pour la préparation de catalyseur du groupe 4 ou du nickel actif pour la polymérisation et l'oligomérisation de l'éthylène.^{45,46} Cependant, très peu de complexes mono-(phénoxy-imine) d'yttrium ont été isolés. De plus, aucun de ces complexes n'a été testé en polymérisation d'éthylène ou d'isoprène. Il serait donc intéressant d'isoler un complexe mono-(phénoxy-imine) d'yttrium cationique et de le tester en polymérisation d'alpha-oléfines et de diènes conjugués.

A partir de ces travaux de références, nous allons pouvoir étudier l'effet d'un ligand permanent sur l'yttrium.

VI Partie expérimentale

a) Procédure générale

Toutes les synthèses de complexes organométalliques ont été réalisées sous atmosphère inerte en utilisant des tubes de Schlenk ou dans une boîte à gants. Le THF et le THF d⁸ sont purifiés par distillation du solvant stocké sur sodium/benzophénone puis dégazé. L'hexane, le pentane et le toluène (et le C₆D₆) ont été purifiés par distillation du solvant stocké sur NaK puis dégazés. [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄], [CPh₃][B(C₆F₅)₄] et YCl₃ (Strem) ont été utilisés sans purification. ClCH₂SiMe₂Ph, Li (particules de 4-10 mesh, 0,5% sodium), N,N-*o*-diméthyl-*o*-toluidine, *n*Bu-Li, chlorotriméthylsilane, dichloropropène (Aldrich) ont été utilisés sans autre purification. L'isoprène (Aldrich) est séché sur CaH₂ pendant 48 heures puis distillé avant d'être utilisé.

b) Synthèses des complexes neutres 1a-b

Protocole de synthèse de YCl₃(THF)_{3,5}

3g (15 mmol) d'YCl₃ sont mis en suspension dans 500 mL de THF. On met la solution à reflux pendant 7 jours sous agitation. On évapore le THF et on analyse la poudre blanche.

Analyse élémentaire—found (%): C 35,19, H 5,93, Y 19,6. Calcd for YCl₃(THF)_{3,5}: C 35,57, H 6,31, Y 19,86

Synthèse du complexe Y(CH₂SiMe₂Ph)₃(THF)₂ 1a

Protocole de synthèse de LiCH₂SiMe₂Ph

6,95 g (45 mmol) de ClCH₂SiMe₂Ph sont ajoutés dans un tube de Schlenk et solubilisés dans 50 mL de toluène. 852,71 mg de Li (particules de 4-10 mesh, 0,5% sodium) sont ajoutés dans la solution. La réaction se fait dans la boîte à gants à 75 °C pendant 4 jours. La filtration se fait dans la boîte à gants sur célite. On lave au toluène pour récupérer le produit resté dans la célite. Le mélange est orange et on évapore le solvant. On ajoute ensuite environ 10 mL de pentane. On passe la solution aux ultrasons et on refroidit la solution à -78 °C puis on filtre à la canule filtrante. Le solide est séché sous vide. On obtient 4,2 g (24 mmol) de poudre blanche (53,3% de rendement).

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298K) : 7,51 ppm (d, 2H, J¹ = 7 Hz, Ar-H), 7,24 ppm (m, 3H, Ar-H), 0,25 ppm (s, 6H, Si-Me), -2,41 ppm (s, 2H, Li-CH₂)

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆, 298K) : 142,9 ppm (C-Si), 133,4 ppm (Ar-H), 129,8 ppm (Ar-H), 129,5 ppm (Ar-H), 2,3 ppm (Me-Si), -9,1 ppm (CH₂-Li).

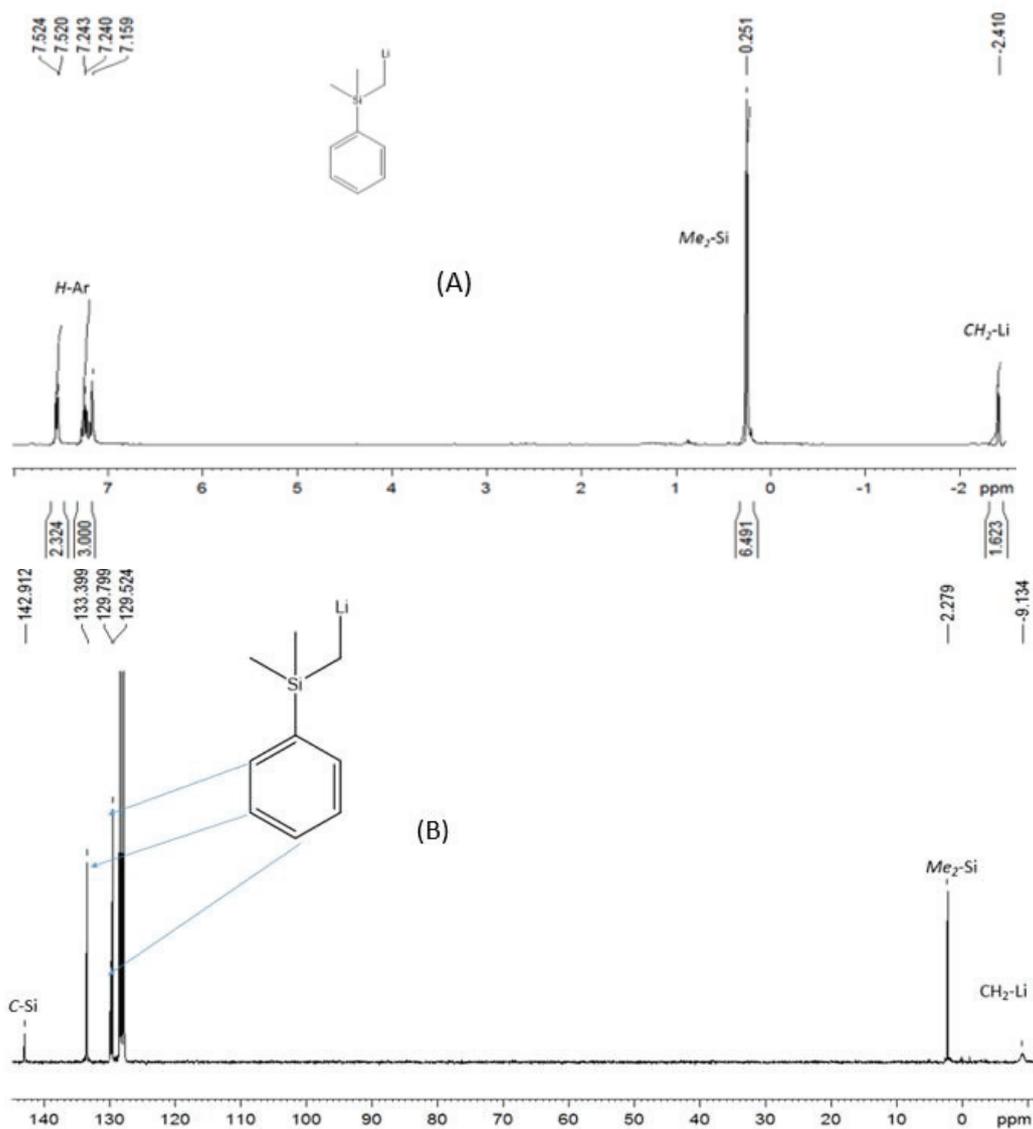


Figure 20 : Spectre RMN ^1H (A) et ^{13}C (B) de $\text{Li-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Ph}$ dans le C_6D_6

Synthèse du précurseur $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$

$\text{YCl}_3(\text{THF})_{3,5}$ (2,58 g, 5,76 mmol) est mis en suspension avec 52 mL de toluène. Une solution (52 mL de toluène) contenant le ((diméthyl(phényl)silyl)méthyl)lithium (2,70 g, 17,28 mmol) est ajoutée à 0 °C au goutte à goutte sur $\text{YCl}_3(\text{THF})_3$. Le mélange est agité pendant 6h à 0 °C. Le solvant est évaporé puis 200 mL d'hexane sont ajoutés. On filtre la solution sur célite. On évapore pour garder 10 mL de solution. On laisse la solution 2 jours au frigo à -30 °C. On retire le surnageant, pour obtenir un solide beige (2,1 g 30,8 mmol). On a une conversion de 55%.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298K) : 7,65 ppm (dd, 6H, $J^1 = 8$ Hz, $J^3 = 1,5$ Hz, *o*-Ph), 7,4 ppm (td, 6H, $J^1 = 7,5$ Hz, $J^3 = 1,1$ Hz, *m*-Ph), 7,06 ppm (m, 3H, *p*-Ph), 3,47 ppm (s, 8H, THF), 0,96 ppm (s, 8H, THF), 0,74 et 0,4 ppm (hexane trace), 0,33 ppm (s, 18H, Si-Me₂), -0,64 ppm (d, 6H, $J_{\text{YH}} = 3$ Hz, Y-CH₂)

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K) : 146 ppm (C Ar), 133,8 ppm (C-H Ar), 127,7 ppm (C-H Ar), 76,6 ppm (THF), 31,7 ppm (d, $J = 36$ Hz, Y-CH₂), 24,8 ppm (THF), 30,7 ppm (s, Si-Me₂).

^{89}Y RMN (19,6 MHz, C_6D_6 , 298K) : 1109,6 ppm

^{89}Y RMN (19,6 MHz, THF d⁸, 298K) : 880,0 ppm

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène

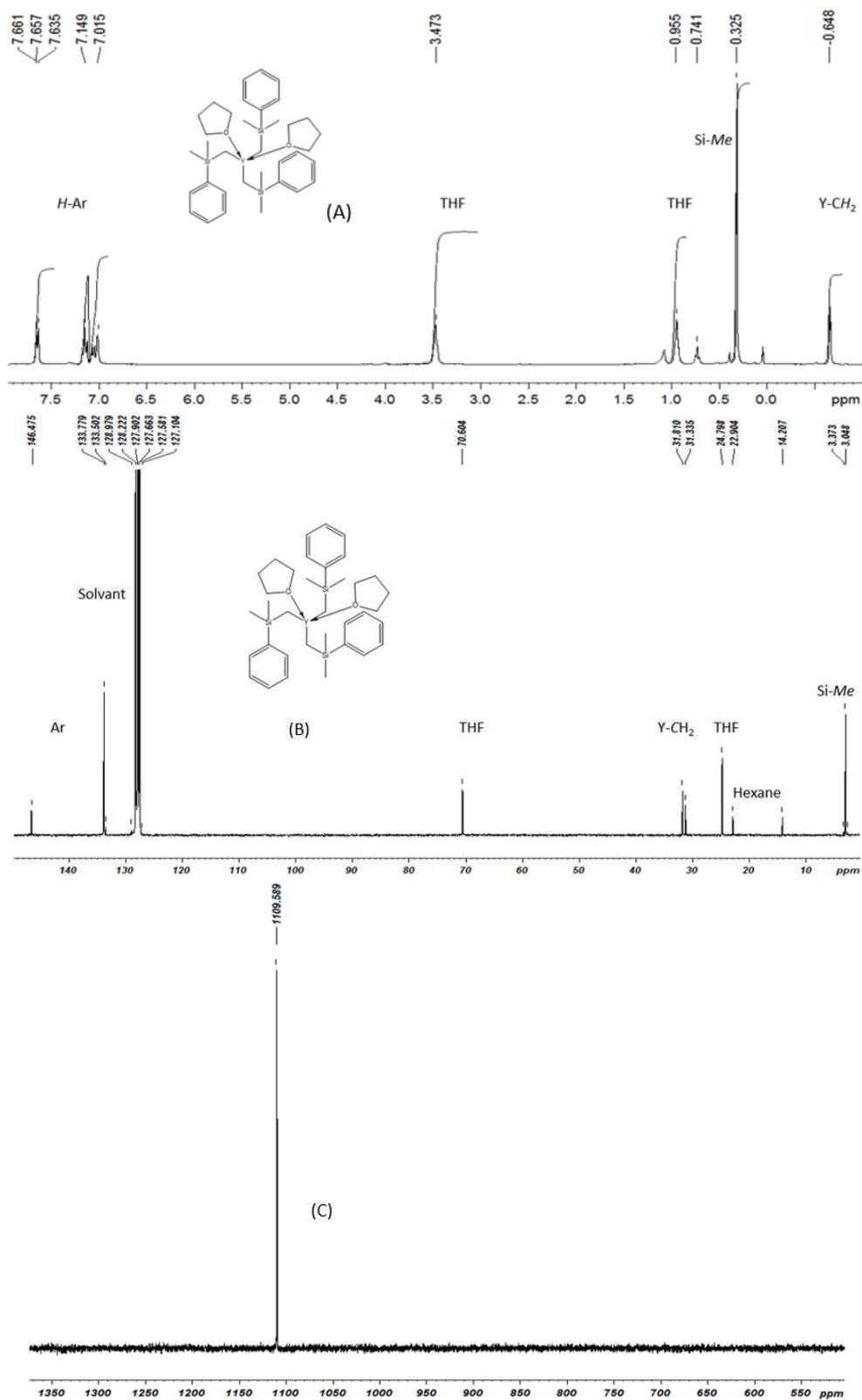


Figure 21 : Spectre RMN¹H, ¹³C, ⁸⁹Y (INEPT) du précurseur $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ dans C_6D_6

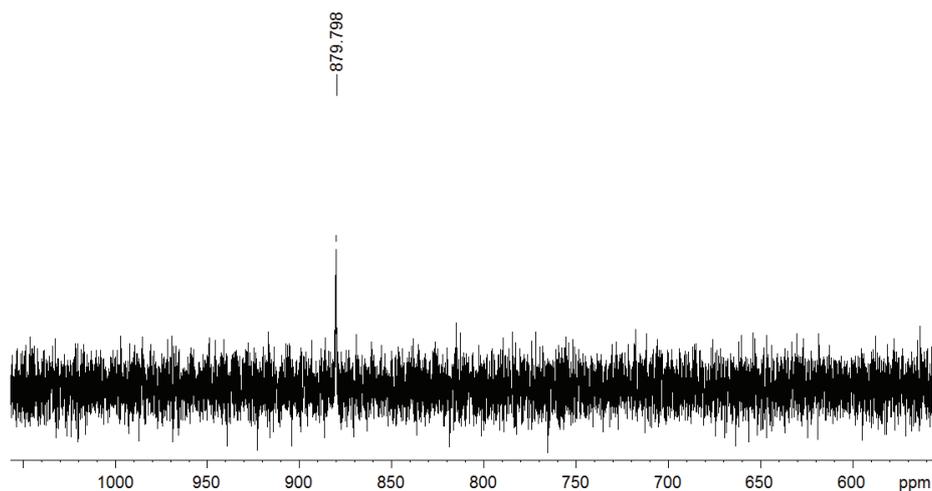


Figure 22 : INEPT ^{89}Y du complexe $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_n$ dans le THF-d^8

Synthèse de $\text{Y}[1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3]_3$ 1b

Protocole de synthèse de $1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3$

49 g (0,45 mol) de chlorotriméthylsilane et 23 g (0,95 mol) de magnésium sont mis en suspension dans 100 mL de THF. La solution est chauffée à 60 °C. 50 g de dichloropropène (0,45 mol) et 49 g de chlorotriméthylsilane (0,45 mol) sont mis en solution dans 200 mL de THF. Cette solution est ajoutée lentement (8h) à la première solution (qui est sous faible reflux). La solution est ensuite agitée 2h à reflux. Après refroidissement de la solution, 500 mL d'hexane sont ajoutés. La solution est filtrée et ensuite la phase organique est lavée avec de l'eau puis 10% de NaOH puis avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé. L'huile obtenue est distillée à 68°C (à pression atmosphérique). On obtient 42 g d'un liquide blanc (0,22 mol) soit un rendement de 50%.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298K) : 6,11 ppm (dt, 1H, $J = 8$ Hz et 18 Hz, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$), 5,51 ppm (dt, 1H, $J = 18$ Hz et 1,3 Hz, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$), 1,59 (dd, 2H, $J = 18$ Hz et 1,3 Hz, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$), 0,11 ppm (s, 9H, Si- Me_3), -0,03 ppm (s, 9H)

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K) : 144,0 ppm ($\text{Me}_3\text{SiCH}-\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$), 128,4 ppm ($\text{Me}_3\text{SiCH}-\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$), 28,5 ppm ($\text{Me}_3\text{SiCH}-\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$), -0,8 ppm ($\text{Me}_3\text{SiCH}-\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$), -1,9 ppm ($\text{Me}_3\text{SiCH}-\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$)

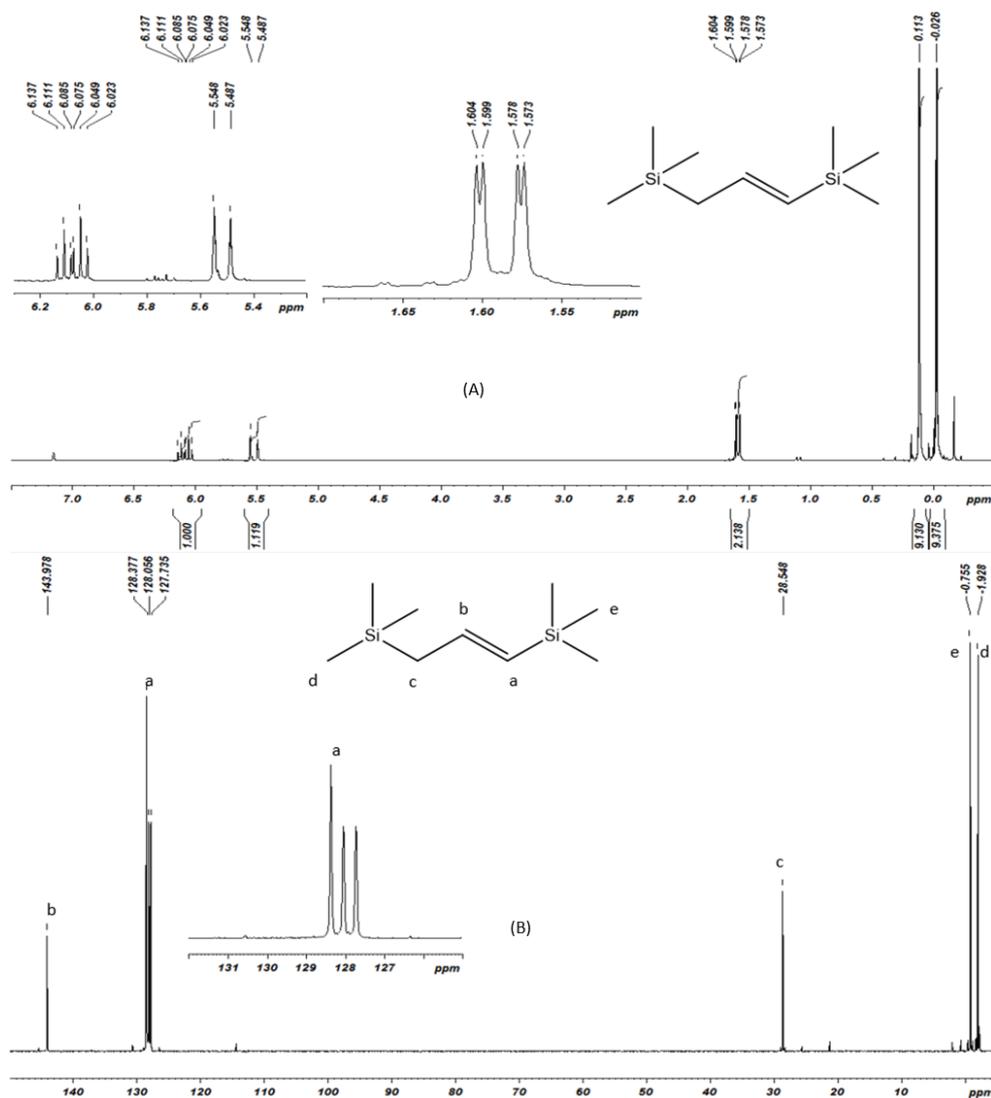


Figure 23 : Spectre RMN¹H (A) et ¹³C (B) de précurseur 1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃ dans C₆D₆

Protocole de synthèse de K{1,3-C₃H₃(SiMe₃)₂}

1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃ (14,1 g, 76 mmol) sont dissous dans 30 mL d'éther diéthylique. On ajoute 48 mL (76 mmol, 1,6M) de ⁿBuLi à -78 °C. On laisse agiter la solution pendant 16 h. On ajoute 8,5 g (76 mmol) KO^tBu en plusieurs fois (sur une période de 30 minutes). On laisse agiter pendant une heure et on évapore le solvant (puis on tire sous vide en rampe COMS). Dans la boîte à gants, on fait précipiter le produit dans de l'hexane (purifié sur NaK) 80 mL. On filtre sur fritté puis on lave le solide avec 3X80 mL d'hexane (purifié sur NaK). Le solide est séché sur rampe COMS. La solution qui a servi au lavage est évaporée de moitié. La suspension obtenue est filtrée et le solide est séché sur rampe COMS. On regroupe les solides. On obtient un solide beige 14,1 g (63 mmol) soit un rendement 83%. RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298K) : 6,66 ppm (t, 1H, J = 16 Hz, Me₃SiCH-CH-CHSiMe₃), 2,77 ppm (d, 2H, J = 16 Hz, Me₃SiCH-CH-CHSiMe₃), 0,25 (s, 12H, Si-Me₃).

Trace de 1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃ : 6,11 ppm (dt, 1H, J = 8 Hz et 18 Hz, Me₃SiCH₂CH=CHSiMe₃), 5,51 ppm (dt, 1H, J = 18 Hz et 1,3 Hz, Me₃SiCH₂CH=CHSiMe₃), 1,59 (dd, 2H, J = 18 Hz et 1,3 Hz, Me₃SiCH₂CH=CHSiMe₃), 0,11 ppm (s, 9H, Si-Me₃), -0,03 ppm (s, 9H)

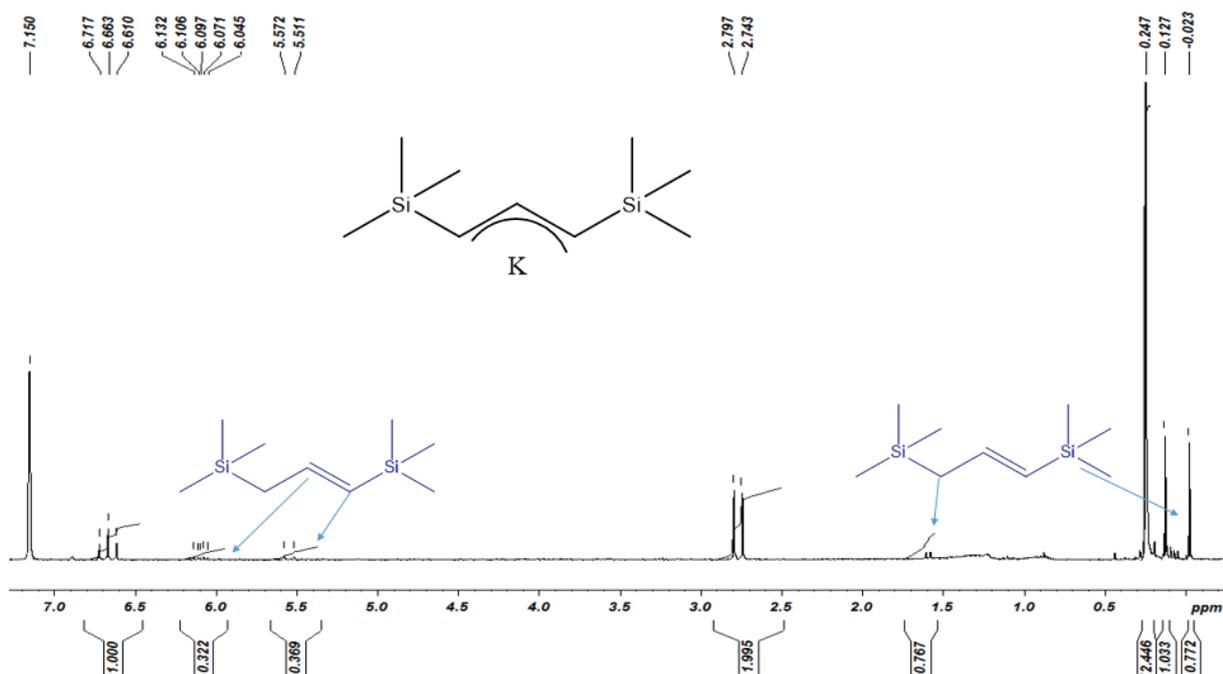


Figure 24 : Spectre RMN¹H de précurseur K(1,3-C₃H₃(SiMe₃)₂) dans C₆D₆

Protocole de synthèse de Y(1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃)₃

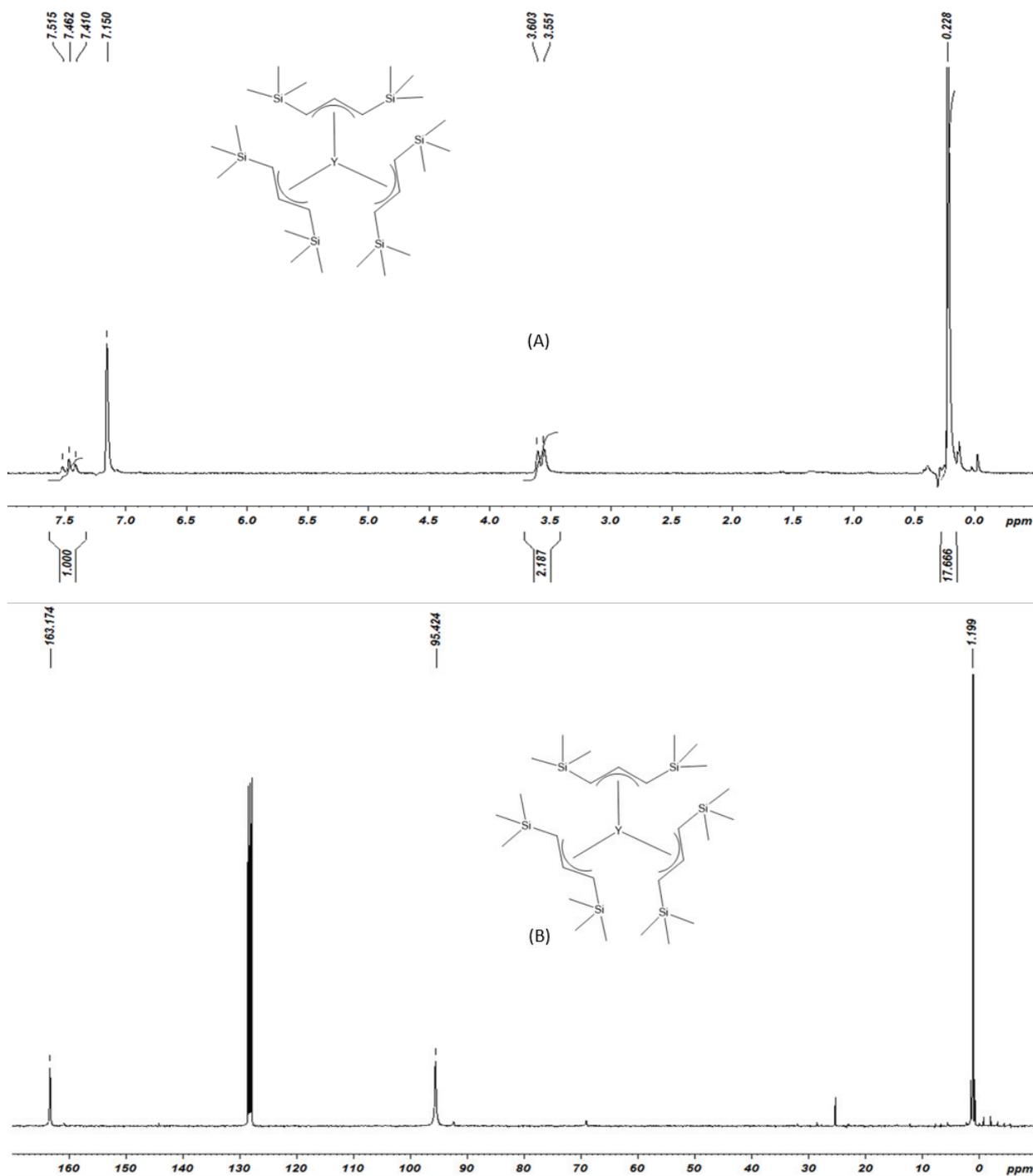
6,23 g (27,7 mmol) de K(1,3-C₃H₃(SiMe₃)₂) sont mis en suspension dans 50 mL de THF. On ajoute au goutte à goutte cette solution sur 50 mL de THF contenant 5,83 g (13 mmol) de YCl₃(THF)_{3,5} pendant 20 minutes à température ambiante. On laisse ensuite la solution agiter 16 h à température ambiante. On évapore le THF et on extrait le produit avec 50 mL d'éther de pétrole. Cette solution est concentrée pour avoir un volume de 5 mL et on laisse cristalliser le produit à -20 °C. On obtient des cristaux jaunes (3,5 g, 5,4 mmol) soit un rendement de 54%.

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298K) : 7,46 ppm (t, 1H, J = 15,5 Hz, Me₃SiCH-CH-CHSiMe₃), 3,56 ppm (d, 2H, J= 18 Hz et 1,3 Hz, Me₃SiCH-CH-CHSiMe₃), 1,59 (dd, 2H, J = 18 Hz et 1,3 Hz, Me₃SiCH₂CH=CHSiMe₃), 0,23 ppm (s, 18H, Si-Me₃).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆, 298K) : 163,2 ppm (Me₃SiCH-CH-CHSiMe₃), 95,4 ppm (Me₃SiCH-CH-CHSiMe₃), 2,0 ppm (Me₃SiCH-CH-CHSiMe₃)

⁸⁹Y RMN (19,6 MHz, C₆D₆, 298K) : 480,7 ppm

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène



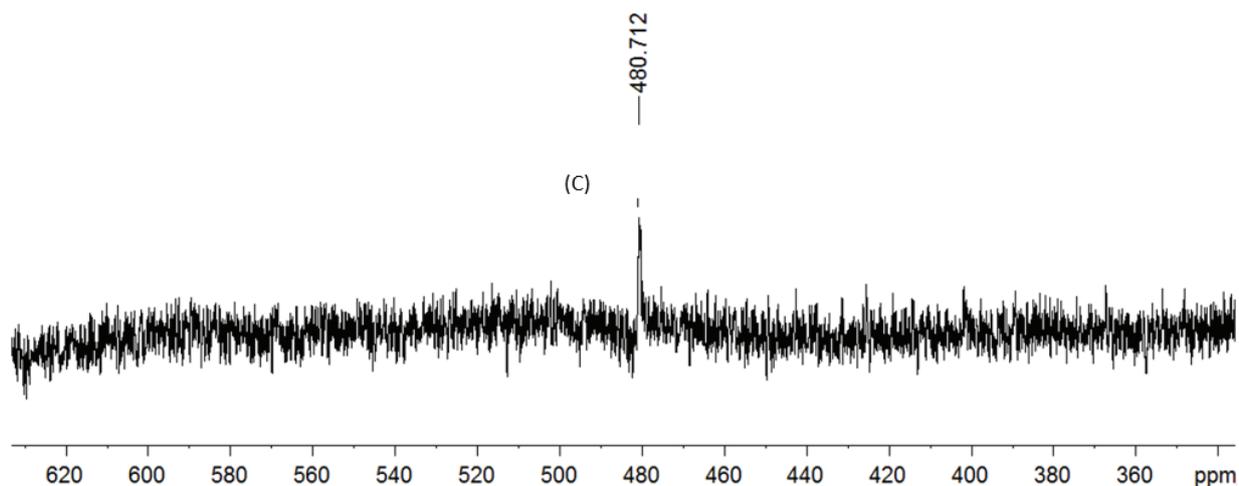


Figure 25 : Spectre RMN¹H (A), ¹³C (B), ⁸⁹Y (C) du précurseur Y(1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃)₃ dans C₆D₆

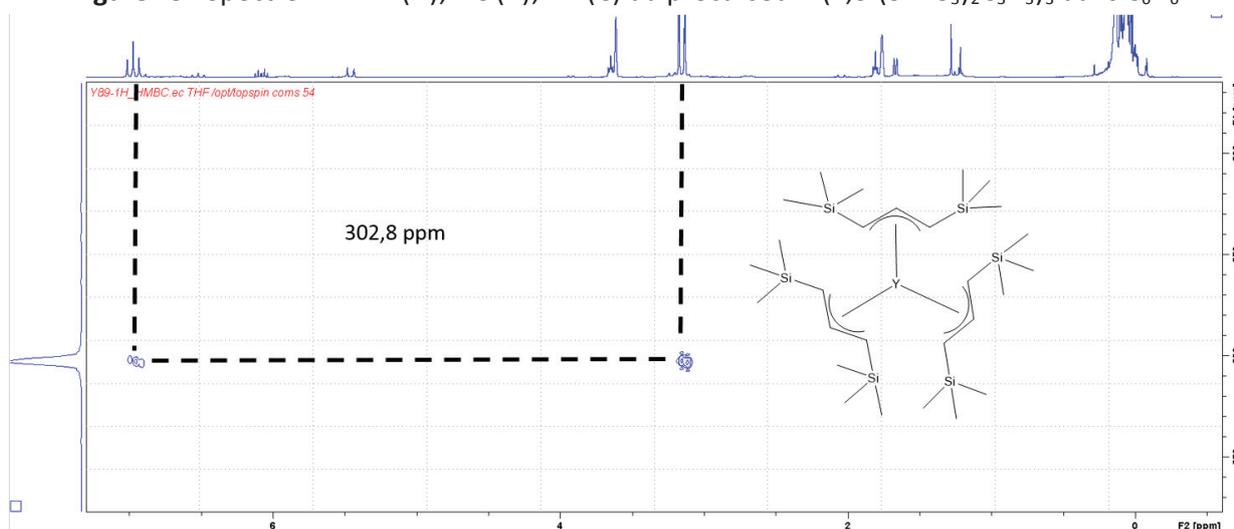


Figure 26 : Spectre RMN 2D ¹H-⁸⁹Y du précurseur Y(1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃)₃ dans THF d⁸

Synthèse du complexe Y(CH₂C₆H₄NMe₂)₃ 1c

Protocole de synthèse de Li-CH₂C₆H₄-o-NMe₂

Dans un tube de Schlenk sous argon, N,N-*o*-diméthyl-*o*-toluidine (9,3 g, 68,8 mmol) est dilué dans 71 mL de Et₂O. On ajoute 29 mL (2,5 M) de nBu-Li sur cette solution à température ambiante. On laisse réagir une nuit. On filtre la solution. On lave avec 4X20 mL de pentane. On récupère 2,3 g de produit. Le reste de la solution est évaporé au 2/3. On laisse agiter le week-end à température ambiante. On filtre et on lave au pentane. On obtient 5,2 g de solide. On obtient au final 7,5 g (53 mmol) de produit soit un rendement de 77%.

RMN ¹H (300 MHz, THF d⁸, 298K) : 6,40 ppm (dd, 1H, J¹= 7,5 Hz, J²= 1Hz, H-Ar), 6,28 ppm (dt, 1H, J¹=8Hz, J²= 2 Hz, H-Ar), 6,22 ppm (m, 1H, Ar-H), 5,5 ppm (td, 1H, J¹ = 7,5 Hz, J³ = 2 Hz, Ar-H), 2,58 ppm (s, 6H, NMe₂), 1,67 ppm (d, 2H, CH₂-Li)

RMN ¹³C (75,4 MHz, THF d⁸, 298K) : 150,2 ppm (C Ar), 135,7 ppm (C Ar), 124,1 ppm (C Ar), 118,0 ppm (C Ar), 116,3 ppm (C Ar), 103,0 ppm (C Ar), 42,6 ppm (CH₂), 33,8 ppm (N-Me).

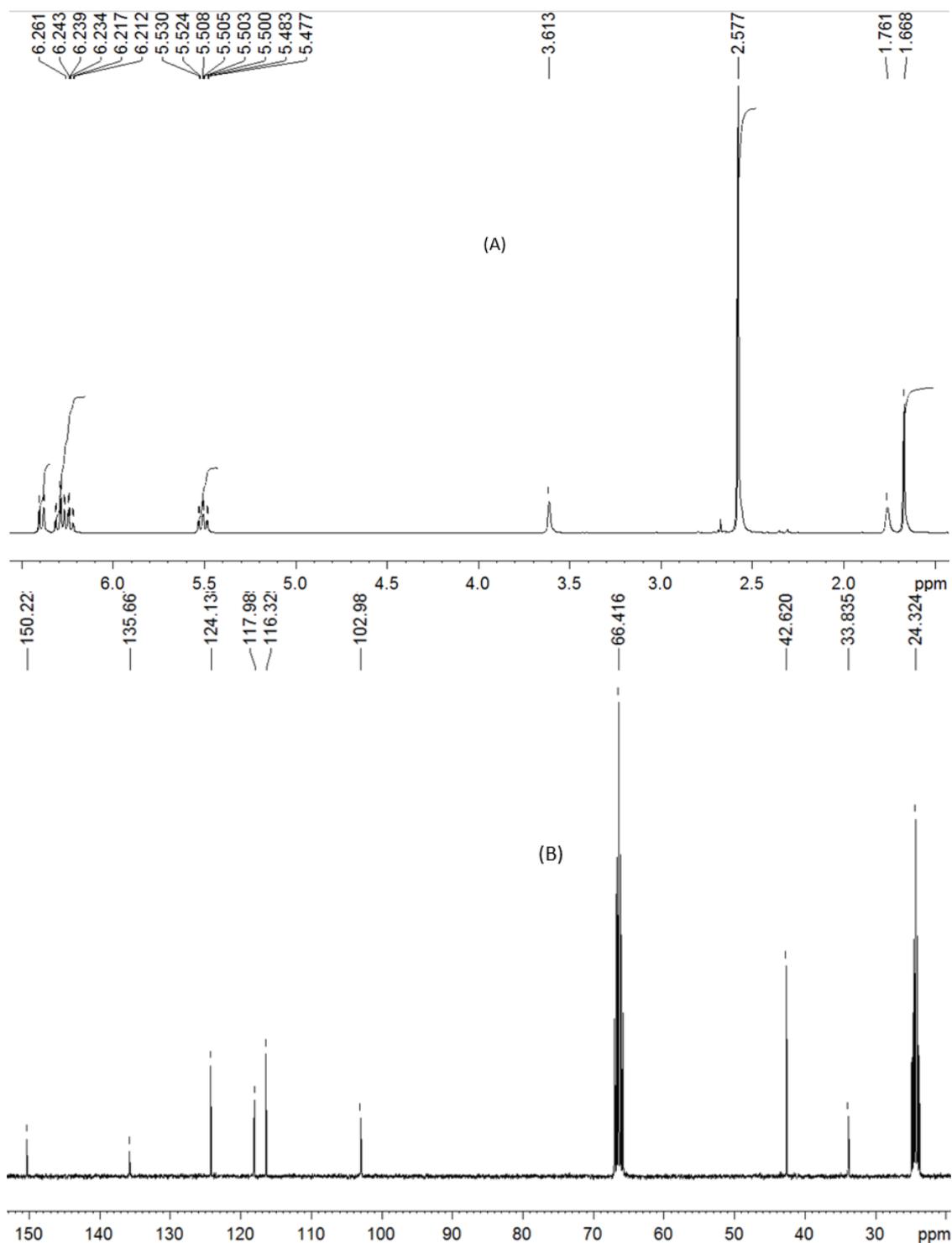


Figure 27 : Spectre RMN ^1H (A) et ^{13}C (B) du précurseur $\text{Li-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-NMe}_2$ dans le $\text{THF } d^8$

Protocole de synthèse $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-NMe}_2)_3$

2,54 g de YCl_3 (13 mmol) sont mis en suspension dans 52 mL de THF. Le 2-(diméthylamino)benzyl-lithium (5,5 g, 39 mmol) est solubilisé dans 52 mL de THF (solution brune). Cette solution est ajoutée au goutte-à-goutte sur la suspensions de YCl_3 à température ambiante. La solution devient verte avec le temps. Après 2h de réaction, le THF est évaporé. On ajoute 58 mL de toluène et on filtre sur célite. On lave avec 3X20mL de toluène. On réduit le volume de la solution pour obtenir 20 mL de solution. On laisse 4 jours à -20°C . Cette solution est filtrée sur célite. On laisse

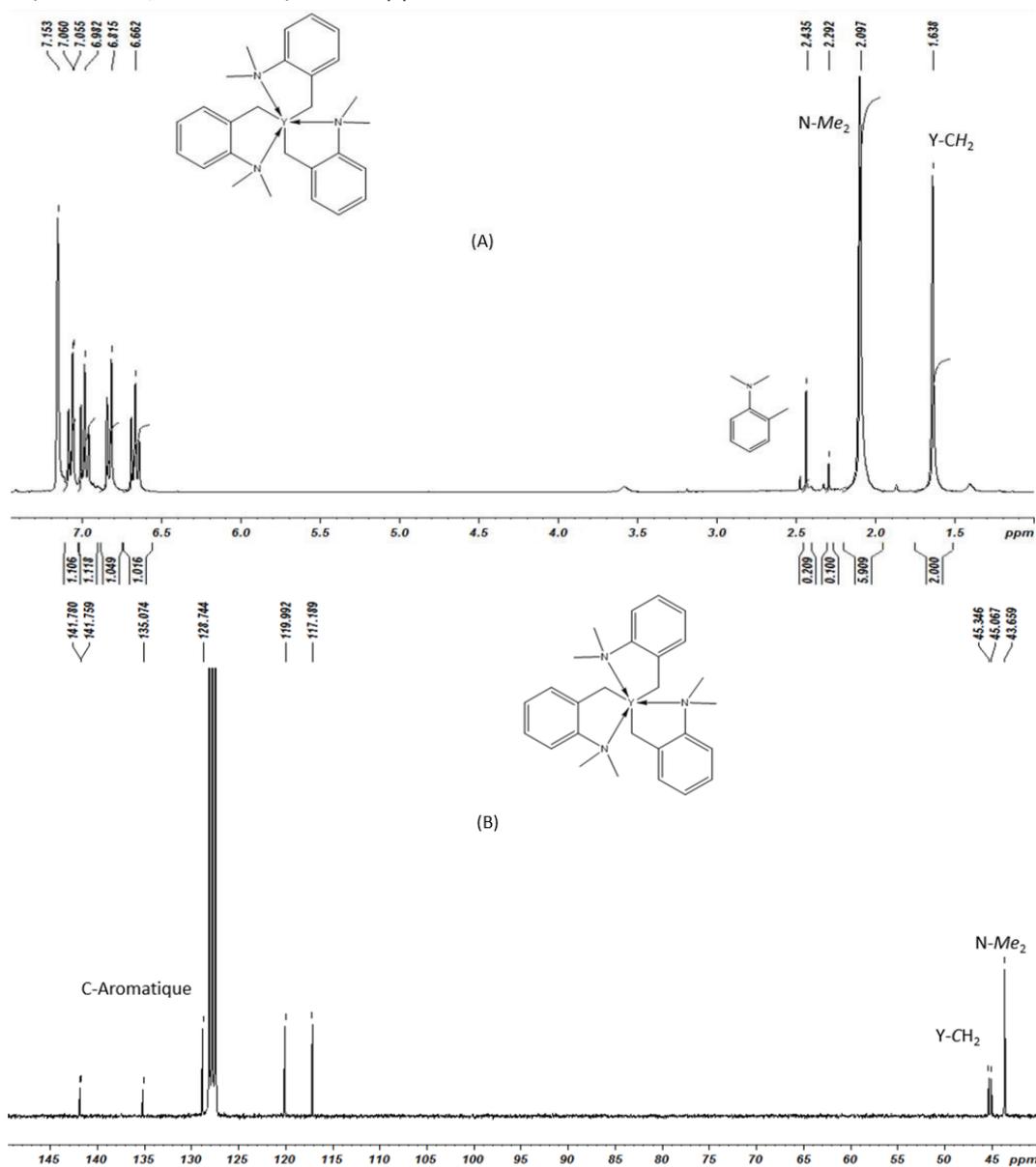
Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène

crystalliser à -20°C . On retire le surnageant par une canule filtrante. On tire sous vide le solide. On réduit le volume du surnageant et on laisse cristalliser. On retire le surnageant, on regroupe les deux solides. On obtient 2,51 g (5,1 mmol) de produit, soit un rendement de 39%.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298K) : 7,07 ppm (dd, 1H, $J^1 = 8\text{ Hz}$, $J^3 = 1,5\text{ Hz}$, Ar-H), 7,00 ppm (td, 1H, $J^1 = 7,5\text{ Hz}$, $J^3 = 1,5\text{ Hz}$, Ar-H), 6,83 ppm (dd, 1H, $J^1 = 8\text{ Hz}$, $J^3 = 1\text{ Hz}$, Ar-H), 6,66 ppm (td, 1H, $J^1 = 7,5\text{ Hz}$, $J^3 = 1,5\text{ Hz}$, Ar-H), 2,43 et 2,29 ppm ($\text{Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-Me}$ traces), 2,10 ppm (s, 6H, NMe_2), 1,64 ppm (s, 2H, Y-CH_2)

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K) : 141,8 ppm (C Ar), 135,7 ppm (C Ar), 135,7 ppm (C Ar), 128,7 ppm (C-H Ar), 120,0 ppm (C-H Ar), 117,2 ppm (C-H Ar), 45,2 ppm (d, $J = 21\text{ Hz}$, Y-CH_2), 43,7 ppm (N-Me).

^{89}Y RMN (19,6 MHz, C_6D_6 , 298K) : 389,4 ppm



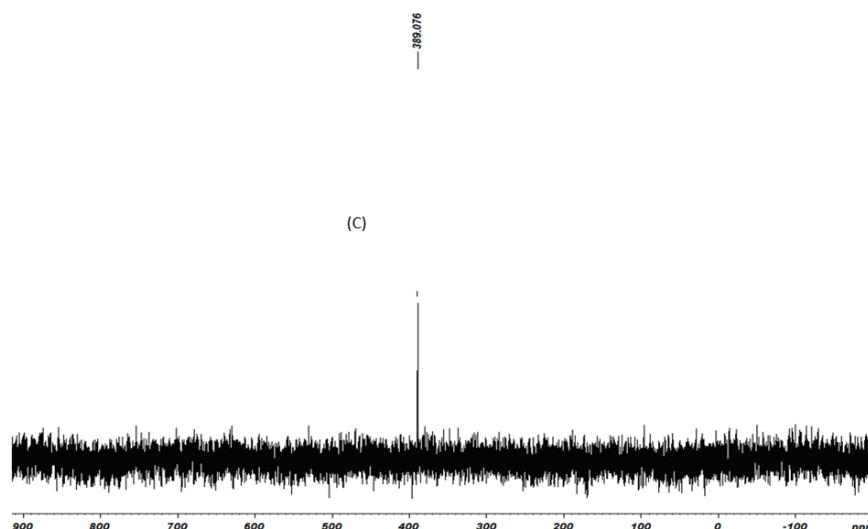


Figure 28 : Spectre RMN ^1H (A), ^{13}C (B) et ^{89}Y (C) du précurseur $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3$ dans le C_6D_6

c) Synthèses des complexes cationiques 2a-b

Synthèse de $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2a)

Une solution contenant $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (234 mg 0,29 mmol) et 5 mL de THF est ajoutée à une solution de 5 mL THF contenant $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ (200 mg 0,29 mmol). La solution est agitée pendant 30 minutes à température ambiante. $\frac{3}{4}$ de la solution sont évaporés et 8 mL de pentane sont ajoutés. La suspension est refroidie pendant 1h à -30°C . Apparaît alors deux phases, la phase supérieure est retirée et 8 mL de pentane sont de nouveau ajoutés. La solution est refroidie une heure à -30°C , la phase supérieure est retirée et l'huile/solide jaune est séchée sous vide pour donner $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (260 mg, 0,19mmol, 66% rendement).

RMN ^1H (400 MHz, THF d^8 , 298K) : 7,54 ppm (m, 4H, *H-Ar*), 7,3-7,2 ppm (br, 6H, *H-Ar*), 3,63 ppm (m, 16H, THF), 1,79 ppm (m, 16H, THF), 0,25 ppm (s, 24H, *SiMe*), -0,45 ppm (d, $J_{\text{Y-CH}_2} = 3$ Hz, 4H, *YCH}_2*) ; 7,5 ppm – 7,3 ppm – 7,1 ppm – 2,9 ppm – -0,27 ppm (trace PhSiMe_3 & PhNMe_2)

RMN ^{13}C (75,4 MHz, THF d^8 , 298K) : 149,9 ppm (C_6F_5), 147,5 ppm (C_6F_5), 145,2 ppm (C_6F_5), 143,4 ppm (SiC, Ar), 137,5 ppm (C_6F_5), 135,4 ppm (C_6F_5), 131,2 ppm (C Ar), 133,0 ppm (C_6F_5), , 125,7 ppm (C Ar), 125,3 ppm (C Ar), 65,4 ppm (THF), 32,0 ppm (d, $J_{\text{YC}} = 42$ Hz, *Y-CH}_2*), 23,5 ppm (THF) -0,2 ppm (*SiMe*);

131,2 ppm 126,7 ppm 125,6 ppm 37,7 ppm -3,9 ppm (SiMe_3) (trace PhSiMe_3 & PhNMe_2)

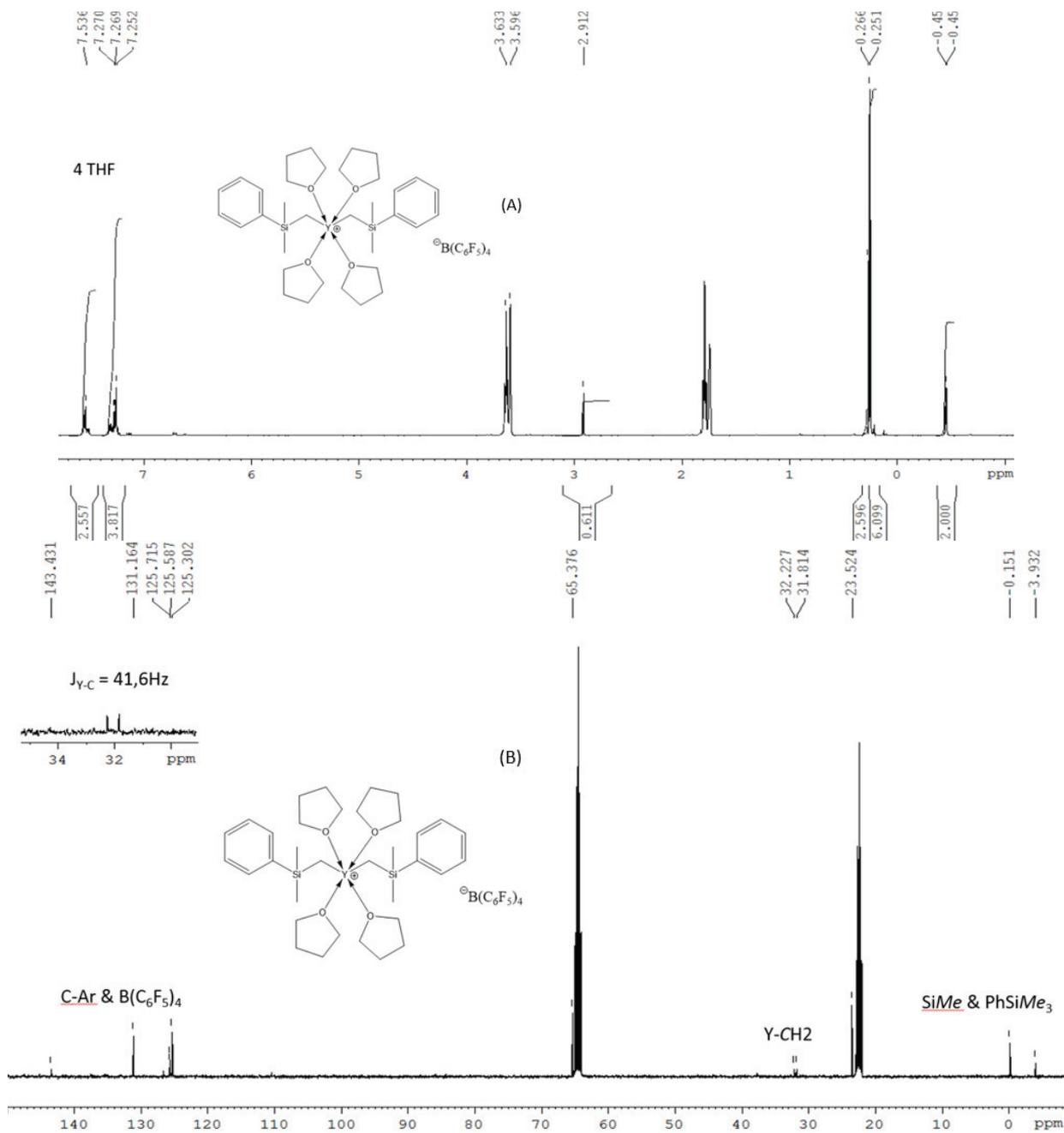
RMN ^{19}F (THF d^8 , 298K) : -134,6 ppm (br, 2F), -166,8 ppm (t, $J = 20$ Hz, 1F), -170,4 ppm (t, $J = 18$ Hz, 2F)

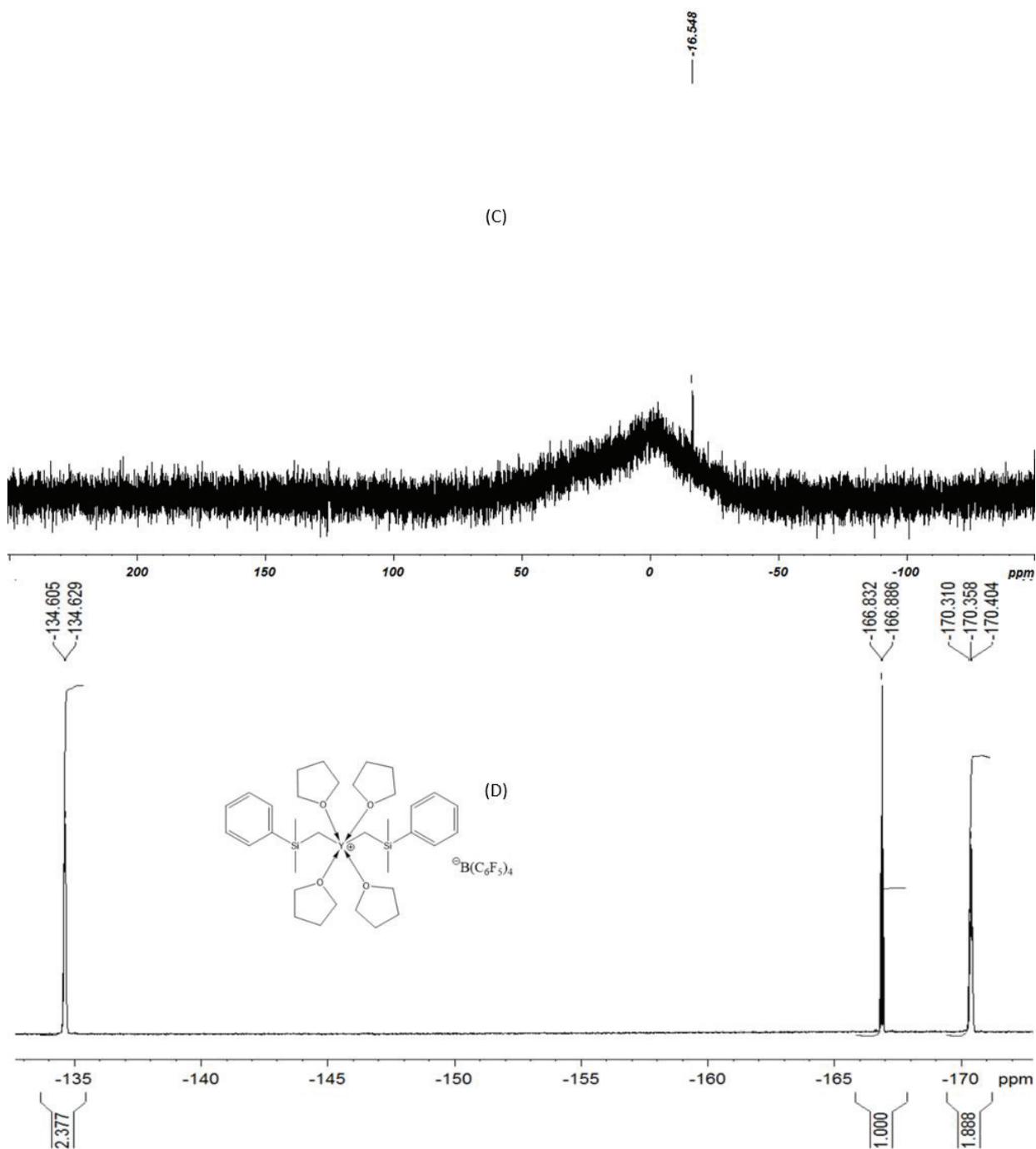
RMN ^{11}B (THF d^8 , 298K) : -16,5 ppm

RMN ^{89}Y (19.6 MHz, THF d^8 , 298K) : 664,5 ppm

Analyse élémentaire – found (%): C 50,25, H 4,19, Y 7,09. Calcd for $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$: C 51,41, H 4,31, Y 6,56

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène





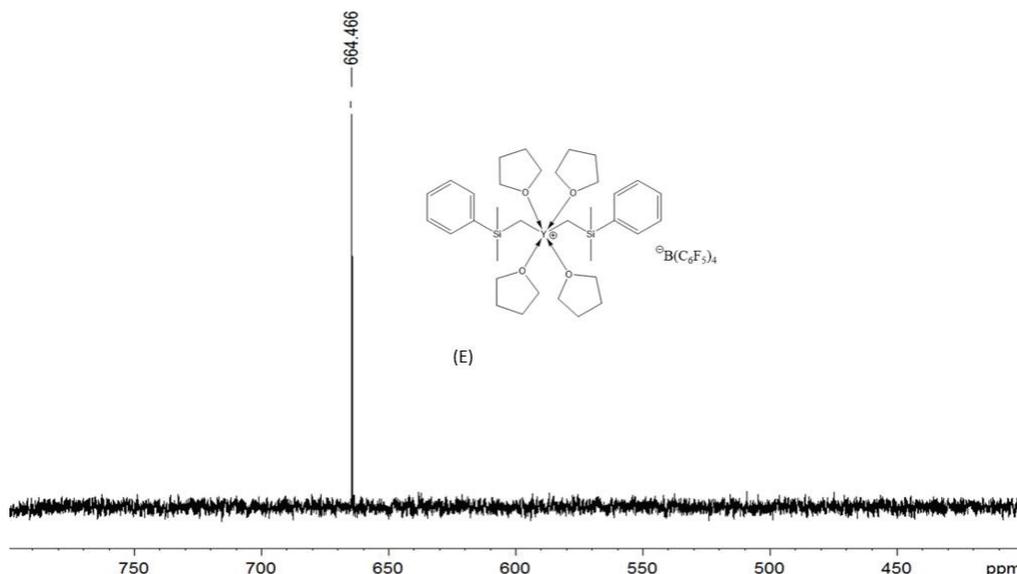


Figure 29 : Spectre RMN ^1H (A), ^{13}C (B), ^{11}B (C), ^{19}F (D) & ^{89}Y (E) du précurseur $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dans $\text{THF } d^8$

Synthèse de $[\text{Y}(1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_2(\text{THF})_n][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**2b**)

Une solution contenant $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (248 mg 0,4 mmol) et 5 mL de THF est ajoutée à une solution contenant 5 mL de THF et $\text{Y}(1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ (200 mg 0,4 mmol). La solution est agitée 30 minutes à température ambiante. $\frac{3}{4}$ de la solution sont évaporés et 8 mL de pentane sont ajoutés. Apparaît alors deux phases, la phase supérieure est retirée et 8 mL de pentane est de nouveau ajoutés. La solution est refroidie une heure à -30°C , la phase supérieure est retirée et l'huile/solide orange est séchée sous vide pour donner **2b** $[\text{Y}(1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_2(\text{THF})_n][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (204 mg).

^1H NMR (300 MHz, $\text{THF } d^8$, 298K) : 7,05 ppm (dd, $J_{\text{HH}}=16$ Hz & $J_{\text{YH}} = 1,5$ Hz, 2H, CHCHCH), 3,56 ppm (m, 40H, THF coordinated), 2,96 ppm (dd, $J_{\text{HH}} = 16\text{Hz}$ & $J_{\text{YH}} = 1,5$ Hz, 4H, CHCHCH), 1,81 ppm (m, 40H, THF coordinated), 0,18 ppm (s, 36H, SiMe_3)

6,09 – 5,46 – 1,67 – 0,06 – 0,03 ppm (trace $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCHSiMe}_3$)

^1H NMR (400 MHz, $\text{THF } d^8$, 298K, 12h after the first analysis) :

$[\text{Y}(1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_2(\text{THF})_n][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$: 7,05 ppm (dd, $J_{\text{HH}}=16$ Hz & $J_{\text{YH}} = 1,5$ Hz, 2H, CHCHCH), 3,56 ppm (m, 28H, THF), 2,96 ppm (dd, $J_{\text{HH}} = 16\text{Hz}$ & $J_{\text{YH}} = 1,5$ Hz, 4H, CHCHCH), 1,81 ppm (m, 28H, THF), 0,18 ppm (s, 36H, SiMe_3)

$\text{Y}(1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$: 7,00 ppm (dd, $J_{\text{HH}}=16$ Hz & $J_{\text{YH}} = 1,5$ Hz, CHCHCH), 3,16 ppm (dd, $J_{\text{HH}} = 16\text{Hz}$ & $J_{\text{YH}} = 1,5$ Hz, CHCHCH), 0,14 ppm (s, SiMe_3) :

6,09 – 5,46 – 1,67 – 0,06 – 0,03 ppm (trace $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCHSiMe}_3$)

^{13}C RMN (75,4 MHz, $\text{THF } d^8$, 298K, 12h after the first analysis): 163,0 & 160,2 ppm (CHCHCH neutral & cationic), 149,4 ppm (C_6F_5), 147,0 ppm (C_6F_5), 139,4 ppm (C_6F_5), 137,3 ppm (C_6F_5), 137,0 ppm (C_6F_5), 135,0 ppm (C_6F_5), 89,8 & 86,4 ppm (d, $J_{\text{YC}}= 4\text{Hz}$, CHCHCH neutral & cationic), 67,3 ppm (THF coordinated), 25,4 ppm (THF coordinated), 0,7 & 0,4 ppm (SiMe_3 , neutral & cationic)

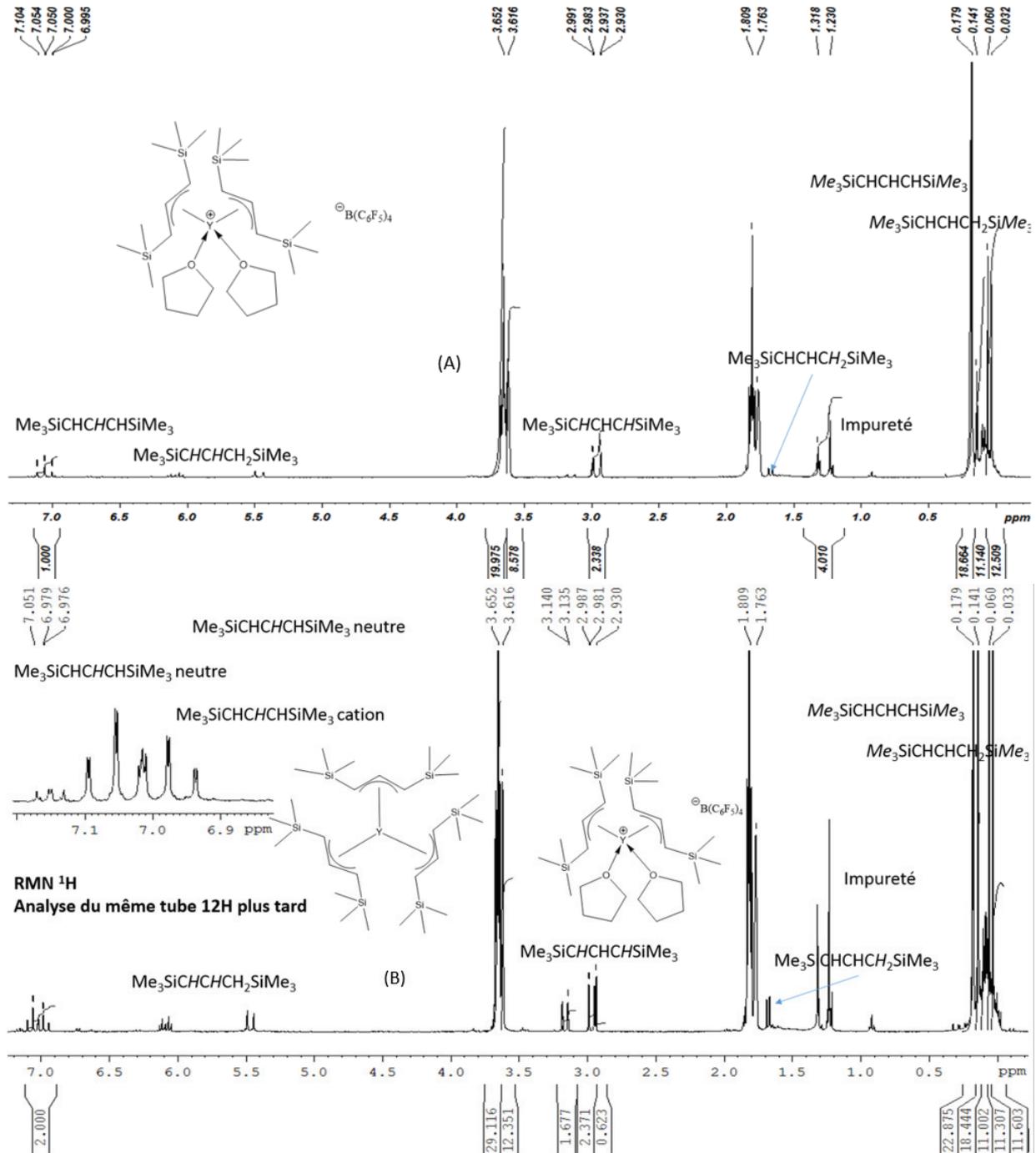
143,7 ; 127,6 ; 33,8 ; -1,9 ; -3 ppm ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCHSiMe}_3$).

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène

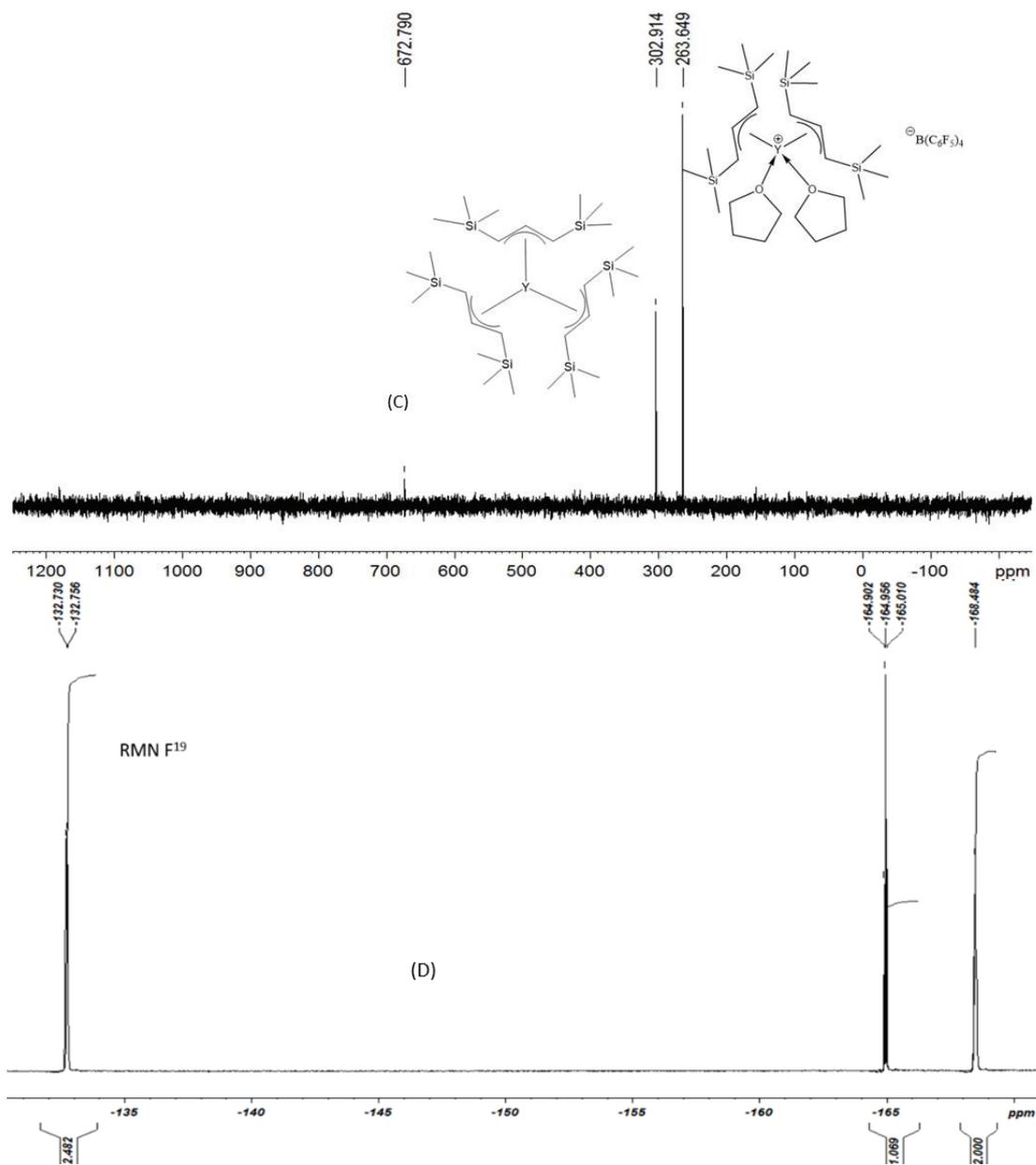
^{19}F RMN (THF d^8 , 298K, 12h after the first analysis): -132,7 ppm (br,2F), -164,9 ppm (t, $J = 20$ Hz, 1F), -168,5 ppm (t, $J = 18$ Hz, 2F)

^{11}B RMN (THF d^8 , 298K, 12h after the first analysis): -16,6 ppm

^{89}Y RMN (19,6 MHz, THF d^8 , 298K, 12h after the first analysis): 263,6 ppm [Y(1,3-(SiMe $_3$) $_2$ C $_3$ H $_3$) $_2$ (THF) $_n$][B(C $_6$ F $_5$) $_4$] & 302,9 ppm Y(1,3-(SiMe $_3$) $_2$ C $_3$ H $_3$) $_3$



Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène



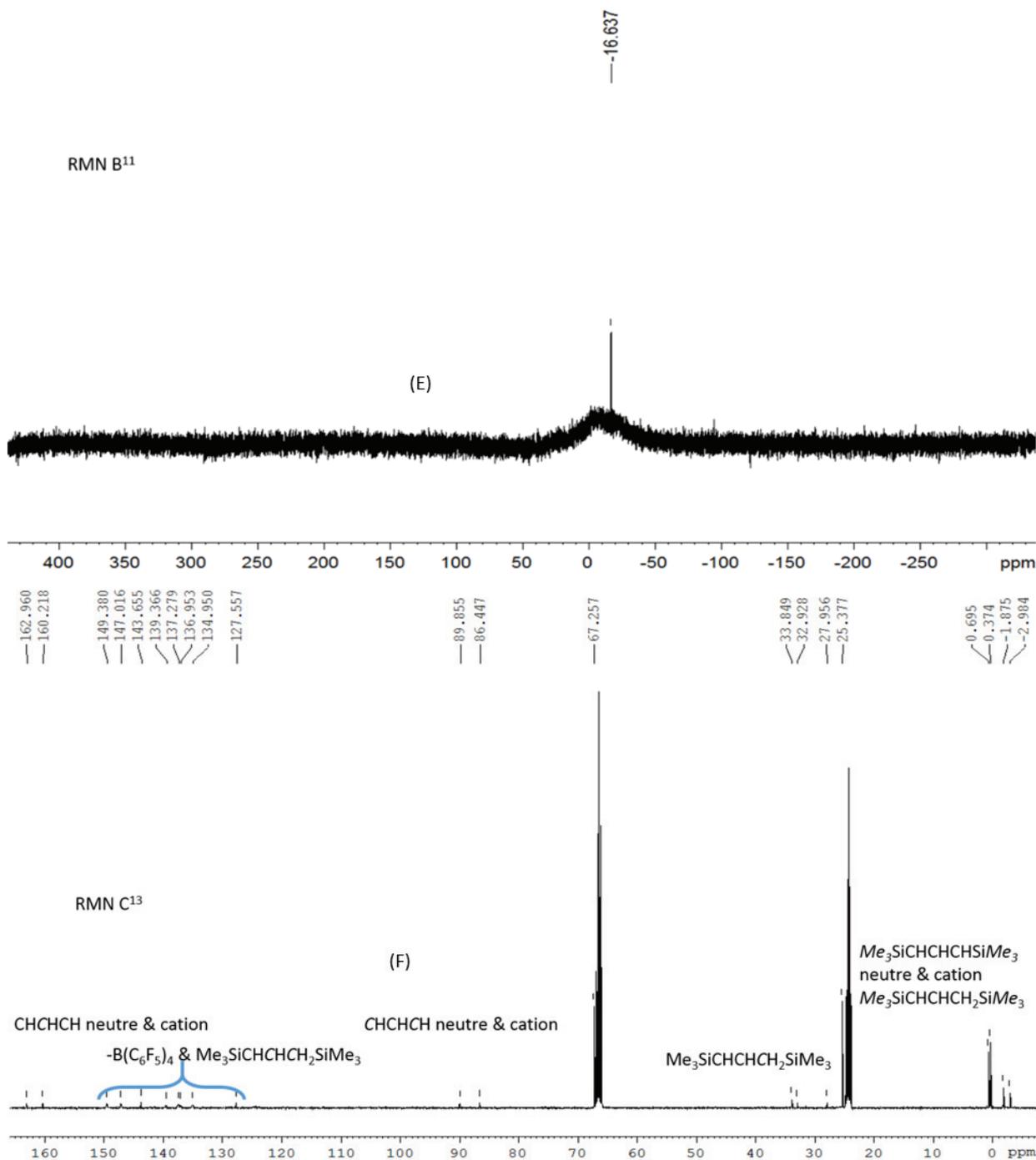


Figure 30 : Spectre RMN ^1H (A & B), ^{89}Y (C), ^{19}F (D), ^{11}B (E) et ^{13}C (F) du précurseur $[\text{Y}[1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3]_2(\text{THF})_n][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dans $\text{THF } d^8$

Synthèse de $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2c)

Une solution contenant $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (326 mg 0,4 mmol) et 7 mL de THF est ajoutée à une solution contenant 4 mL de THF et $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3$ (200 mg 0,4 mmol). La solution est agitée 30 minutes à température ambiante. $\frac{3}{4}$ de la solution est évaporé et 8 mL de pentane sont ajoutés. Apparaît alors deux phases, la phase supérieure est retirée et 8 mL de pentane sont de nouveau ajoutés. La solution est refroidie une heure à $-30\text{ }^\circ\text{C}$, la phase supérieure est retirée et l'huile/solide

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène

orange est séchée sous vide pour donner $[Y(CH_2C_6H_4-o-NMe_2)_2(THF)_2][B(C_6F_5)_4]$ (318 mg, 0,27mmol, 68% de rendement).

1H RMN (400 MHz, THF d^8 , 298K) : 7,42 ppm (d, $J_{HH}=8$ Hz, 2H, *H*-Ar), 7,16-7,07 ppm (br, 4H, *H*-Ar), 6,95 (m, 2H, *H*-Ar), 3,65 ppm (m, 8H, THF coordinated), 2,89 ppm (s, 12H, *NMe*₂), 1,81 ppm (m, 8H, THF coordinated), 1,76 ppm (s, THF free & *YCH*₂)

1,35 & 0,92 ppm (trace pentane) ; 7,34 – 7,03 – 7,12 – 7,03 – 6,89 – 2,68 – 2,31 (trace $Me_2NC_6H_4Me$)

^{13}C RMN (75,4 MHz, THF d^8 , 298K) : 149,4 ppm (C_6F_5), 147,0 ppm (C_6F_5), 144,2 ppm (C_6F_5), 140,4 ppm (CN, Ar), 139,4 ppm (C_6F_5), 138,1 ppm (C,Ar), 137,2 ppm (C_6F_5), 134,9 ppm (C_6F_5), 130,4 ppm (CH Ar), 128,1 ppm (CH Ar), 121,1 ppm (C Ar), 121,0 ppm (C Ar), 67,2 ppm (THF), 48,3 ppm (d, $J_{YC} = 25$ Hz, *YCH*₂), 44,3 ppm (*NMe*₂), 25,4 ppm (THF)

140,4 – 130,6 – 126,1 – 122,2 – 118,1 – 43,5 – 28,9 ppm (trace $MeC_6H_4NMe_2$)

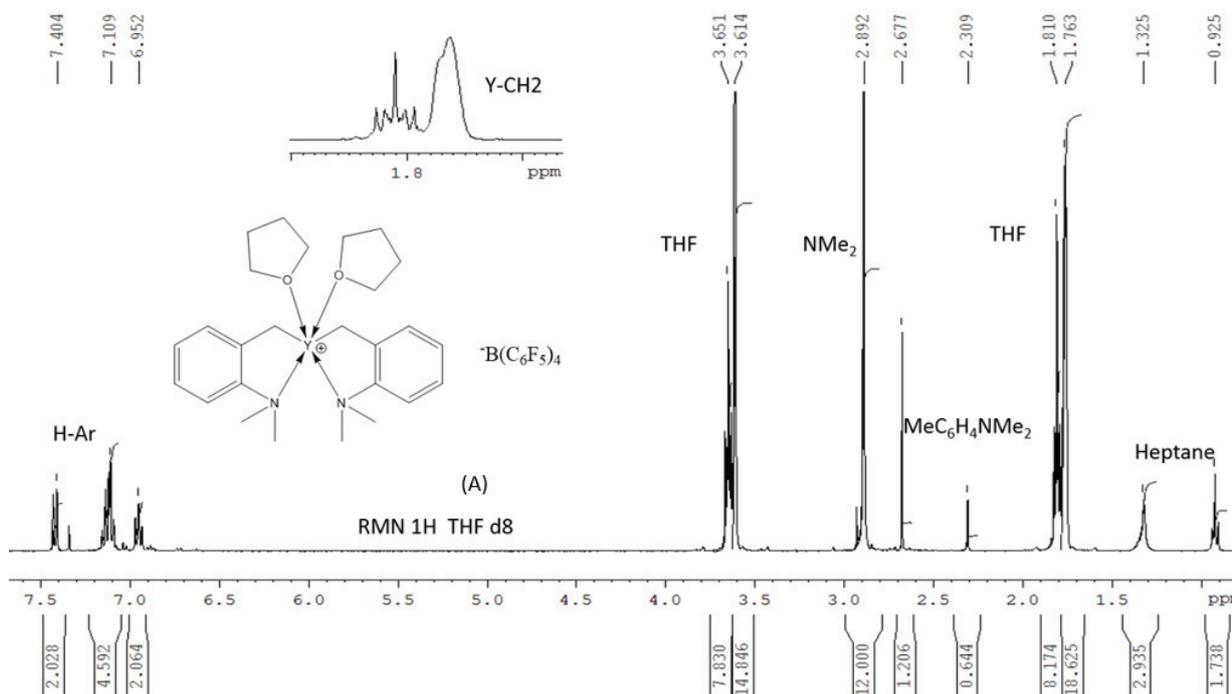
31,8 – 22,6 – 17,4 – 13,4 ppm (trace pentane).

^{19}F RMN (THF d^8 , 298K) : -132,8 ppm (br, 2F), -165,0 ppm (t, $J = 20$ Hz, 1F), -168,5 ppm (t, $J = 18$ Hz, 2F)

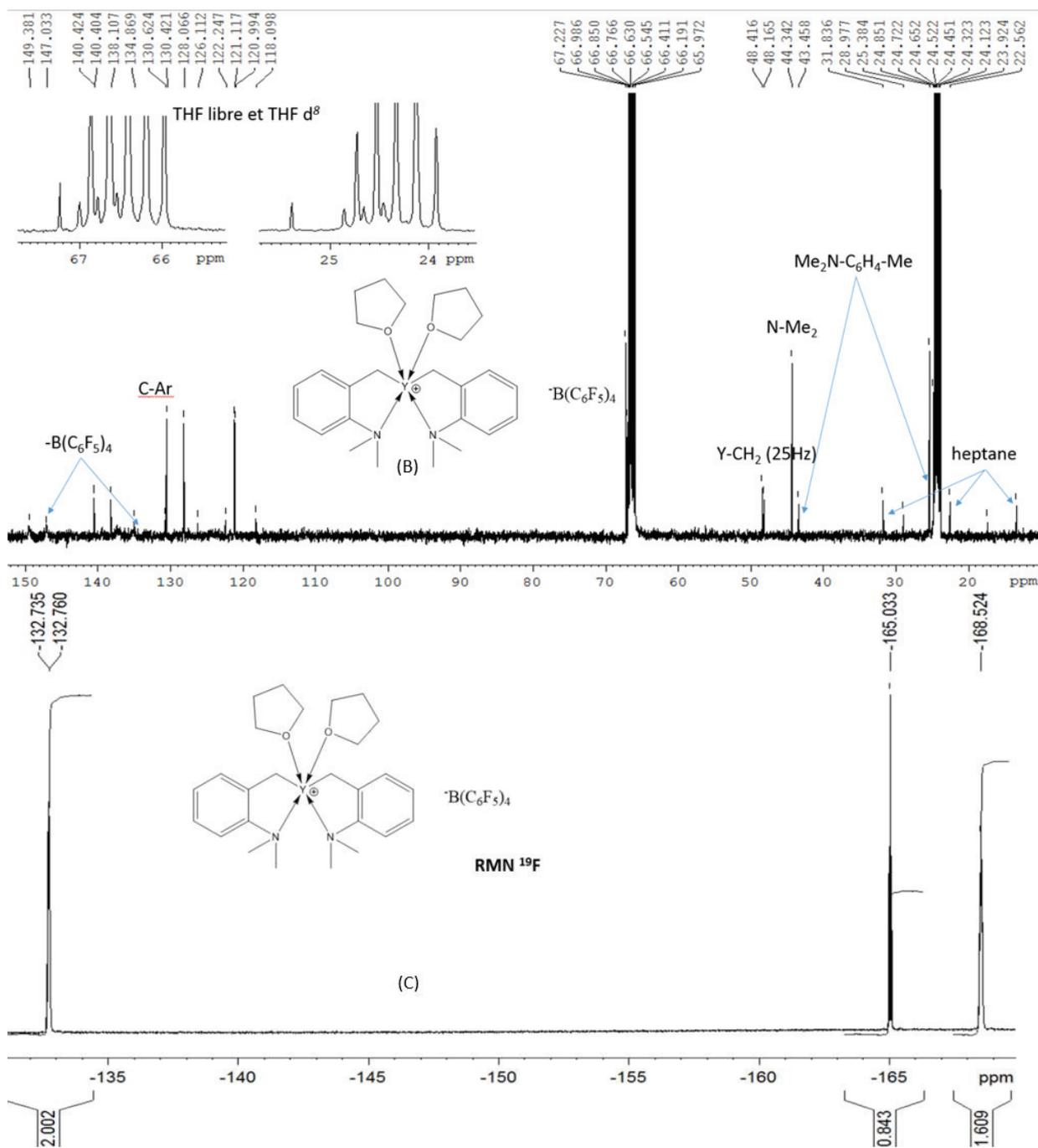
^{11}B RMN (THF d^8 , 328K) : -16,5 ppm

^{89}Y RMN (19,6 MHz, THF d^8 , 328K) : 440,4 ppm

Analyse élémentaire–found (%): C 50,61, H 3,44, Y 7,90. Calcd for $[Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_2(THF)_2][B(C_6F_5)_4]$: C 50,87, H 3,42, Y 7,53



Chapitre II : Synthèses et caractérisations de complexes cationiques bis-alkyle, bis-benzyle ou bis-allyle d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène



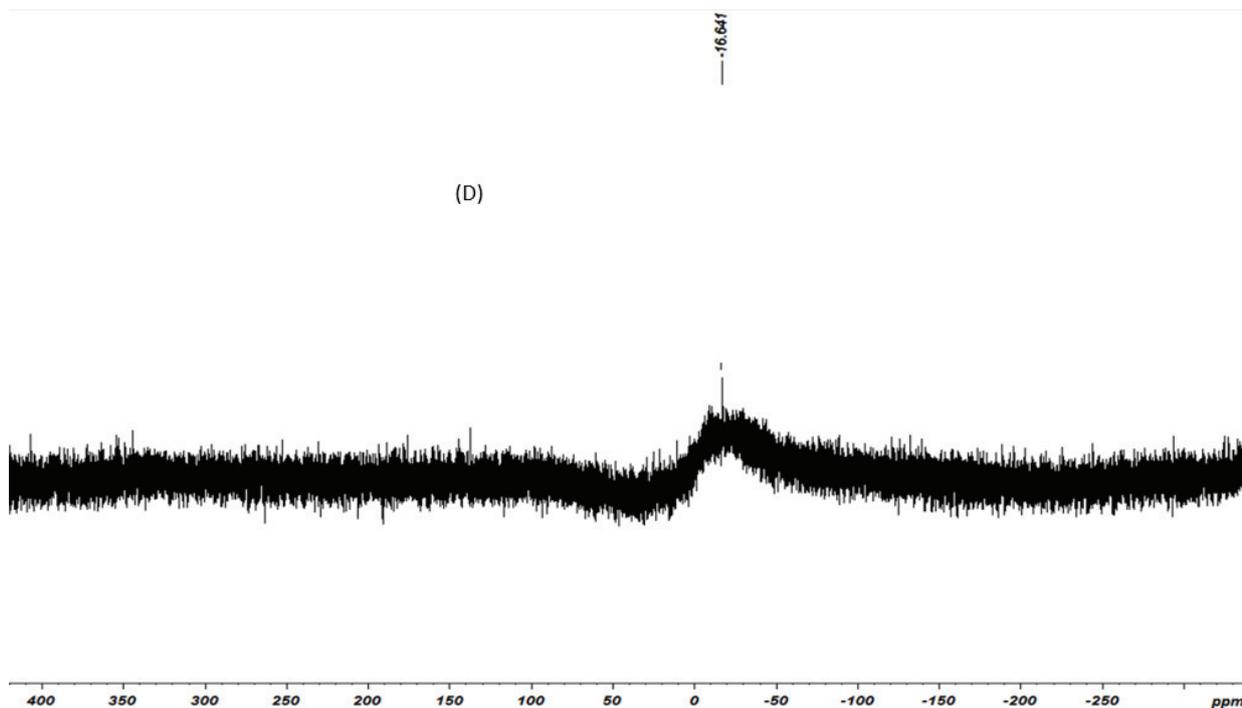


Figure 31 : Spectre RMN ^1H (A), ^{13}C (B), ^{19}F (C) & ^{11}B (D) du précurseur $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dans le THF d^8

Références

- (1) Bampirra, S.; Leusen, D. van; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. Yttrium Alkyl Complexes with a Sterically Demanding Benzamidinate Ligand: Synthesis, Structure and Catalytic Ethene Polymerisation. *Chem. Commun.* **2003**, No. 4, 522–523. <https://doi.org/10.1039/B208502J>.
- (2) Ge, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. Monoanionic Fac-K3 Ligands Derived from 6-Amino-1,4-Diazepine: Ligand Dependence of Stability and Catalytic Activity of Their Scandium Alkyl Derivatives. *Organometallics* **2007**, 26 (22), 5278–5284. <https://doi.org/10.1021/om070144n>.
- (3) Evans, W. J. Organometallic Lanthanide Chemistry. In *Advances in Organometallic Chemistry*; Stone, F. G. A., West, R., Eds.; Academic Press, 1985; Vol. 24, pp 131–177. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60415-3](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60415-3).
- (4) Edelmann, F. T.; Freckmann, D. M. M.; Schumann, H. Synthesis and Structural Chemistry of Non-Cyclopentadienyl Organolanthanide Complexes. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (6), 1851–1896. <https://doi.org/10.1021/cr010315c>.
- (5) Arndt, S.; Okuda, J. Mono(Cyclopentadienyl) Complexes of the Rare-Earth Metals. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (6), 1953–1976. <https://doi.org/10.1021/cr010313s>.
- (6) Yasuda, H. Organo-Rare-Earth-Metal Initiated Living Polymerizations of Polar and Nonpolar Monomers. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 11.
- (7) Schumann, H.; Mueller, J.; Bruncks, N.; Lauke, H.; Pickardt, J.; Schwarz, H.; Eckart, K. Organometallic Compounds of the Lanthanides. Part 17. Tris[(Tetramethylethylenediamine)Lithium] Hexamethyl Derivatives of the Rare Earths. *Organometallics* **1984**, 3 (1), 69–74. <https://doi.org/10.1021/om00079a013>.
- (8) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Smith, R. G.; Bartlett, R. A.; Power, P. P. Synthesis and Structural Characterisation of the First Neutral Homoleptic Lanthanide Metal(III) Alkyls: [LnR3][Ln = La or Sm, R = CH(SiMe3)2]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, No. 15, 1007–1009. <https://doi.org/10.1039/C39880001007>.
- (9) Barker, G. K.; Lappert, M. F. Stabilisation of Transition Metals in a Low Coordinative Environment Using the Bis(Trimethylsilyl)methyl Ligand; a Monomeric CrIII Alkyl, Cr[CH(SiMe3)2]3, and Related Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 76 (3), C45–C46. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)87391-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)87391-X).
- (10) Lappert, M. F.; Pearce, R. Stable Silylmethyl and Neopentyl Complexes of Scandium(III) and Yttrium(III). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 0 (4), 126–126. <https://doi.org/10.1039/C39730000126>.
- (11) Piers, W. E.; Parvez, M.; McDonald, R. Organometallic Complexes of Scandium and Yttrium Supported by a Bulky Salicylaldimine Ligand. *Organometallics* **2002**, 21 (20), 4226–4240. <https://doi.org/10.1021/om020382c>.

- (12) Yan, K.; Pawlikowski, A. V.; Ebert, C.; Sadow, A. D. A Tris(Alkyl)Yttrium Compound Containing Six β -Agostic Si-H Interactions. *Chem. Commun.* **2009**, 0 (6), 656–658. <https://doi.org/10.1039/B818630H>.
- (13) Guzman, I. S.; Chigir, N., N.; Dolgoplosk, B. A. Formation of organometallic compounds of carbene and carbene types in the interaction of RLi with neodymium and yttrium chlorides in solvating media. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, 249.
- (14) Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M.; Kirillov, E.; Sarazin, Y. Discrete Allyl Complexes of Group 3 Metals and Lanthanides. *Comptes Rendus Chimie* **2010**, 13 (6–7), 608–625. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2009.12.008>.
- (15) Sánchez-Barba, L. F.; Hughes, D. L.; Humphrey, S. M.; Bochmann, M. New Bis(Allyl)(Diketiminato) and Tris(Allyl) Lanthanide Complexes and Their Reactivity in the Polymerization of Polar Monomers. *Organometallics* **2005**, 24 (15), 3792–3799. <https://doi.org/10.1021/om050309x>.
- (16) Woodman, T. J.; Schormann, M.; Bochmann, M. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Lanthanide Complexes with Bulky Silylallyl Ligands. *Isr. J. Chem.* **2002**, 42 (4), 283–293. <https://doi.org/10.1560/JL3X-DXE1-CD6R-FCB0>.
- (17) Kuehl, C. J.; Simpson, C. K.; John, K. D.; Sattelberger, A. P.; Carlson, C. N.; Hanusa, T. P. Monomeric F-Element Chemistry with Sterically Encumbered Allyl Ligands. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683 (1), 149–154. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00558-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00558-8).
- (18) White, R. E.; Hanusa, T. P. Prediction of ^{89}Y NMR Chemical Shifts in Organometallic Complexes with Density Functional Theory. *Organometallics* **2006**, 25 (23), 5621–5630. <https://doi.org/10.1021/om060695y>.
- (19) Robert, D.; Abinet, E.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. Cationic Allyl Complexes of the Rare-Earth Metals: Synthesis, Structural Characterization, and 1,3-Butadiene Polymerization Catalysis. *Chemistry - A European Journal* **2009**, 15 (44), 11937–11947. <https://doi.org/10.1002/chem.200901616>.
- (20) Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. Half-Sandwich *o*-N,N-Dimethylaminobenzyl Complexes over the Full Size Range of Group 3 and Lanthanide Metals. Synthesis, Structural Characterization, and Catalysis of Phosphine P-H Bond Addition to Carbodiimides. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14 (7), 2167–2179. <https://doi.org/10.1002/chem.200701300>.
- (21) Cai, G.; Zhou, Z.; Wu, W.; Yao, B.; Zhang, S.; Li, X. Pd-Catalyzed C(Sp³)-C(Sp²) Cross-Coupling of Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ with Vinyl Bromides and Triflates. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14 (37), 8702–8706. <https://doi.org/10.1039/C6OB01765G>.
- (22) Sobota, P.; Utko, J.; Szafert, S. Ionization of YCl₃ in Tetrahydrofuran. Crystal Structures of the [Trans-YCl₂(THF)₅][Trans-YCl₄(THF)₂] Salt and Polymeric [YCl₃.Cn \cdot 2THF].Infin. Compounds. *Inorg. Chem.* **1994**, 33 (23), 5203–5206. <https://doi.org/10.1021/ic00101a011>.
- (23) Crawford, M. F.; Olson, N. Nuclear Moments of Y 89 39. *Physical Review* **1949**, 76 (10), 1528–1528. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.1528>.

(24) Merritt, M. E.; Harrison, C.; Kovacs, Z.; Kshirsagar, P.; Malloy, C. R.; Sherry, A. D. Hyperpolarized ^{89}Y Offers the Potential of Direct Imaging of Metal Ions in Biological Systems by Magnetic Resonance. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (43), 12942–12943. <https://doi.org/10.1021/ja075768z>.

(25) Löble, M. W.; Casimiro, M.; Thielemann, D. T.; Oña-Burgos, P.; Fernández, I.; Roesky, P. W.; Breher, F. $^1\text{H}, ^{89}\text{Y}$ HMQC and Further NMR Spectroscopic and X-Ray Diffraction Investigations on Yttrium-Containing Complexes Exhibiting Various Nuclearities. *Chemistry - A European Journal* **2012**, *18* (17), 5325–5334. <https://doi.org/10.1002/chem.201102636>.

(26) Zimmermann, M.; Frøystein, N. Å.; Fischbach, A.; Sirsch, P.; Dietrich, H. M.; Törnroos, K. W.; Herdtweck, E.; Anwender, R. Homoleptic Rare-Earth Metal(III) Tetramethylaluminates: Structural Chemistry, Reactivity, and Performance in Isoprene Polymerization. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13* (31), 8784–8800. <https://doi.org/10.1002/chem.200700534>.

(27) Le Fur, M.; Beyler, M.; Molnár, E.; Fougère, O.; Esteban-Gómez, D.; Tircsó, G.; Platas-Iglesias, C.; Lepareur, N.; Rousseaux, O.; Tripier, R. Stable and Inert Yttrium(III) Complexes with PycLen-Based Ligands Bearing Pendant Picolinate Arms: Toward New Pharmaceuticals for β -Radiotherapy. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (4), 2051–2063. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02953>.

(28) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (21), 7512–7515. <https://doi.org/10.1021/jo971176v>.

(29) Luo, Y.; Lei, Y.; Fan, S.; Wang, Y.; Chen, J. Synthesis of Mono-Amidinate-Ligated Rare-Earth-Metal Bis(Silylamide) Complexes and Their Reactivity with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, AlMe_3 and Isoprene. *Dalton Transactions* **2013**, *42* (11), 4040. <https://doi.org/10.1039/c2dt32868b>.

(30) Zhang, L.; Nishiura, M.; Yuki, M.; Luo, Y.; Hou, Z. Isoprene Polymerization with Yttrium Amidinate Catalysts: Switching the Regio- and Stereoselectivity by Addition of AlMe_3 . *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (14), 2642–2645. <https://doi.org/10.1002/anie.200705120>.

(31) Yu, X.; You, Q.; Zhou, X.; Zhang, L. Isoprene Regioblock Copolymerization: Switching the Regioselectivity by the in Situ Ancillary Ligand Transmetalation of Active Yttrium Species. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4465–4472. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00600>.

(32) Döring, C.; Kempe, R. Synthesis and Structure of Aminopyridinato-Stabilized Yttrium and Lanthanum Amides and Their Reactivity towards Alkylaluminium Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009** (3), 412–418. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800934>.

(33) Götz, C.; Rau, A.; Luft, G. Ternary Metallocene Catalyst Systems Based on Metallocene Dichlorides and AlBu_3 / $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ NMR Investigations of the Influence of Al/Zr Ratios on Alkylation and on Formation of the Precursor of the Active Metallocene Species. **2002**, 16.

- (34) Bochmann; Sarsfield, M. J. Reaction of AlR_3 with $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$: Facile Degradation of $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ by Transient “[AlR_2]+.” *Organometallics* **1998**, *17* (26), 5908–5912. <https://doi.org/10.1021/om980400j>.
- (35) Yu, N.; Nishiura, M.; Li, X.; Xi, Z.; Hou, Z. Cationic Scandium Allyl Complexes Bearing Mono(Cyclopentadienyl) Ligands: Synthesis, Novel Structural Variety, and Olefin-Polymerization Catalysis. *Chem. Asian J.* **2008**, *3* (8–9), 1406–1414. <https://doi.org/10.1002/asia.200800145>.
- (36) Li, X.; Nishiura, M.; Hu, L.; Mori, K.; Hou, Z. Alternating and Random Copolymerization of Isoprene and Ethylene Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Scandium Alkyls. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (38), 13870–13882. <https://doi.org/10.1021/ja9056213>.
- (37) Tardif, O.; Kaita, S. Generation of Cationic Indenyl Silylamide Gadolinium and Scandium Complexes $[(\text{Ind})\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ and Their Reactivity for 1,3-Butadiene Polymerization. *Dalton Trans.* **2008**, No. 19, 2531–2533. <https://doi.org/10.1039/B801707G>.
- (38) Robert, D.; Abinet, E.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. Cationic Allyl Complexes of the Rare-Earth Metals: Synthesis, Structural Characterization, and 1,3-Butadiene Polymerization Catalysis. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (44), 11937–11947. <https://doi.org/10.1002/chem.200901616>.
- (39) Arndt, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. Homogeneous Ethylene-Polymerization Catalysts Based on Alkyl Cations of the Rare-Earth Metals: Are Dicationic Mono(Alkyl) Complexes the Active Species? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (41), 5075–5079. <https://doi.org/10.1002/anie.200352532>.
- (40) Bambirra, S.; Bouwkamp, M. W.; Meetsma, A.; Hessen, B. One Ligand Fits All: Cationic Mono(Amidinate) Alkyl Catalysts over the Full Size Range of the Group 3 and Lanthanide Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (30), 9182–9183. <https://doi.org/10.1021/ja0475297>.
- (41) Döring, C.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. Aminopyridinate-Stabilized Lanthanoid Complexes: Synthesis, Structure and Polymerization of Ethylene and Isoprene. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (18), 2853–2860. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000097>.
- (42) Arndt, S.; Okuda, J. Cationic Alkyl Complexes of the Rare-Earth Metals: Synthesis, Structure, and Reactivity. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347* (2–3), 339–354. <https://doi.org/10.1002/adsc.200404269>.
- (43) Tredget, C. S.; Bonnet, F.; Cowley, A. R.; Mountford, P. The First Rare Earth Organometallic Complex of 1,4,7-Trithiacyclononane: A Precursor to Unique Cationic Ethylene and α -Olefin Polymerisation Catalysts Supported by an All-Sulfur Donor Ligand. *Chem. Commun.* **2005**, No. 26, 3301–3303. <https://doi.org/10.1039/B503967C>.
- (44) Kretschmer, W. P.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Schmalz, T.; Qayyum, S.; Kempe, R. Reversible Chain Transfer between Organoyttrium Cations and Aluminum: Synthesis of Aluminum-Terminated Polyethylene with Extremely Narrow Molecular-Weight Distribution. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (35), 8969–8978. <https://doi.org/10.1002/chem.200600660>.

(45) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344* (5), 477–493. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(200207\)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1615-4169(200207)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6).

(46) Suzuki, Y.; Kinoshita, S.; Shibahara, A.; Ishii, S.; Kawamura, K.; Inoue, Y.; Fujita, T. Trimerization of Ethylene to 1-Hexene with Titanium Complexes Bearing Phenoxy–Imine Ligands with Pendant Donors Combined with MAO. *Organometallics* **2010**, *29* (11), 2394–2396. <https://doi.org/10.1021/om1003368>.

Chapitre III :

Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

I Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons synthétisé et mis en œuvre en polymérisation d'éthylène et d'isoprène différents complexes homoleptiques neutres et cationiques. Dans ce chapitre, nous allons étudier la synthèse de nouveaux complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium. L'utilisation de ligand FI a permis de former de nombreux catalyseurs actifs en polymérisation et en oligomérisation de l'éthylène.¹ Nous avons vu aussi, dans le premier chapitre, qu'il existe une très large gamme de catalyseurs de terres rares synthétisés par voie organométallique, utilisés soit en polymérisation de diènes-1,3 soit en polymérisation d'éthylène. Cependant, aucun complexe organométallique mono-FI de terres rares n'a été mis en œuvre en catalyse de polymérisation. Les complexes mono-ligandés nécessitent l'utilisation d'un activateur (exemple : $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) pour former un catalyseur cationique actif en polymérisation. L'intérêt de ce chapitre est donc dans un premier temps de synthétiser des complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres puis, dans une deuxième temps, activer ces complexes avec des borates, et ainsi accéder à des complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium cationiques originaux.

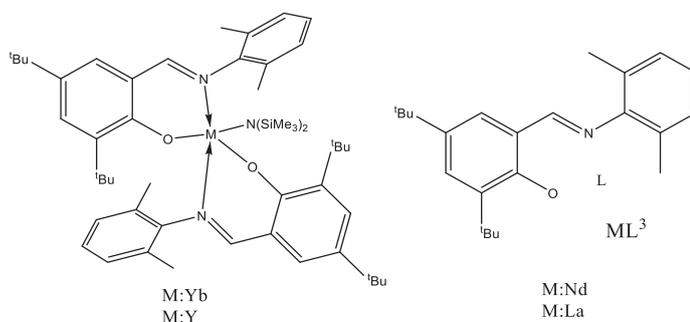


Figure 1 : Formation de complexes bis-phénoxy-imine *versus* tris-FI de terres rares selon la taille métal

Parmi les différentes terres rares, notre choix s'est porté sur l'yttrium. L'yttrium a l'avantage de ne pas être paramagnétique (à l'inverse du néodyme), rendant les analyses RMN plus facile. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous pouvons effectuer différentes séquences en RMN de l'yttrium (2D ^1H - ^{89}Y , INEPT, INEPT couplé proton) afin d'accéder à des informations structurales des complexes cationiques et neutres d'yttrium FI. Par ailleurs, lors de la synthèse des complexes organométallique de FI, il est très difficile de contrôler les phénomènes de multi-additions des ligands (formation de bis-FI) lorsque le rayon ionique est important (Figure 1).² C'est pour cette deuxième raison que nous avons choisi l'yttrium à celui du néodyme. De plus, comme nous l'avons rapporté dans le chapitre bibliographique les meilleures activités en polymérisation d'éthylène sont obtenues avec des catalyseurs à base d'yttrium.

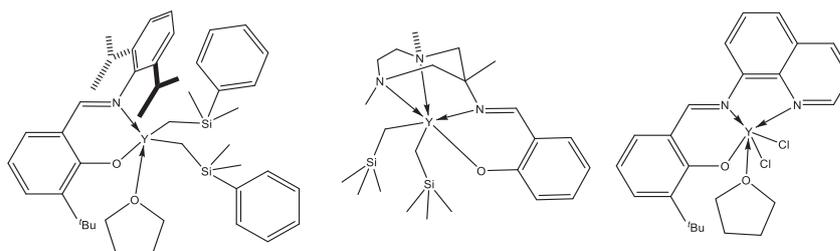


Figure 2 : Ensemble des complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium rapporté dans la littérature

Dans la littérature, il n'existe que trois complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium (Figure 2).³⁻⁵ Ces complexes n'ont pas été testés en polymérisation de diènes-1,3 ou d' α -oléfines. Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre bibliographie, il existe plusieurs voies d'accès pour former des complexes FI d'yttrium. Nous avons choisi la voie organométallique qui présente de nombreux avantages :

- Absence de sel dans le produit final.
- Forte réactivité des précurseurs organométalliques d'yttrium à la réaction de protonolyse par les ligands H-FI (à l'inverse de la voie chlorure).
- Grande variabilité des précurseurs organométalliques homoleptiques.

Malgré ces nombreux avantages, la formation de complexes mono-FI de terres rares est difficile à contrôler. En effet, des exemples dans la littérature montrent différentes réactions secondaires telles que : la C-H activation, l'alkylation de l'imine, la redistribution ou addition successive de ligands (Figure 3).⁵⁻⁷

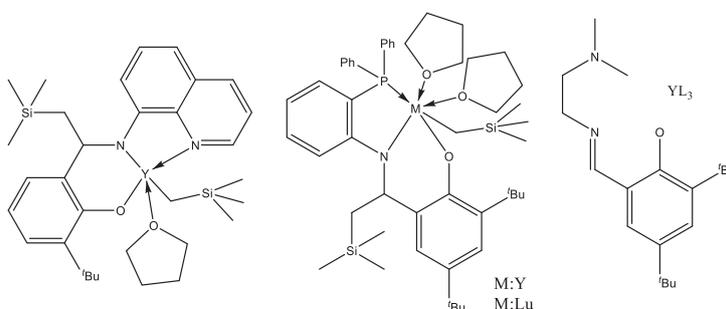


Figure 3 : Exemples de produits résultant de l'alkylation d'imine et de multi-additions lors de la réaction d'une phénoxy-imine sur un précurseur organométallique de terre rare

La nature du précurseur utilisé influe sur la stabilité du complexe formé après addition du ligand protique. C'est pour cela que les trois précurseurs $[Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2]$, $Y(1,3-(SiMe_3)_2C_3H_3)_3$ et $Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_3$ que nous avons isolés, seront utilisés pour obtenir les complexes mono-phénoxy-imine désirés. L'autre avantage d'utiliser différents précurseurs est que le groupement $-R$ (R : alkyle, benzyle, allyle) d'un complexe de type $(L^nX)MR_2$ peut influencer sur l'amorçage de la polymérisation (Figure 4).^{8,9}

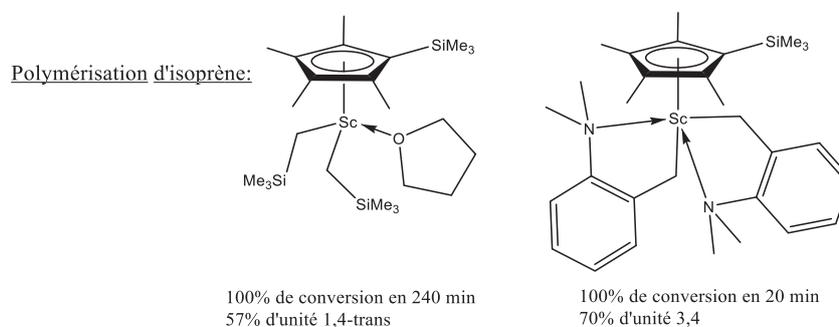


Figure 4 : Influence du groupement $-R$ (R : alkyle ou benzyle) sur la polymérisation de l'isoprène

En plus d'utiliser différents précurseurs, nous avons aussi synthétisé différents ligands phénoxy-imine (bidente et tridente).^{3,6} La structure du ligand FI a des effets sur la stabilité du complexe formé (Schéma 1). En effet, dans le cas des complexes bis-phénoxy-imine de zirconium, il a été démontré que l'encombrement stérique du ligand influe sur les propriétés catalytiques en polymérisation d'éthylène.¹⁰

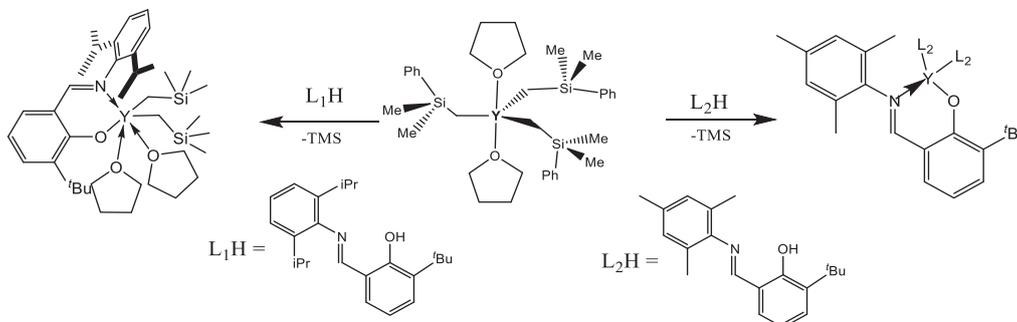


Schéma 1 : Influence de l'encombrement stérique du ligand phénoxy-imine sur la structure des complexes phénoxy-imine d'yttrium

Nous allons donc, dans un premier temps, synthétiser de nouveaux complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres puis, comme dans le chapitre précédent, les rendre cationiques après activation avec des activateurs borates pour accéder à des espèces très électrophiles, formant ainsi des complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium cationiques. Cette étape de cationisation permettant d'isoler des complexes cationiques est très importante, car généralement en polymérisation de diènes-1,3 ou d'éthylène, la structure de l'espèce active formée *in situ* peut être différente de celle attendue, ce qui rend difficile l'analyse d'une relation structure-réactivité. En effet, Chen et al ont démontré que selon l'encombrement stérique du ligand indenyle lié au scandium, l'activation par $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ donne deux complexes cationiques de structures différentes (Schéma 2).¹¹

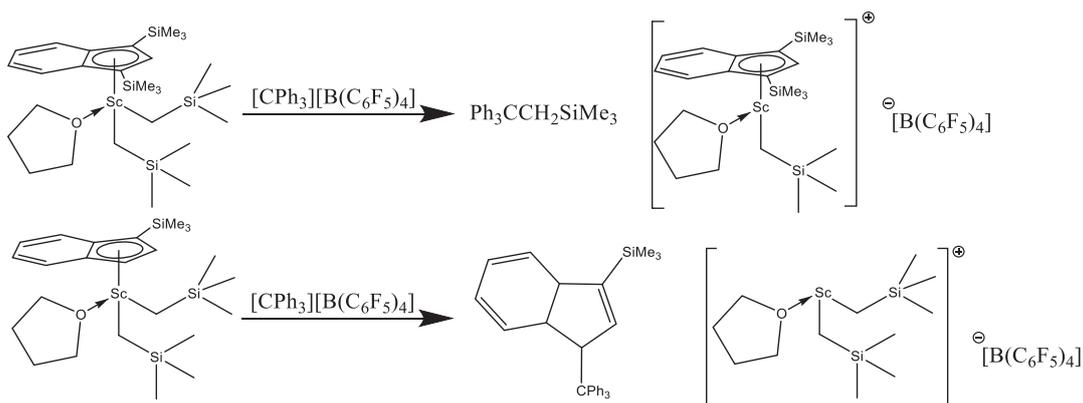


Schéma 2 : Abstraction d'alkyle versus du ligand indenyle abstraction par $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$

Une autre voie de synthèse de complexes mono-phénoxy-imine cationiques d'yttrium a été évaluée. Les précurseurs cationiques, synthétisés et isolés au chapitre II, ont été mis en contact avec différents ligands FI dans le but de former des complexes mono-phénoxy-imine cationiques d'yttrium.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude de complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium en polymérisation de diènes-1,3 et de l'éthylène.

II Synthèses des ligands HL¹⁻⁵

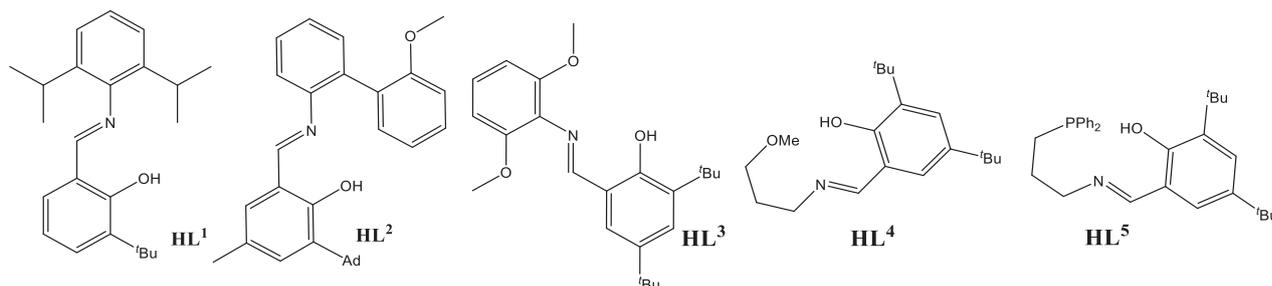


Figure 5 : Liste des différents ligands synthétisés

Différents ligands ont été synthétisés (Figure 5), un ligand bidenté (HL¹) et quatre ligands tridentés. HL¹ a été choisi car, comme il a été décrit par Piers et al., il donne un complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium ($L^1Y(CH_2SiMe_2Ph)_2(THF)$) stable en solution.³

Nous avons aussi voulu évaluer l'effet d'un groupement donneur sur la stabilité des complexes formés ainsi que sur l'activité des catalyseurs résultants en polymérisation. Nous avons donc synthétisé HL². Il s'agit d'un ligand tridenté et qui, par complexation au titane, permet de former une espèce très active en oligomérisation sélective de l'éthylène.¹² Avec la synthèse des composés HL³ et HL⁴, on pourra ainsi évaluer l'influence du type de bras espaceur. Pour finir, la phénoxy-imine HL⁵ nous permettra d'évaluer l'influence de la fonction portée par le bras espaceur.

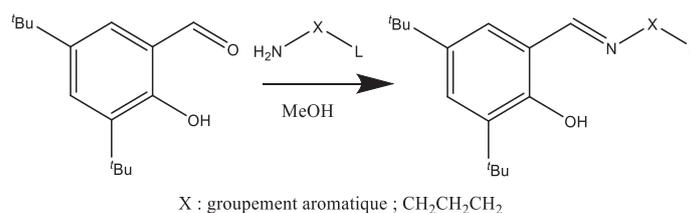


Schéma 3 : Synthèses des ligands FI

Ces ligands ont été formés par une réaction de condensation de Schiff entre un salicylaldéhyde et l'amine correspondante (Schéma 3). Ces ligands ont été entièrement caractérisés par RMN. La synthèse du ligand HL² a nécessité deux étapes supplémentaires (Schéma 4) : synthèse du 2'-méthoxy-[1,1'-biphényl]-2-amine et du 3-(adamantanyl)-2-hydroxy-5-méthyl-benzaldéhyde. La synthèse du 2'-méthoxy-[1,1'-biphényl]-2-amine a été effectuée par couplage de Suzuki avec un rendement de 54%. Le rendement de la synthèse du 3-(adamantanyl)-2-hydroxy-5-méthyl-benzaldéhyde est de 45%.

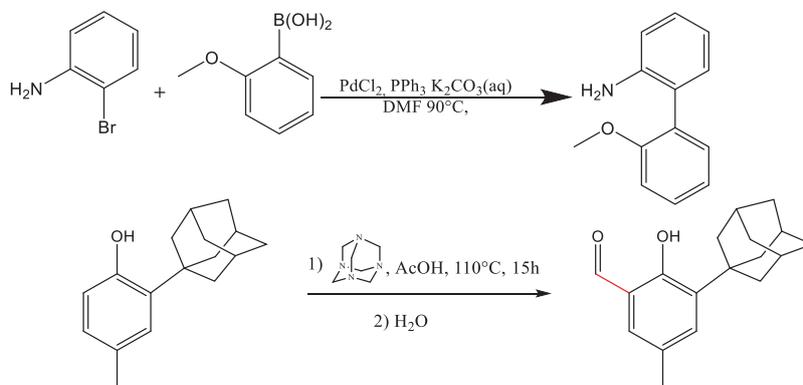


Schéma 4 : Synthèses des synthons permettant de former HL²

III Synthèses de complexes mono-phénoxy-imine cationiques à partir de précurseurs cationiques

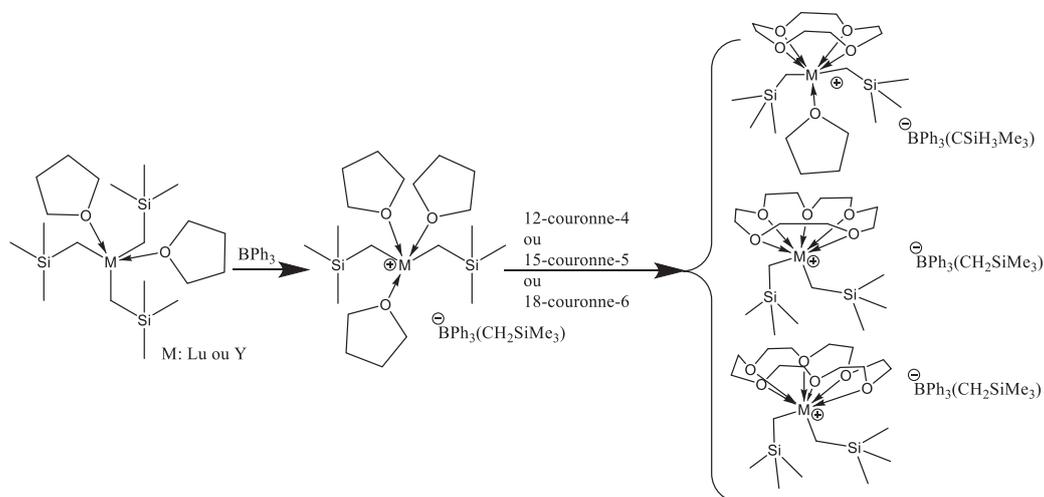


Schéma 5 : Addition de ligands éther couronne sur des complexes cationiques de terres rares.

Dans la littérature, les seuls exemples de complexes cationiques de terres rares utilisés comme réactifs pour former de nouveaux complexes cationiques ont été développés par Okuda et al. (Schéma 5).¹³ Ces nouveaux complexes cationiques sont issus de la réaction entre un éther couronne et les complexes cationiques $[M(CH_2SiMe_3)_2(THF)_3][BPh_3(CH_2SiMe_3)]$ ($M: Y$ ou Lu). Ces complexes n'ont pas été testés en polymérisation de diènes-1,3 ou d'éthylène. Le seul exemple où un complexe cationique a été utilisé comme réactif pour former de nouvelles espèces pour la polymérisation de diènes-1,3 est décrit en schéma 6. Le complexe formé est issu d'un échange d'anion. On notera que ces complexes doivent de nouveau être activés par un borate pour être actifs en polymérisation d'isoprène.¹⁴

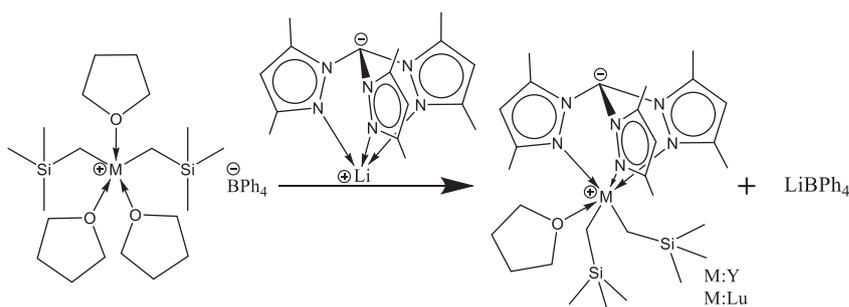
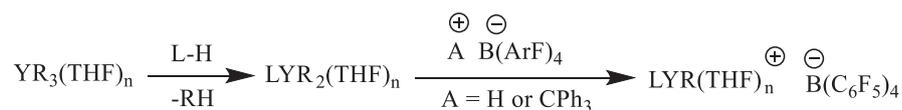


Schéma 6 : Formations de nouvelles espèces cationiques par échange d'anions

Ayant isolé trois précurseurs cationiques d'yttrium (chapitre 2), nous avons voulu évaluer une nouvelle voie d'accès aux complexes cationiques mono-FI d'yttrium. C'est une voie originale (Schéma 7) car, contrairement à celle décrite par Okuda et al., elle fait intervenir un réactif protique (et non L^n).

Voie classique de formation de complexes cationiques d'yttrium:



Nouvelle voie de formation de complexes cationiques d'yttrium:

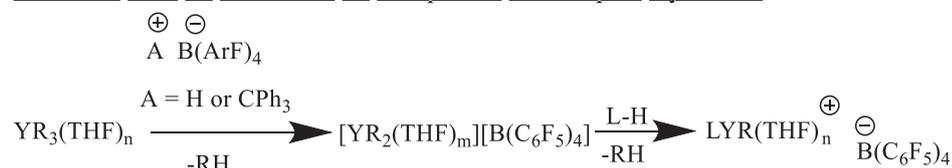


Schéma 7 : Comparaison des deux voies de synthèses permettant d'obtenir un complexe mono-ligandé cationique

a) Réactivité de $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**2a**) avec **HL¹**

Dans un tube RMN, nous avons mélangé $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**2a**) et **HL¹** (0,5 équivalent) dans le THF à température ambiante (Schéma 8). En n'utilisant seulement un demi-équivalent de ligand, nous devrions ainsi limiter les risques de formation du composé bis-phénoxy-imine d'yttrium par multi-addition.

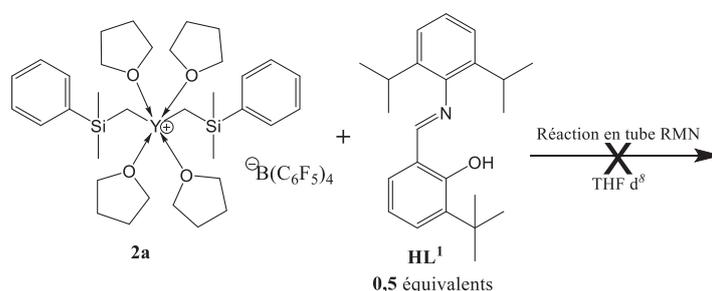


Schéma 8: Réaction de **2a** avec 0,5 équivalent de **HL¹** dans un tube RMN

Le spectre RMN ¹H confirme que le composé **HL¹** a entièrement réagi (absence du pic de l'alcool vers 14 ppm) (figure 6). On remarque aussi que le réactif **2a** n'a pas entièrement réagi (signal vers -0,5ppm). Plusieurs signaux (doublet) vers les 8 ppm correspondent aux signaux caractéristiques de proton d'une imine.

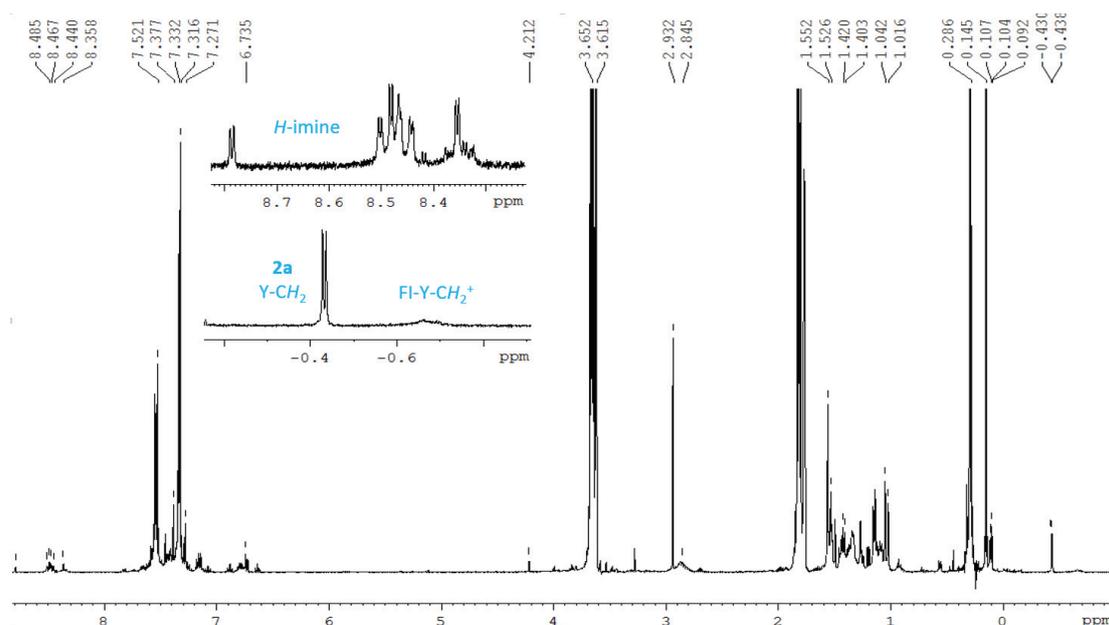


Figure 6 : Spectre RMN ^1H du produit de la réaction entre **2a** et HL^1 dans le THF-d_8

Une analyse par RMN 2D $^1\text{H-}^{89}\text{Y}$ a été effectuée pour approfondir les caractérisations. Ce spectre nous montre la formation d'une multitude de complexes d'yttrium (figure 7). En effet, sur le spectre yttrium, on remarque plusieurs signaux vers 200 ppm, un vers 100 ppm, deux vers 400 ppm et celui du réactif **2a**. Il y a donc plusieurs complexes d'yttrium en solution. Les différents signaux vers 200 ppm sont probablement des composés bis-phénoxy-imine cationiques, car ces signaux ne couplent pas sur le spectre proton avec un signal aux hauts champs (0 à 2 ppm) caractéristique d'une liaison Y-CH_2 . Le signal vers 100 ppm est sûrement issu d'une alkylation de l'imine. En effet, c'est vers les 4 ppm que se situent les signaux de type RArCHNR_2 . Pour finir, un des signaux de l'yttrium vers 400 ppm peut être le composé attendu : $\text{L}^1\text{-Y-CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}(\text{THF})_n^+$. Ce signal couple à la fois avec une imine et avec un pic vers les déplacements chimiques proche d' Y-CH_2 du complexe **2a**. Au vu de l'intensité du signal (proton et yttrium), cette espèce est très minoritaire.

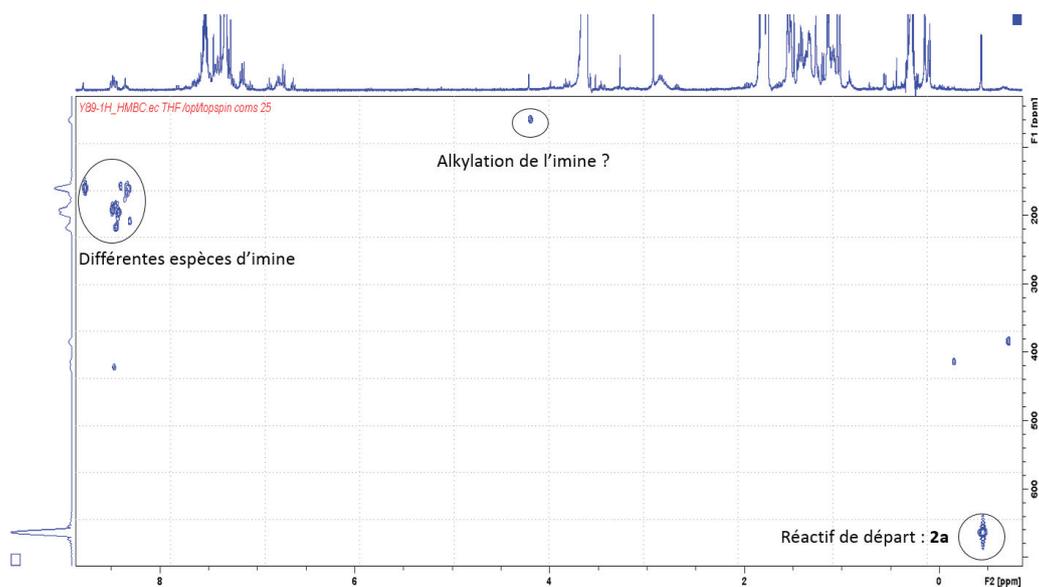


Figure 7 : RMN 2D ($^1\text{H-}^{89}\text{Y}$) du complexe **2a** en présence de HL^1 dans le THF-d_8

b) Réactivité de $[\text{Y}[\text{1,3-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3]_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**2b**) avec **HL¹**

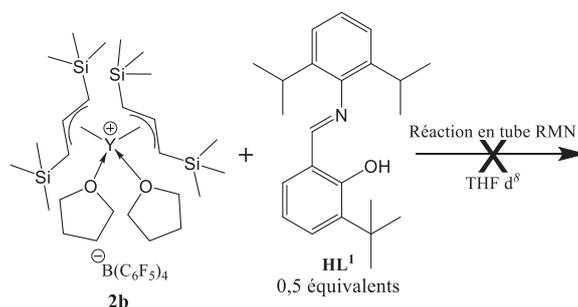


Schéma 9 : Réaction de **2b** avec 0,5 équivalent de **HL¹** en tube RMN

Nous avons retenté l'expérience, mais cette fois-ci avec le précurseur cationique $[\text{Y}[\text{1,3-(SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3]_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**2b**) (Schéma 9). L'analyse RMN ^1H montre que le réactif phénoxy-imine n'a pas entièrement réagi (présence du pic de l'alcool à 14 ppm) alors que celui-ci est en défaut (0,5 équivalent)(figure 8). Cela est d'autant plus surprenant que les pics du réactif **2b** sont absents.

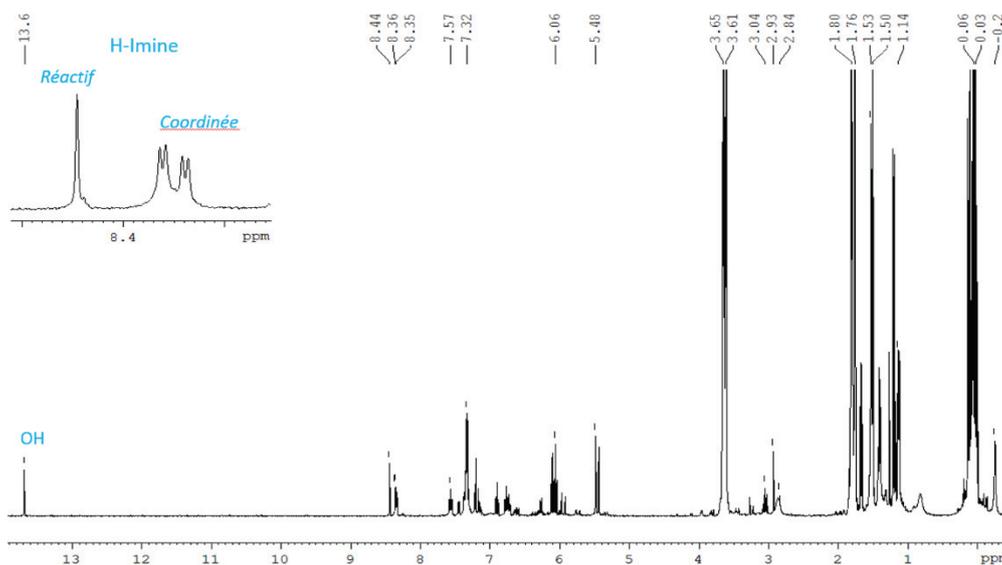


Figure 8 : RMN ^1H du produit de la réaction de **2b** avec **HL¹** dans le THF-d_8

Une analyse par RMN 2D ^1H - ^{89}Y a été effectuée. Cette analyse confirme l'absence du complexe **2b**. On voit 2 signaux d'yttrium qui couplent respectivement avec un proton de type imine. Il est peu probable que l'on forme une espèce mono-FI cationique, car on ne voit pas de signaux correspondant aux protons du groupement $(\text{Y}-(\text{Me}_3\text{SiCHCHSiMe}_3))$. Le produit formé est sûrement un complexe bis-phénoxy-imine cationique d'yttrium.

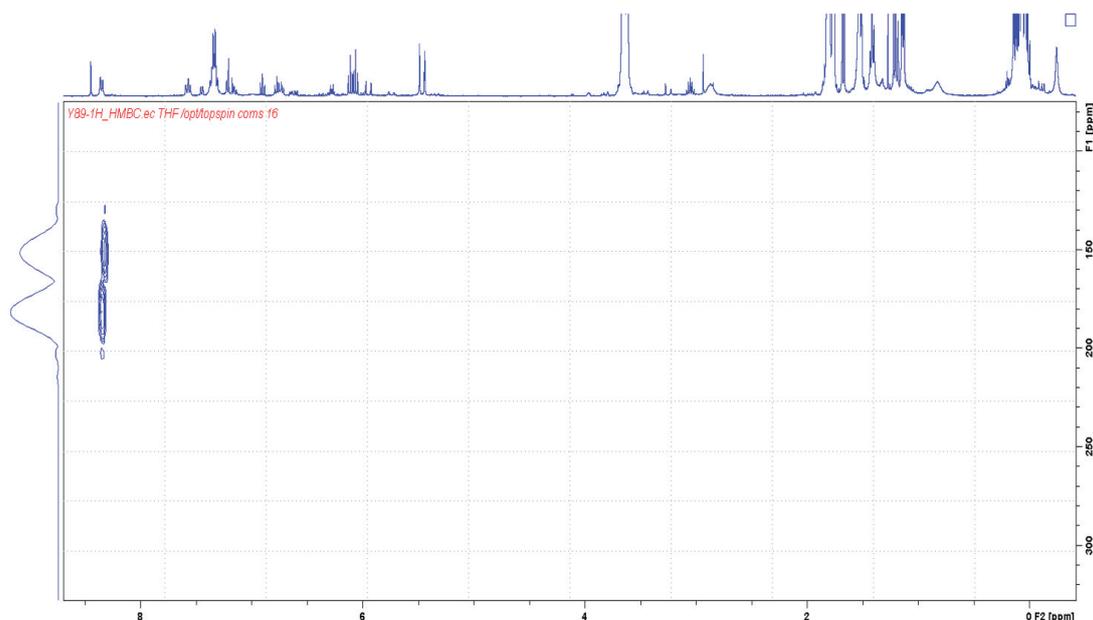


Figure 9 : RMN ^1H et 2D (^1H - ^{89}Y) du complexe **2b** en présence de HL^1 dans THF-d_8

Pour essayer d'expliquer l'absence du réactif **2b** (en excès) et la présence de HL^1 , nous avons émis deux hypothèses : l'instabilité du complexe **2b** dans le temps (comme nous l'avons vue dans le chapitre 2) et un calcul des quantités de matière peu fiable (dû à l'incertitude du nombre de THF dans la sphère de coordination du complexe **2b**).

c) Réactivité de $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**2c**) avec HL^1

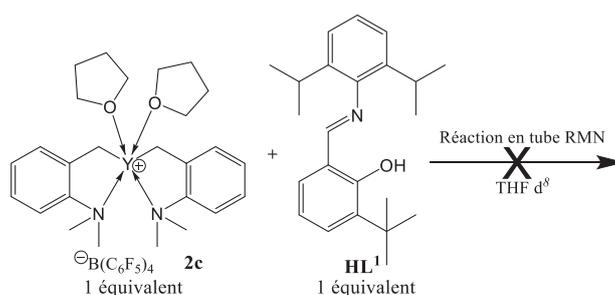


Schéma 10 : Réaction de **2c** avec 1 équivalent de HL^1 en tube RMN dans le THF-d_8

Dans le cas de la réactivité de HL^1 avec $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**2c**) en tube RMN, on remarque en RMN ^1H que les signaux des deux réactifs sont toujours présents ($-\text{OH}$ et Y-CH_2) (figure 10). Nous avons re-analysé l'échantillon une heure puis 18 heures plus tard. On remarque que l'intensité des signaux des réactifs diminue avec le temps. On remarque également, que l'intensité du signal (un doublet) proche du pic de l'imine HL^1 augmente avec le temps. Cela indique la formation d'un complexe phénoxy-imine d'yttrium où l'imine est coordonnée à l'yttrium. Il semblerait qu'après 18h il n'y ait plus du réactif **2c** (mais il reste du réactif HL^1).

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

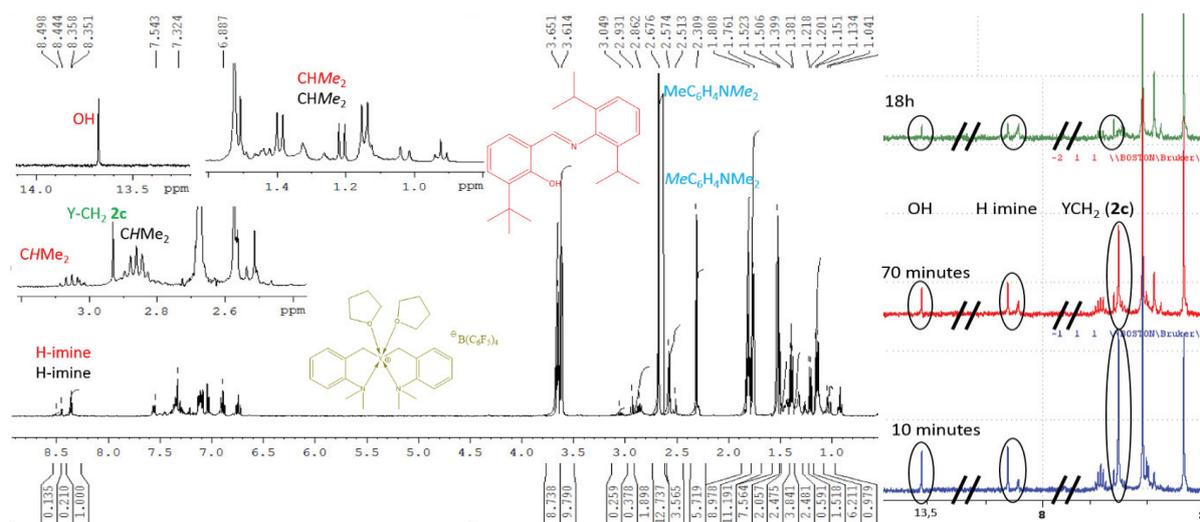


Figure 10 : Spectre RMN ^1H du produit de la réaction entre **2c** et HL^1 après 18h à température ambiante et superposition des spectres RMN ^1H à différents temps (10 min, 70 min et une nuit) dans le THF-d_8

Une RMN 2D ^1H - ^{89}Y a alors été effectuée. Ce spectre nous confirme la présence de l'imines coordonnées à l'yttrium. Cependant, ces signaux d'yttrium ne sont pas corrélés à des signaux aux hauts champs qui seraient le signe d'une liaison Y-CH_2 , ou d'une coordination du groupement NMe_2 sur l'yttrium comme dans le cas du complexe **2c** (2,89 ppm NMe_2 et 1,76 ppm YCH_2). Il est donc difficile de conclure sur la structure du/des produit(s) formé(s). Il se peut que le produit formé soit un complexe bis-phénoxy-imine cationique d'yttrium du fait d'une multi-addition mais ceci ne rend pas compte de la stoechiométrie utilisée. Une autre hypothèse est que le complexe cationique mono-phénoxy-imine n'est pas stable et se dégrade par C-H activation. Dans la littérature, différents cas de C-H activation du groupement alkyle en position ortho sur le cycle aromatique porté par l'imine ont été observés.^{15,16}

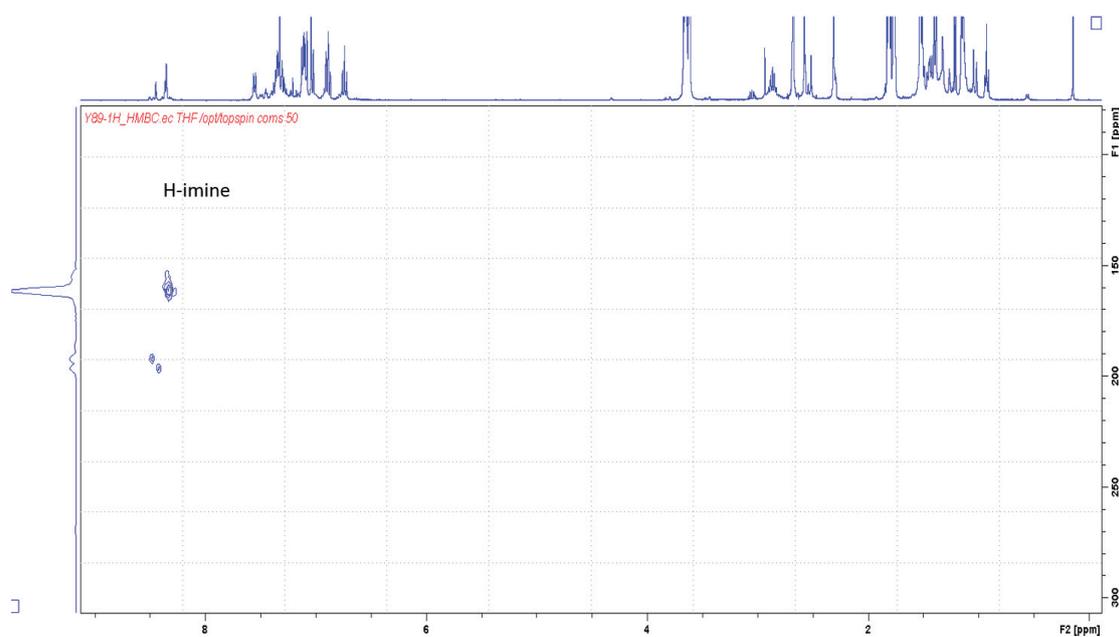


Figure 11 : RMN 2D (^1H - ^{89}Y) du complexe **2c** en présence de HL^1 après 18h à température ambiante dans THF-d_8

d) Réactivité de **2a** avec **HL²**

Nous avons vu que **HL¹**, en présence de précurseurs cationiques, ne permettait pas la formation d'un complexe mono-phénoxy-imine cationique d'yttrium bien défini, mais de plusieurs espèces. Nous avons donc testé un nouveau ligand (tridentate), **HL²** (schéma 11). Nous espérons avec ce réactif plus encombré stériquement et possédant un bras donneur former un complexe plus stable afin d'éviter la multi-addition.

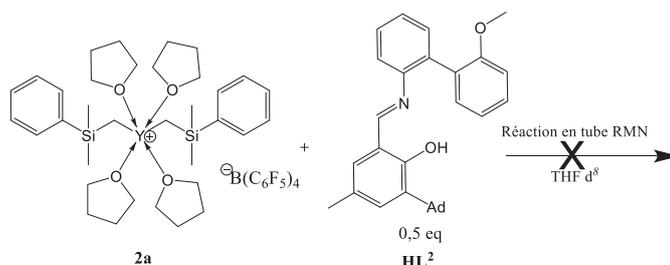


Schéma 11 : Réaction de **2c** avec 0,5 équivalent de **HL²** en tube RMN dans le THF-*d*₈

Le spectre RMN ¹H du produit nous montre que les deux réactifs sont encore présents dans le milieu (figure 12). On remarque de nombreux signaux (des doublets) vers 8 ppm caractéristiques d'imine coordonnée à l'yttrium. De plus, on observe un signal vers 4 ppm qui peut être dû à une alkylation de l'imine.

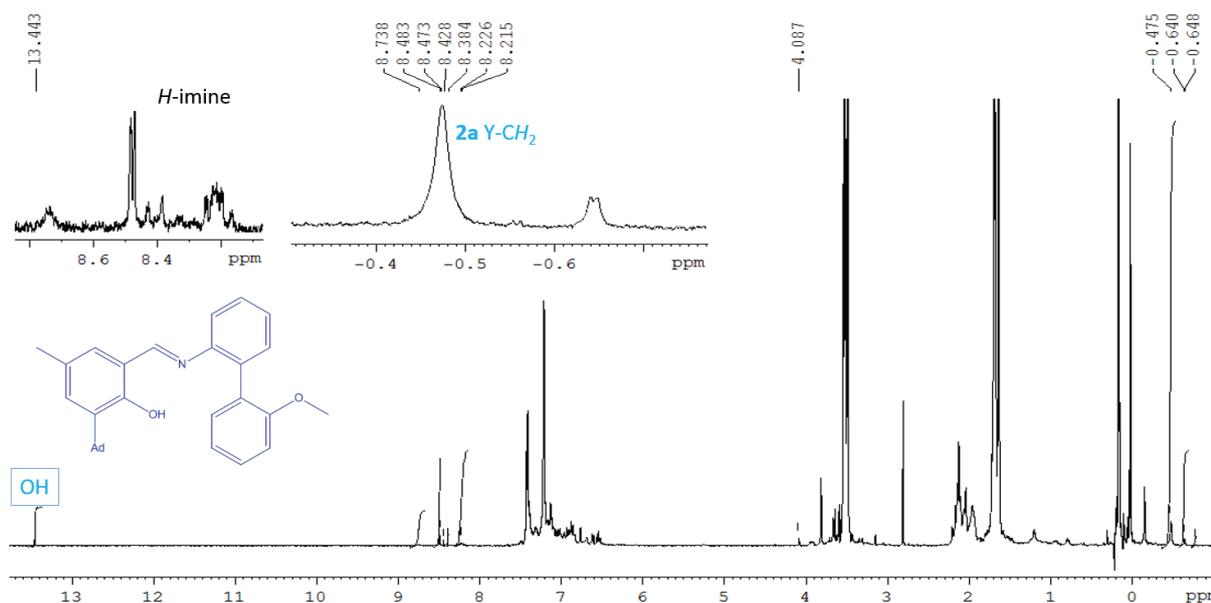


Figure 12 : Spectre proton du produit de la réaction entre **HL¹** et **2a** dans le THF-*d*₈

Une RMN 2D ¹H-⁸⁹Y a été ensuite effectuée, on remarque de nouveau de nombreux signaux d'yttrium. Parmi ces signaux, on retrouve le pic du réactif **2a**. Le signal à 4 ppm est bien corrélé à un signal en yttrium (60 ppm), il y a donc bien alkylation de l'imine. Entre 300 et 150 ppm, plusieurs signaux d'yttrium sont seulement corrélés à un pic d'imine (aucune corrélation avec un signal dans les hauts champs, caractéristique d'une liaison -YCH₂), ces complexes sont probablement des complexes bis-phénoxy-imine d'yttrium issus d'une multi-addition. À 408 ppm, le signal de l'yttrium

corrèle avec celui d'un signal de l'imine et un signal vers les -0,6 ppm (caractéristique d'une liaison Y-CH₂). Il est donc fort probable que cette espèce soit L²Y(CH₂SiMe₂Ph)(THF)_n⁺. Cependant, au vu de l'intensité des signaux, ce complexe est minoritaire. Nous nous sommes interrogés sur le mécanisme de formation l'espèce obtenue par alkylation de la fonction imine par le ligand -CH₂SiMe₂Ph. Le complexe cationique Y(CH₂SiMe₂Ph)₂(THF)_n⁺ pourrait tout d'abord réagir avec le phénol pour former un complexe aryloxy cationique intermédiaire. Le fort encombrement stérique autour du métal entrainerait alors la migration 1,3-suprafacial d'un groupement -CH₂SiMe₂Ph vers le carbone de la fonction imine. Cependant, il est fort probable que le complexe cationique Y(CH₂SiMe₂Ph)₂(THF)_n⁺ joue tout d'abord le rôle de simple agent alkylant, pour former dans un premier temps un complexe bis-alkylamido, la protonolyse par le phénol n'intervenant qu'ultérieurement.

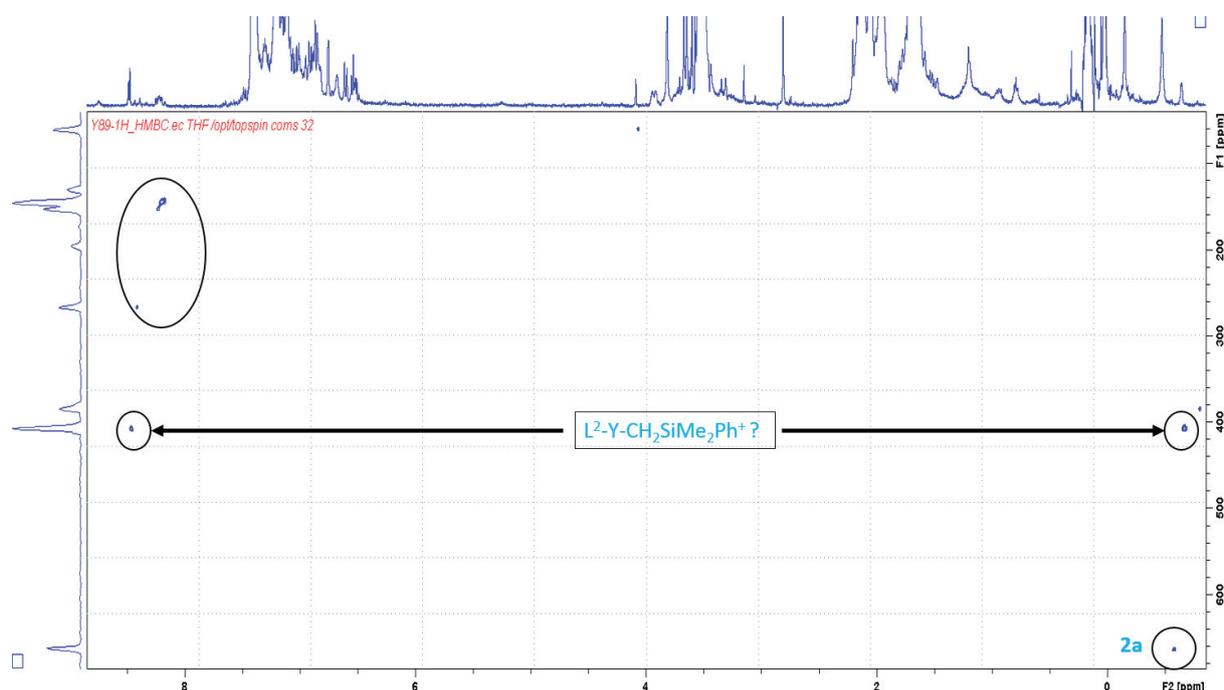


Figure 13 : RMN 2D (¹H-⁸⁹Y) du complexe **2a** en présence de HL¹ dans THF-d₈

Ces différentes expériences sont peu concluantes. On observe par RMN 2D (¹H-⁸⁹Y) la formation de plusieurs espèces cationiques. Parmi ces espèces, il semblerait que la majorité des espèces formées soient des complexes bis-phénoxy-imine cationiques. Ces spectres RMN ne nous permettent pas de connaître exactement la composition des produits formés. Nous nous sommes donc dirigés vers la voie la plus développée dans la littérature à savoir la synthèse des complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres puis leurs transformations en complexes cationiques par addition d'activateur borate.

IV Modélisation du déplacement de ligands des différents précurseurs d'yttrium

Dans le cadre de ma thèse, Lionel Perrin et Aymane El Bouhali (ICBMS, Université Lyon 1) ont effectué des calculs au niveau DFT afin de mieux comprendre la thermodynamique de la réaction de protonation entre différents précurseurs ($Y(1,3-(SiMe_3)_2C_3H_3)_3$ et $Y(CH_2PhNMe_2)_3$) et différents ligands (HL^1 et HL^{3-5}). Ces calculs permettent aussi de prévoir la stabilité des complexes attendus ou leurs évolutions vers d'autres complexes plus stables par des réactions secondaires (redistribution des ligands, alkylation d'imine...).

Approche théorique. Concernant la stratégie de modélisation, la fonctionnelle de la densité électronique APFD qui comprend le traitement de la dispersion au niveau empirique D2 a été employée pour calculer les énergies lors de la recherche conformationnelle et de l'évaluation de l'enthalpie libre des réactions d'échange de ligands. Un pseudopotentiel atomique quasi-relativiste à petit cœur a été utilisé pour représenter l'yttrium afin de remplacer les électrons spectateurs du noyau ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$) et ainsi réduire le coût de calcul. De même, les atomes de silicium et de phosphore ont été représentés par un pseudopotentiel de Stuttgart-Dresde-Bonn et leur base associée augmentée d'une fonction d de polarisation. Les autres atomes ont été décrits par un ensemble de bases tous électrons polarisées de qualité triple- ζ 6-311G(d,p). Le solvant, ici le toluène, a été représenté implicitement en utilisant le modèle de solvatation continu SMD. Les optimisations ont été complétées par des calculs de fréquence afin de caractériser la nature des points stationnaires et d'estimer les contributions à l'enthalpie libre. Enfin, des calculs de coordonnées de réaction intrinsèque (IRC) ont été effectués pour confirmer la connectivité des états de transition. L'ensemble des calculs ont été effectués avec la suite de logiciels Gaussian 09.

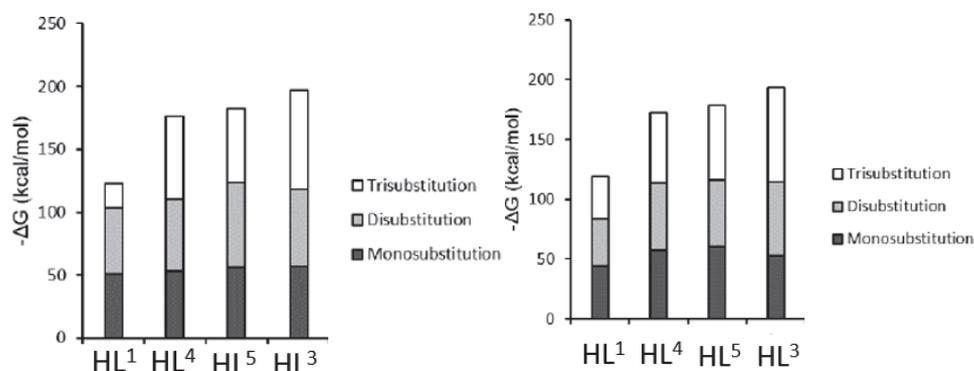


Figure 14 : Bilan thermodynamique (enthalpie libre, 298 K, 1 atm) de l'échange d'un ligand du précurseur (à gauche $Y(CH_2PhNMe_2)_3$ à droite $Y[1,3-(SiMe_3)_2C_3H_3]_3$) par un ligand FI (HL^1 , HL^{3-5}).

Bilan thermodynamique. Les déplacements successifs d'un ligand toluidinyle ou allyle par une FI est thermodynamiquement favorable de 20 kcal mol⁻¹ à 80 kcal mol⁻¹ en enthalpie libre (Figure 14). Cette tendance est essentiellement due à la très forte affinité de l'yttrium, métal très oxophile, pour l'oxygène. De plus, la chélation de l'azote et, dans certains cas, la présence du troisième groupement ancillaire donneur stabilise efficacement le complexe. À l'inverse, la présence d'un groupement ^tBu en position *ortho* de la fonction phénoxy ne permet pas de limiter le déplacement d'un ligand du précurseur par d'un deuxième ligand FI, indépendamment de sa structure. Ainsi, contrairement à nos attentes, nous avons découvert que des réactions de di- et de tri-substitution sont

thermodynamiquement favorables et que la stabilité des complexes augmente de manière significative au cours des substitutions successives. Toutefois, l'encombrement stérique autour de l'imine limite cet effet. Ainsi, dans le cas de HL¹, compte tenu de son encombrement stérique, il semble possible de piéger un complexe mono-FI d'yttrium en jouant sur le contrôle cinétique de la réaction de substitution sous réserve qu'il n'y ait pas de redistribution de ligands entre complexes.

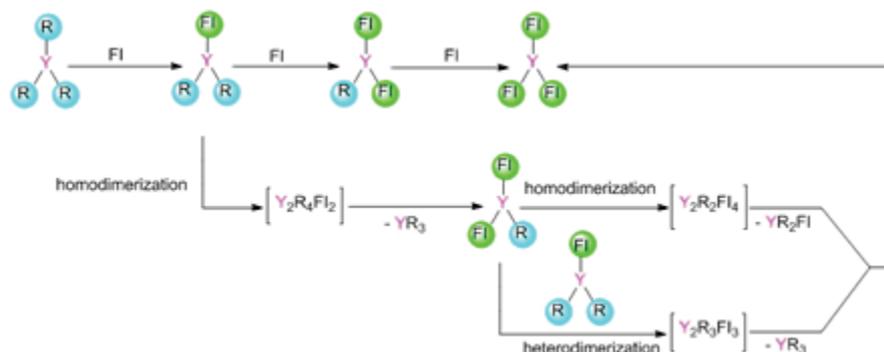


Figure 15 : Chemins réactionnels conditions à la formation de complexes polysubstitués.

Ainsi, parallèlement aux études décrites ci-dessus, le mécanisme de polysubstitutions de ligand au sein de complexes d'yttrium a été exploré afin de discriminer un mécanisme par déplacement successif d'un mécanisme d'échange par redistribution entre différents complexes d'yttrium (Figure 15). De plus, nous avons modélisé de nouveaux ligands (Figure 16). La figure 17 fournit une comparaison des bilans thermodynamiques entre le chemin de redistribution de ligands par dimérisation et celui substitution séquentielle. Pour les deux précurseurs, les complexes d'yttrium subissent préférentiellement – du point de vue thermodynamique – des réactions de substitution séquentielle relativement à de la redistribution de ligands.

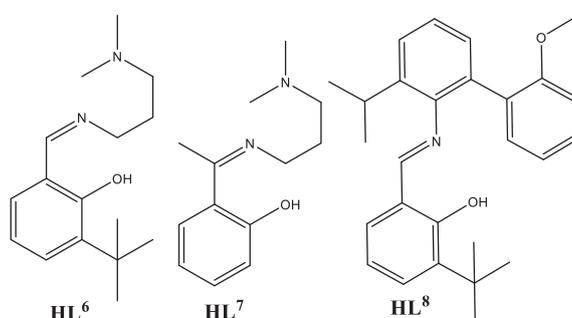


Figure 16 : Liste des différents ligands modélisés dans la DFT

De plus, deux dimères d'yttrium présentant un ligand FI ou un groupement allyle pontant ont été optimisés (Figure 17). Compte tenu de l'encombrement stérique engendré par le ligand FI, le dimère ponté par un groupement allyle est plus stable de 10 kcal.mol⁻¹ par rapport au dimère ponté par un ligand FI. Ceci n'est donc pas en faveur d'un mécanisme de redistribution du ligand FI entre complexes.

Afin les structures optimisées des complexes d'yttrium révèlent que le groupement allyle est sujet à des réarrangements haptotropiques au sein de ces complexes. En effet, un des deux ligands η³-allyle bascule vers un mode de coordination η¹ après la première substitution par le ligand HL¹. Suite à la seconde substitution le ligand allyle restant maintient un mode de coordination η³. Enfin, l'encombrement stérique des groupements isobutyle au sein du complexe trisubstitué Y-HL¹ induit une déco-coordination de l'un des groupes imine.

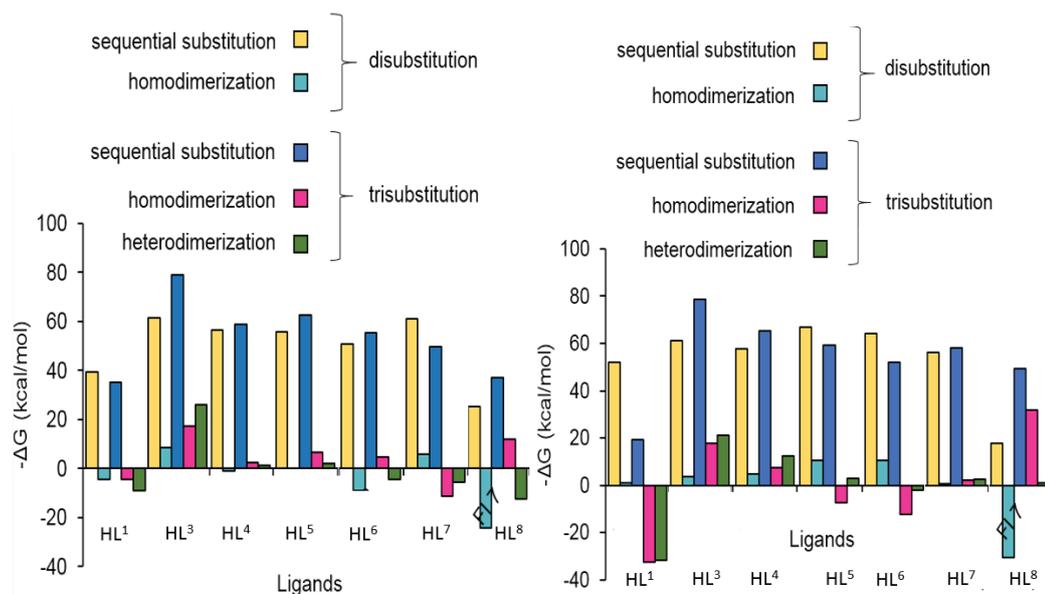


Figure 17 : Bilan thermodynamique du déplacement de ligands par substitutions successives relativement au chemin de redistribution de ligand par dimérisation pour les complexes $Y(CH_2PhNMe_2)_3$ (gauche) et $Y[1,3-(SiMe_3)_2C_3H_3]_3$ (droite).

L'ensemble de ces résultats de modélisation nous a conduit à étudier en priorité la réaction de HL¹ avec les différents précurseurs homoleptiques rapportés dans le chapitre 2.

V Formation, caractérisation et stabilité du complexe cationique [L¹Y(CH₂SiMe₂Ph)(THF)₃][B(C₆F₅)₄]

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, seulement deux complexes mono-phénoxy-imine bis-alkyls d'yttrium ont été isolés. Parmi ces deux complexes, le complexe L¹Y(CH₂SiMe₂Ph)₂(THF) nous a semblé prometteur. En effet, Piers et al. ont démontré que ce complexe était stable en solution jusqu'à 60 °C.³

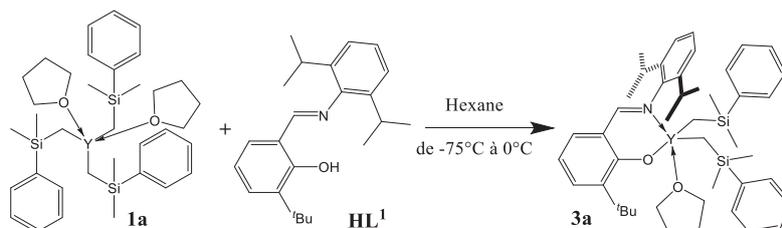


Schéma 12 : Synthèse du complexe 3a

Nous avons donc synthétisé et isolé le complexe L¹Y(CH₂SiMe₂Ph)₂(THF) avec un rendement de 62% après purification. Ce complexe a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et par analyse élémentaire. L'ensemble de ces analyses sont en accord avec les résultats reportés par Piers et al (Partie expérimentale).

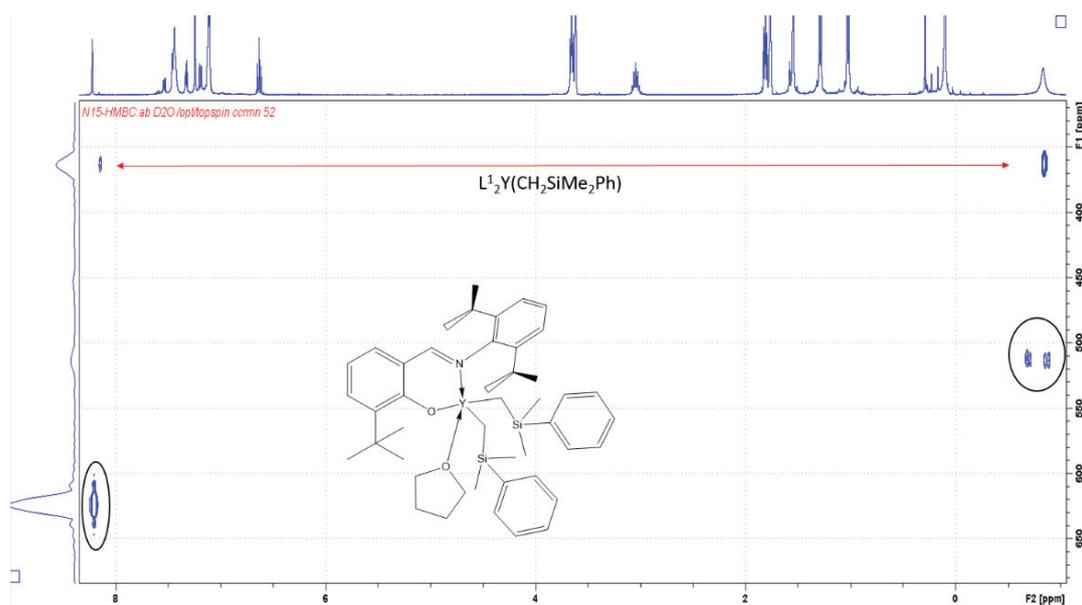


Figure 18 : RMN 2D (¹H-⁸⁹Y) dans le THF-d₈ du complexe 3a à 300K

Nous avons caractérisé ce complexe pour la première fois par RMN de l'yttrium (INEPT, RMN 2D ¹H-⁸⁹Y) (figure 18-19). Les analyses de ce complexe à température ambiante de RMN de l'yttrium ne sont pas cohérentes. En effet, en spectre RMN 2D (¹H-⁸⁹Y), contrairement au résultat attendu, on observe 3 signaux en RMN ⁸⁹Y au lieu d'un seul. La technique RMN 2D (¹H-⁸⁹Y) est une analyse très sensible car elle a permis de détecter une impureté, le complexe portant deux ligands FI, L¹₂Y(CH₂SiMe₂Ph)(THF). Les deux signaux d'yttrium couplent avec un proton du complexe : un signal de l'yttrium (vers 600 ppm) couple avec le proton de l'imine, l'autre (vers 500 ppm) avec le

groupement Y-CH₂. Une analyse INEPT a été effectuée. Ce spectre RMN ⁸⁹Y ne montre qu'un seul des deux signaux (le signal à 513 ppm) (Figure 19).

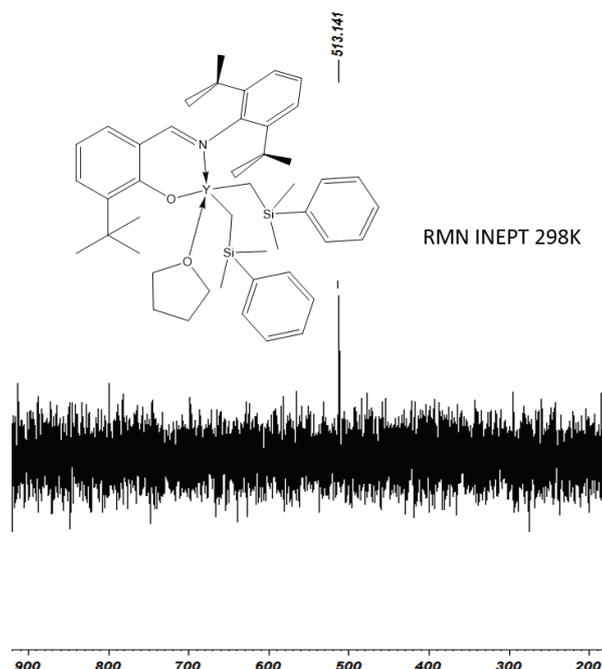


Figure 19 : RMN INEPT à 298K dans le THF-d₈ du complexe 3a

Nous avons refait des RMN ¹H à différentes températures pour obtenir une meilleure résolution du signal YCH₂. Il fallait chauffer à 330 K pour avoir un doublet bien défini avec une constante de couplage de J_{Y-CH₂} = 2,7 Hz. Une meilleure résolution du signal -YCH₂ en RMN ¹H a permis d'améliorer le spectre RMN Y⁸⁹ (INEPT). Le spectre RMN 2D à 330K (figure 20) montre un signal d'yttrium qui est en corrélation avec le proton de l'imine et les protons méthylènes liés au centre Y (Y-CH₂). Les résultats de RMN de l'yttrium (l'INPET) à 330K est en accord avec la RMN 2D.

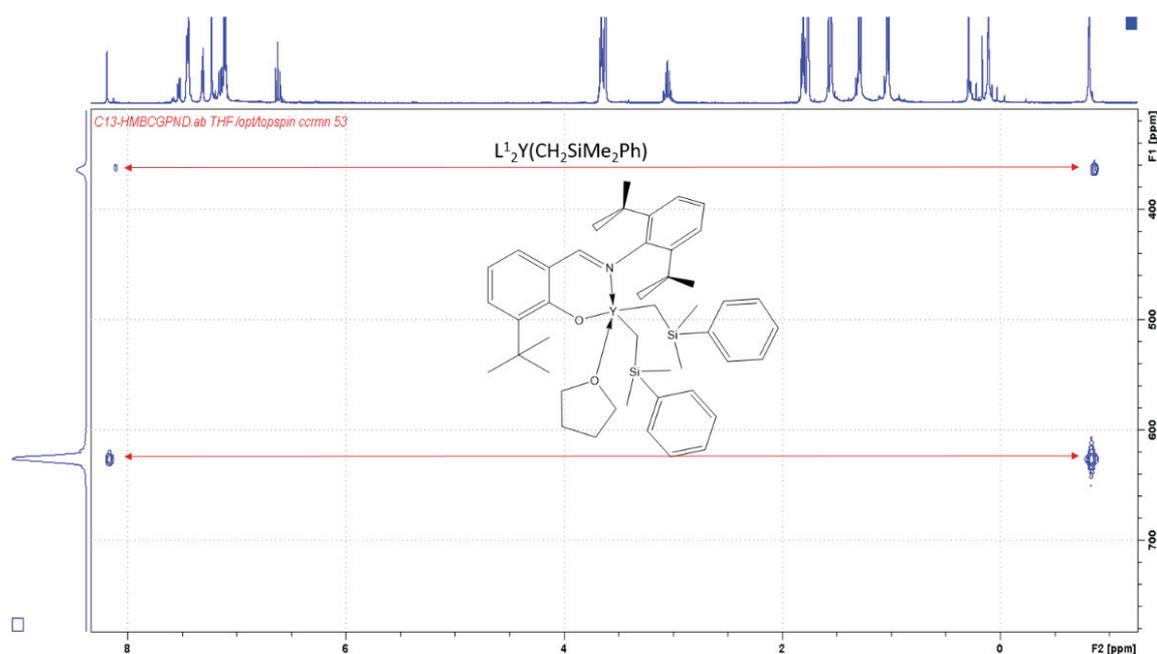


Figure 20 : RMN 2D (¹H-⁸⁹Y) dans le THF-d₈ du complexe 3a à 330K

a) Formation du complexe cationique

Comme dans le cas du chapitre 2, nous avons voulu former puis isoler le complexe cationique **4a** à partir du complexe neutre **3a**. Ce complexe sera dans le chapitre suivant utilisé comme précatalyseur pour la polymérisation de diènes-1,3 et d'éthylène.

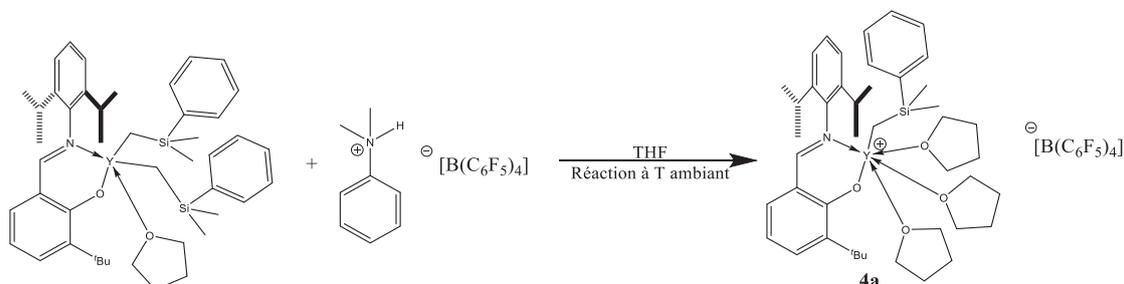


Schéma 13 : Synthèse du complexe **4a**

Le complexe mono-phénoxy-imine $L^1Y(CH_2SiMe_2Ph)_2(THF)$ a été utilisé pour former un nouveau complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium cationique **4a** $[L^1Y(CH_2SiMe_2Ph)(THF)_3][B(C_6F_5)_4]$. Cette synthèse a été effectuée à température ambiante en boîte à gants. Nous avons choisi l'ammonium borate $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ comme activateur, car celui basé sur le cation trityl $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ polymérise le THF. Le rendement de la réaction après purification par lavage avec l'heptane, est de 56 %.

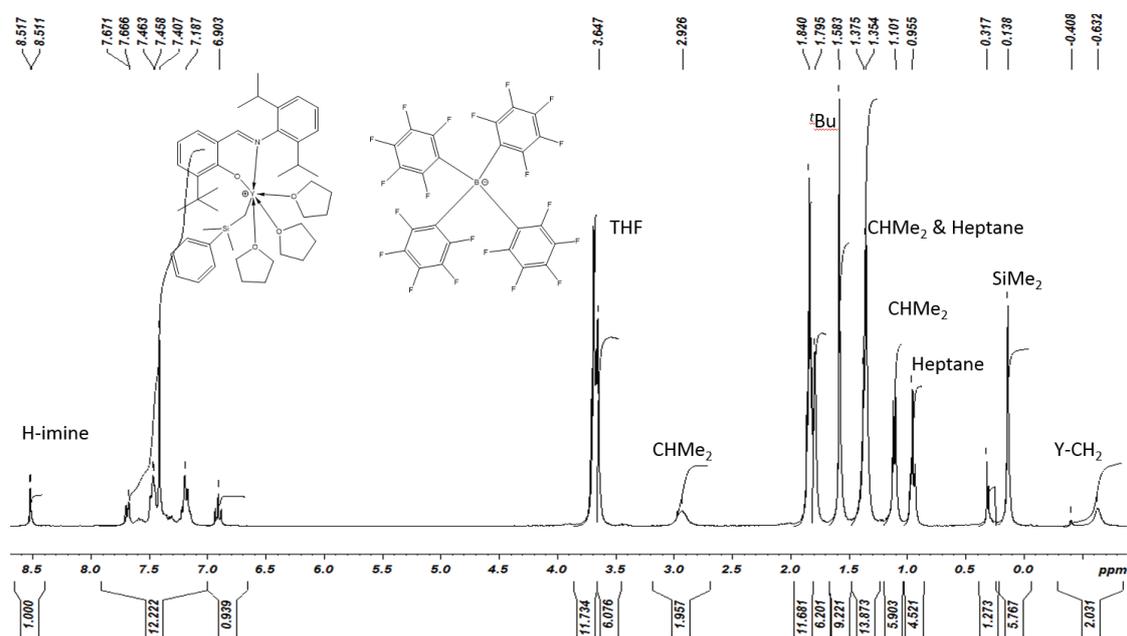


Figure 21 : Spectre RMN 1H dans le THF- d_8 du complexe **4a**

Le spectre RMN 1H montre la présence de deux impuretés, l'heptane (signaux vers 1 ppm) et le produit de la réaction, $PhSiMe_3$ (moins de 5 % massique, signaux vers ppm, caractéristiques des protons $-SiMe_3$). L'intégrale des protons du THF libre à 3,65 ppm après échange avec le solvant de la RMN (THF d_8), montre que le complexe comporte obtenu 3 THF dans la sphère de coordination (figure 19). Des analyses complémentaires ont été effectuées telles que les spectres RMN ^{13}C , ^{19}F et ^{11}B . La RMN du ^{11}B montre un signal avec un déplacement chimique de 16,6 ppm équivalent à la valeur obtenue pour l'activateur borate $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$. Cependant, la RMN du ^{19}F montre un

décalage vers les hauts champs d'environ 1,8 ppm par rapport à l'activateur borate. Ces analyses sont en accord avec le spectre RMN ^1H . Le spectre RMN 2D ^1H - ^{89}Y a également été réalisé à 330K pour les mêmes raisons que le complexe neutre. On remarque que la cationisation du complexe entraîne un déplacement chimique du signal de l'yttrium vers les hauts champs (413,2 ppm contre 626,7 ppm pour le complexe $\text{L}^1\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})$ à 330K) (figure 22). L'analyse élémentaire effectuée sur le complexe isolé est en accord avec la formation du complexe cationique attendu avec trois THF dans la sphère de coordination du métal.

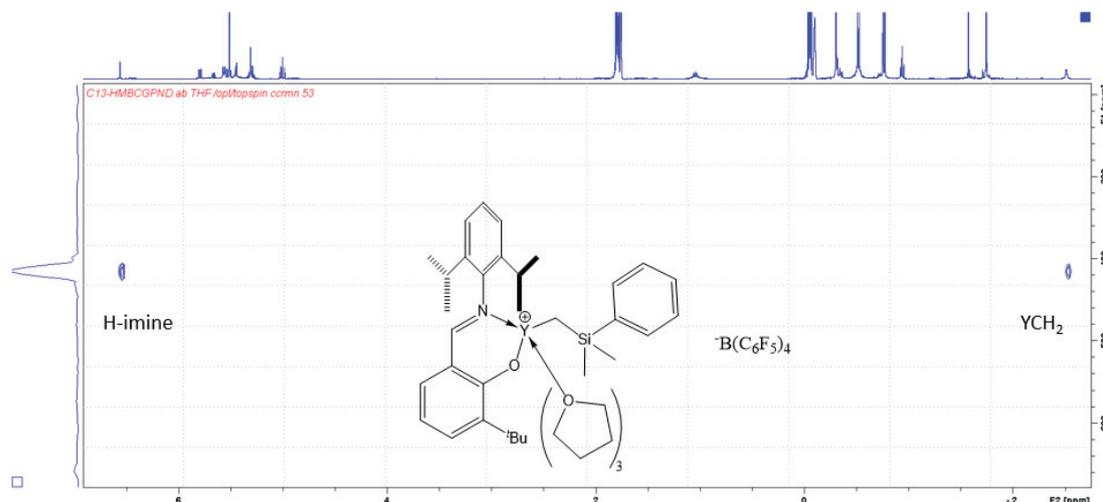


Figure 22 : RMN 2D $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ NMR dans le THF-d_8 (333K) du complexe $[\text{L}^1\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Afin d'essayer de caractériser ce complexe avec la diffraction RX, plusieurs tests de cristallisations ont été effectués. Le complexe **4a** a été solubilisé dans un minimum de THF puis laissé plusieurs jours à -30°C , mais malheureusement nous n'avons pas observé la formation de cristaux. Cette expérience, renouvelée avec une autre solution plus apolaire composé d'un mélange THF/alcane, ne permet pas d'accéder à des cristaux du complexe **4a**. Ce résultat n'est pas surprenant puisque très peu de cristaux de complexes cationiques de terres rares ont été isolés et reportés dans la littérature. De plus, parmi ces complexes cationiques, la majorité est formée avec le contre-anion $[\text{BPh}_4]$. Seulement un seul complexe cationique avec l'anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ a été rapporté.¹⁷ Il est donc fort probable que l'anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ne favorise pas la formation de cristaux.

Tableau 1 : Analyse élémentaire du composé **4a** (les ratio sont donnés en mole)

Composé	%C	%H	%N	%B	C/Y	H/Y
Composé théorique 4a	55,56	4,59	0,95	0,74	68,11	67,52
Composé analysé	53,71	4,41	0,74	0,65	65,84	64,87

b) Autre voie de synthèse et stabilité du complexe cationique

La polymérisation de diènes-1,3 ou de l'éthylène se fait dans des solvants apolaires et généralement la formation de l'espèce active se fait *in situ*. Les chercheurs admettent que le complexe cationique formé est issu de la protonolyse du fragment -R (R : alkyle, benzyle ou allyle) en

utilisant l'activateur $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ou de l'abstraction de ce même fragment en utilisant l'activateur $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Après avoir pu isoler le complexe cationique **4a**, nous avons voulu savoir si l'on pouvait obtenir ce même résultat dans d'autres solvants proches de ceux utilisés en polymérisation (toluène, benzène). Nous avons fait réagir **4a** et $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dans le toluène. Après avoir évaporé le toluène et lavé le produit obtenu avec le pentane pour éliminer les produits secondaires de la réaction, le complexe cationique a été analysé par RMN ^1H dans le THF- d_8 permettant ainsi la comparaison avec le complexe cationique **4a**, produit dans le THF. On remarque qu'il ne reste plus de trace du complexe neutre (signal de l'imine à 8,2 ppm dans le THF- d_8). De plus, le complexe cationique **4a** est présent mais sa formation s'accompagne de produits secondaires (figure 23). On observe plusieurs doublets vers 8,5 ppm (en plus de celui de **4a**) et un doublet vers 8,80 ppm. La cationisation du complexe **3a** dans le toluène entraîne la formation de plusieurs espèces, dont le complexe **4a**. Il est donc difficile dans ce cas d'attribuer l'activité catalytique en polymérisation aux espèces présentes en solution dans le toluène et d'établir une relation structure-réactivité. Il est donc préférable d'isoler le complexe cationique avant sa mise en œuvre en polymérisation.

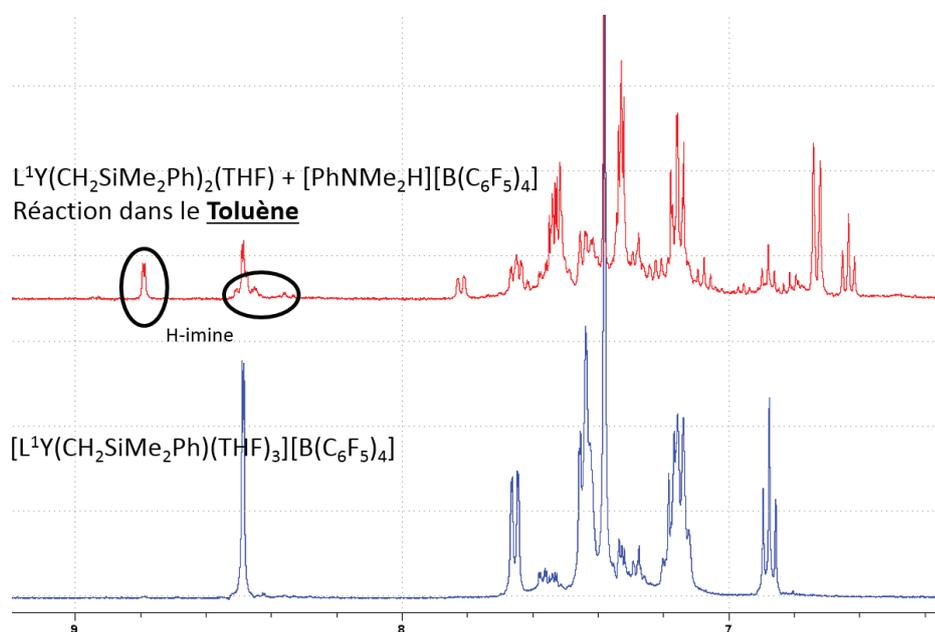


Figure 23 : Superposition des RMN ^1H dans THF- d_8 de(s) produit(s) issu(s) de la cationisation dans deux solvants (Toluène en haut, THF en bas)

Nous avons voulu tester la cationisation de **3a** avec un autre activateur $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dans le benzène d_6 . Cette réaction entraîne l'apparition de deux phases, une phase transparente et une phase jaune vif au fond du tube. Le spectre RMN ^1H nous permet de voir que la partie supérieure est composée des molécules solubles dans le benzène. Le spectre RMN ^1H du produit brut nous montre que le réactif **3a** a entièrement réagi (absence du signal de l'imine à 7,95 ppm). Nous avons bien la présence du sous-produit de la réaction : $\text{PhSiMe}_2\text{CH}_2\text{CPh}_3$ (signaux entre 2,5 et 2,1 ppm).¹⁸ De plus, un signal à 5,41 ppm a été observé et attribué à au proton quaternaire acide dans le composé HCPH_3 . Cela atteste de la formation d'une autre espèce cationique. Ces résultats nous montrent une différence de réactivité du complexe **3a** en fonction du solvant utilisé lors de la cationisation.

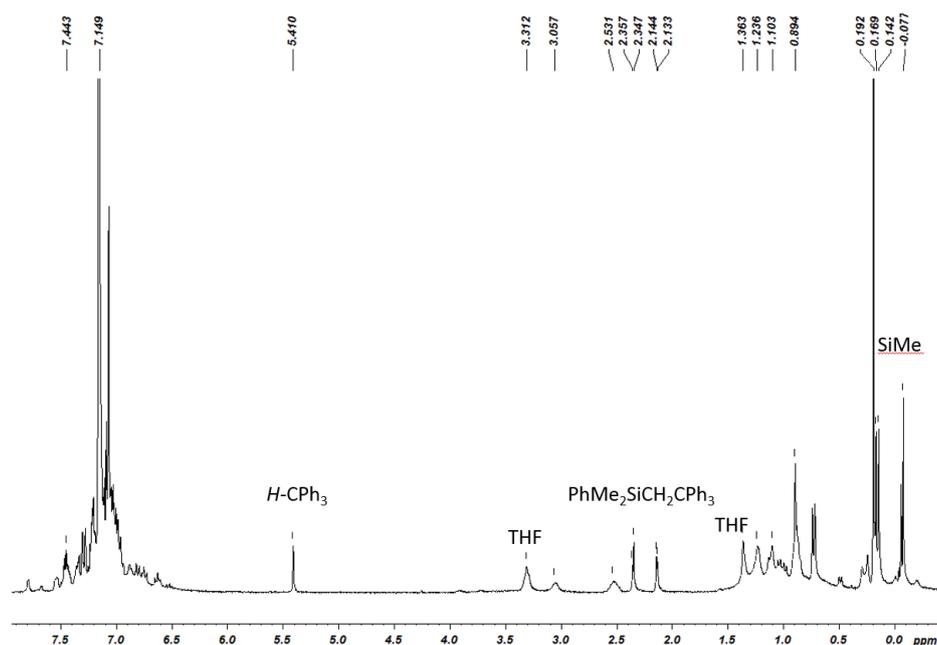


Figure 24 : Spectre RMN ^1H du produit de la réaction $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ avec **3a** dans le C_6D_6

Nous avons ensuite désiré savoir si le complexe **4a** est stable dans des solvants apolaires utilisés en polymérisation tels que le toluène ou le pentane. Ce complexe est très peu soluble dans les solvants apolaires (toluène, pentane...). Quelques milligrammes de ce complexe ont été analysés par RMN ^1H dans différents solvants (THF- d_8 puis C_6D_6 puis de nouveaux THF- d_8). Entre ces différentes analyses, le solvant a été évaporé et on constate que les deux RMN dans le THF- d_8 sont presque identiques et qu'il n'y a pas d'évolution du complexe **4a** dans le toluène. Les faibles différences que l'on note sont la disparition du solvant de lavage et l'apparition de quelques signaux entre 1 et 1,5 ppm. On peut donc en conclure que ce complexe cationique est stable dans des solvants apolaires. Le complexe cationique pourra donc être mis en œuvre dans le toluène pour la polymérisation d'oléfines et de diènes conjugués.

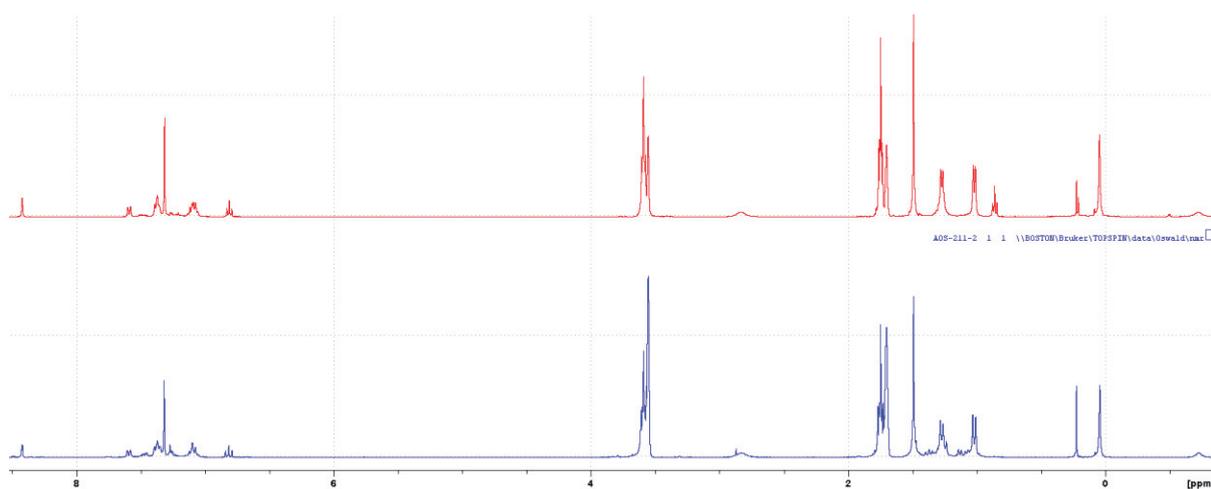


Figure 25 : Superposition des spectres ^1H du complexe **4a** dans le THF- d_8 (haut) et du même complexe après sa mise en suspension dans le C_6D_6 puis solubilisation dans le THF- d_8 (bas)

VI Réactivité de HL¹ avec différents précurseurs homoleptiques

a) Utilisation du précurseur Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₃

Comme nous venons de le voir, le ligand HL¹ a été utilisé par Piers et al. pour la formation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium. En plus d'avoir utilisé le précurseur Y(CH₂SiMe₂Ph)₃(THF)₂ pour la synthèse de **3a**, le précurseur Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ a été aussi testé dans les mêmes conditions

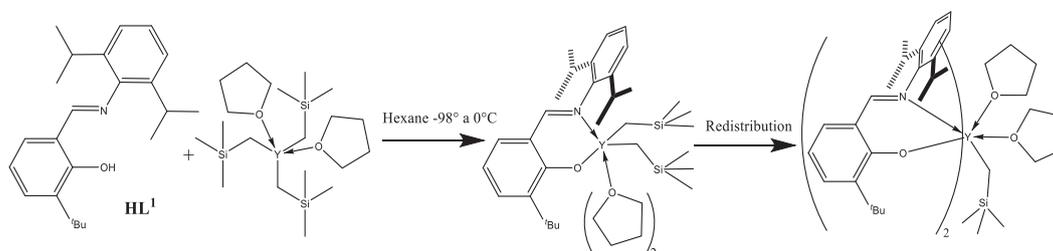
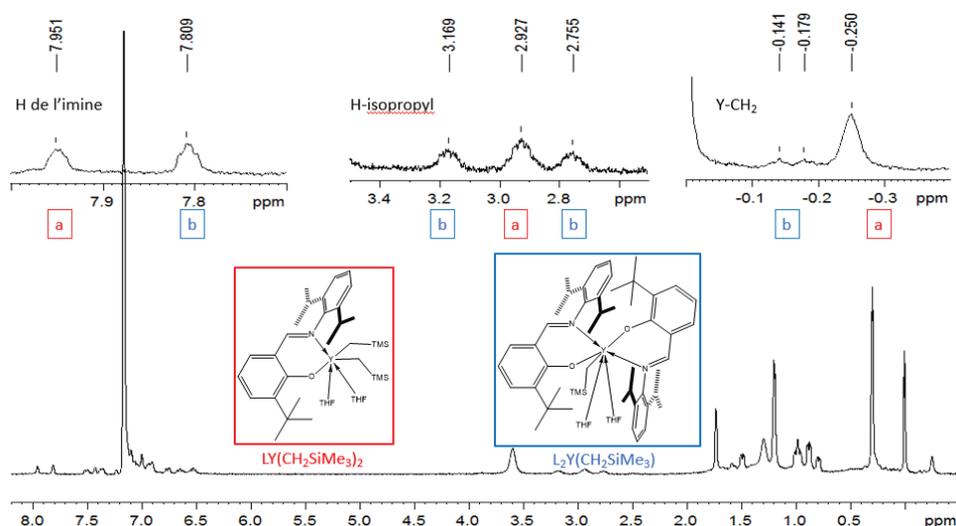


Schéma 14 : Formation du complexe L¹Y(CH₂SiMe₃)₂(THF)₂ qui avec le temps, se redistribue pour former le complexe L²Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂

Un phénomène de redistribution de ligand a été rapporté dans la littérature quand le précurseur utilisé est le Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂. Nous avons aussi observé ce phénomène (figure 26). Après avoir fait réagir HL¹ avec Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂, nous avons isolé un mélange de complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium et bis-phénoxy-imine d'yttrium (figure 26). En chauffant à 60°C une nuit, nous avons observé la disparition des signaux en RMN ¹H du complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium et l'augmentation en intensité des signaux correspondant au complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium (figure 26). Cependant, on n'observe pas le signal correspondant aux protons du complexe précurseur, Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂.



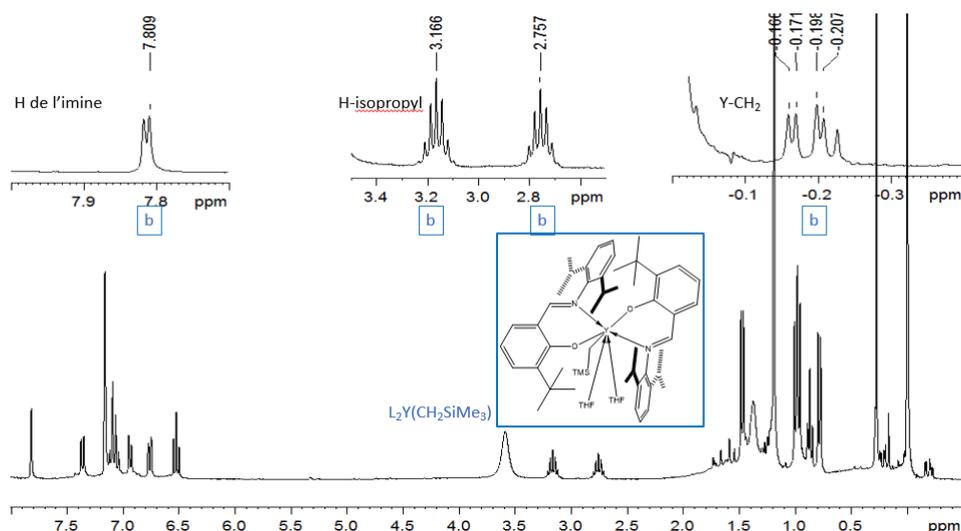


Figure 26 : Comparaison des deux spectres RMN ^1H dans le C_6D_6 de la réaction $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ avec HL^1 avant (spectre du haut) et après (spectre du bas) chauffage une nuit à 60°C

b) Utilisation du précurseur allyle 1b

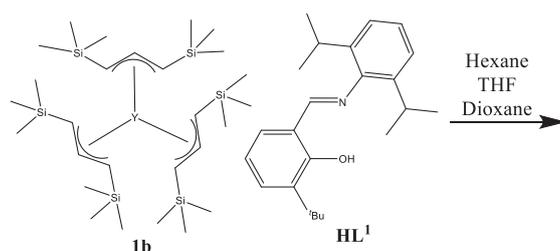


Schéma 15 : Réaction de 1b avec un équivalent de HL^1 dans différents solvants

Ce précurseur à l'avantage d'être dépourvu de ligand basique THF dans sa sphère de coordination. Si la protonolyse du ligand se fait dans un milieu apolaire, cela permettra sans doute d'obtenir un complexe phénoxy-imine d'yttrium sans THF. Ceci peut avoir son importance dans la mise en œuvre en catalyse de polymérisation car le THF peut-être un poison en gênant la coordination du diène ou l'éthylène lors de la réaction de polymérisation.

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

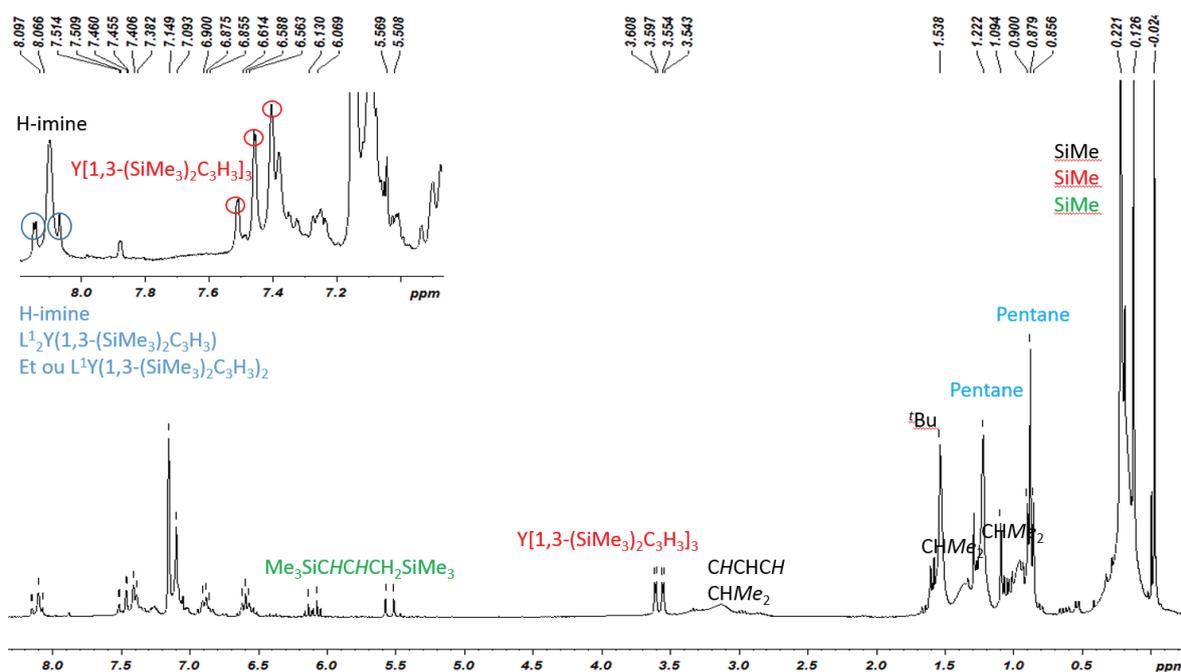


Figure 27 : Spectre RMN ^1H dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1b** avec un équivalent de HL^1 dans l'hexane

Nous avons utilisé le même protocole que celui de la formation du complexe **3a**, mais en utilisant **1b** au lieu de **1a**. Le spectre RMN ^1H (figure 27) après lavage nous montre que l'imine a entièrement réagi (absence du pic de l'alcool), et l'on observe le produit de la réaction de protonolyse, $\text{Me}_3\text{SiCHCHCH}_2\text{SiMe}_3$, ainsi que le solvant de lavage. De plus, des signaux d'imine à 8,10 et 8,07 ppm sont présents dans le spectre RMN ^1H . Etant donné qu'il reste du complexe précurseur **1b**, on peut penser à une multi-addition de HL^1 . Les intégrales ne permettent pas de conclure sur la structure des complexes formés.

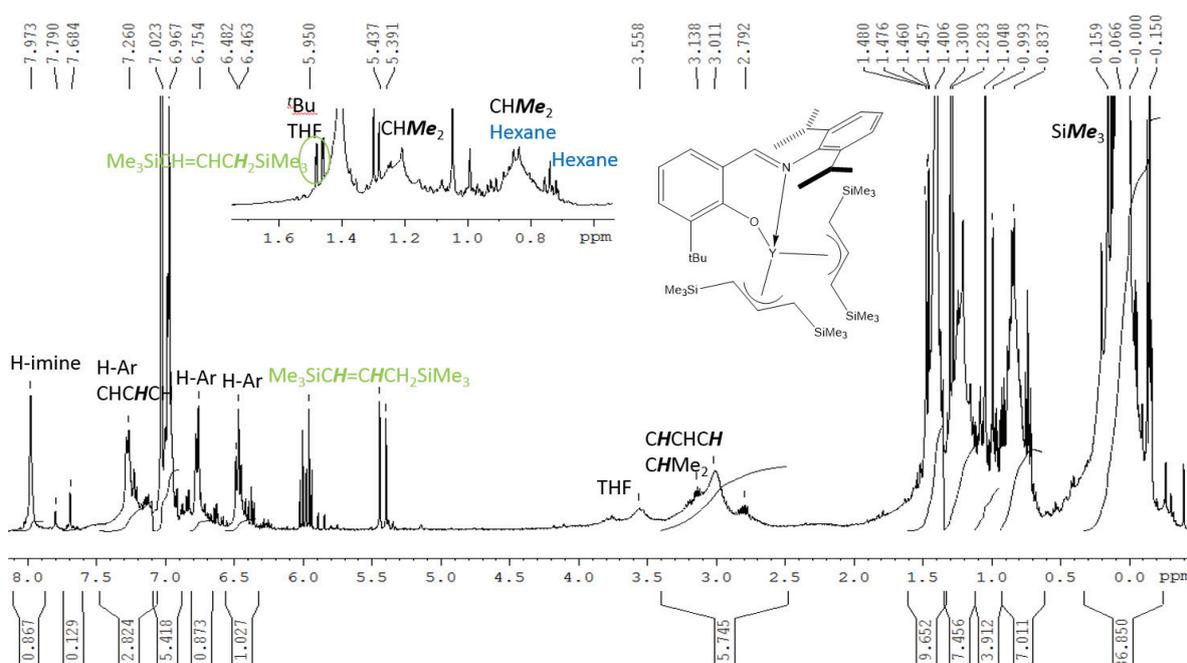


Figure 28 : Spectre RMN ^1H dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1b** avec un équivalent de HL^1 dans le THF

Nous avons changé les conditions de réaction en passant de l'hexane au THF en espérant limiter la multi-addition par la coordination du THF sur le métal. L'analyse du produit obtenu (figure 28) après évaporation du solvant et lavage du produit à l'hexane, nous confirme l'absence des deux réactifs de départ et la présence du sous-produit de la réaction $\text{Me}_3\text{SiCHCHCH}_2\text{SiMe}_3$. On voit que l'on obtient un seul complexe d'yttrium (un seul signal à 7,97 ppm caractéristique de l'imine). Le calcul des intégrales montre que, pour un proton pour l'imine à 7,97 ppm, on a bien 36 protons ($2 \times 2 \times 9$) vers 0,13 ppm caractéristiques des groupements méthyles des fragments $-\text{SiMe}_3$. Ces résultats sont en accord avec la formation du complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium neutre.

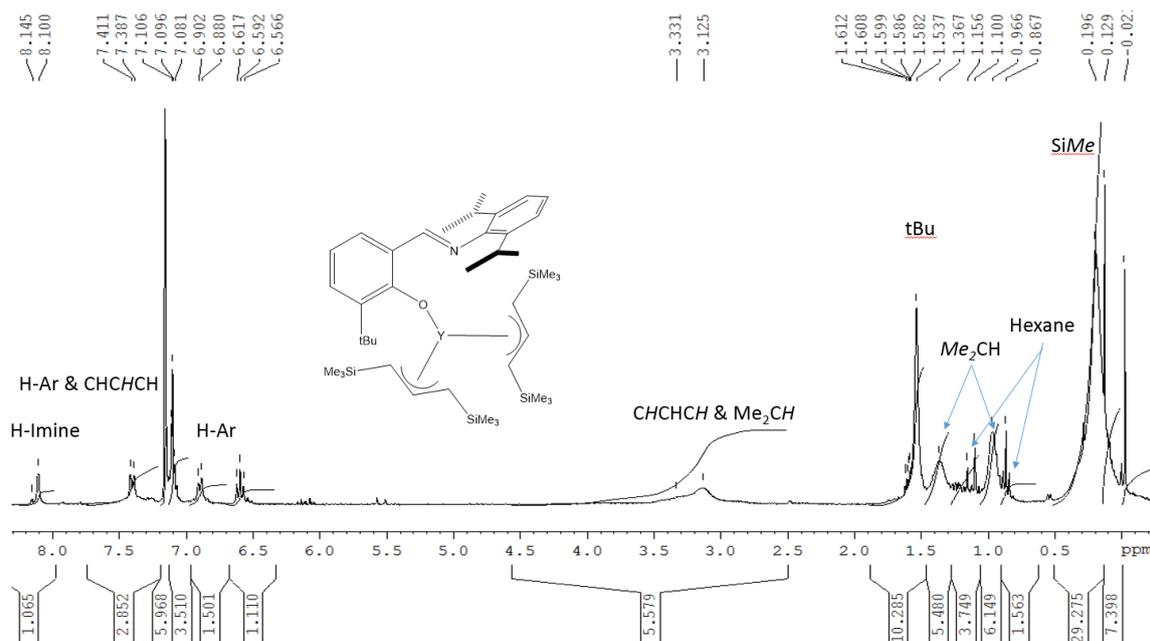


Figure 29 : Spectre RMN ^1H dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1b** avec un équivalent de HL¹ dans le dioxane

Il semblerait qu'utiliser le THF par rapport à l'hexane, limite la multi-addition, cependant on note qu'il reste du THF dans le produit. Nous avons donc fait la synthèse dans un autre solvant polaire, le dioxane. Dans ce dernier, la réaction se fait à 13°C (et non -75°C) pour éviter sa cristallisation: $T_{\text{fusion}} = 12^\circ\text{C}$.

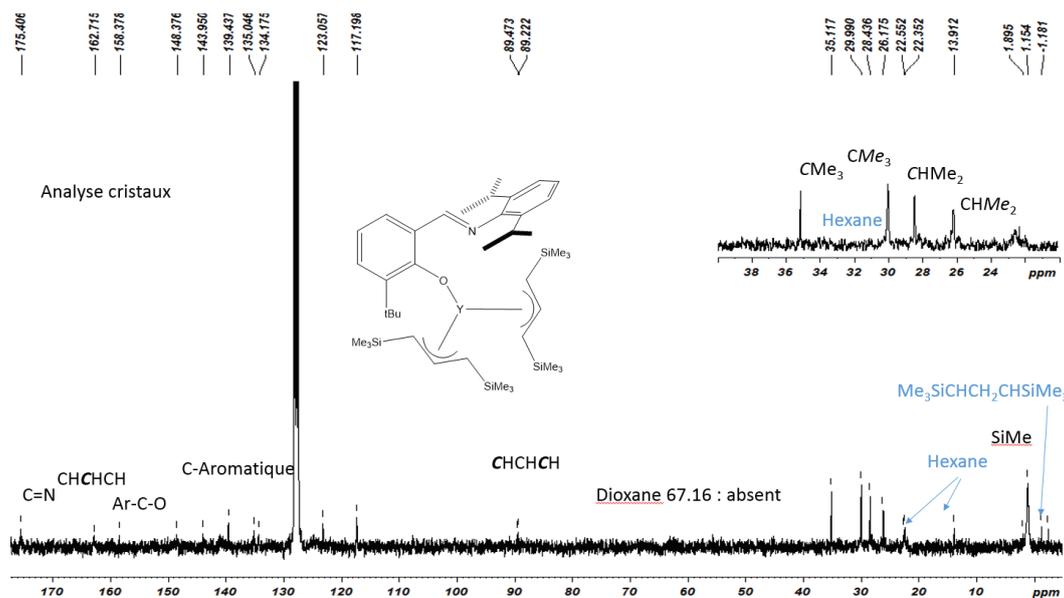


Figure 30 : Spectre RMN ^{13}C dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1b** avec un équivalent de HL^1 dans le dioxane

Les lavages n'ont pas permis d'éliminer complètement le sous-produit de la réaction, $\text{Me}_3\text{SiCHCH}_2\text{SiMe}_3$ (figure 29). Ce spectre indique aussi la présence de l'hexane même après un vide poussé (10^{-5} torr). Le calcul des intégrales (1H pour le signal à 8,10 ppm et 6H pour les signaux entre 3 et 3,5 ppm attribués aux protons CHCHCH et CHMe_2) indique la formation du complexe désiré mono-FI $\text{L}^1\text{Y}(\text{1,3}-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$. Ce spectre RMN ^1H montre aussi l'absence de dioxane dans la sphère de coordination du complexe hexacoordiné $\text{L}^1\text{Y}(\text{1,3}-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$. L'ensemble de ces résultats a été aussi confirmé par RMN ^{13}C (figure 30). L'étude de l'effet de solvant sur la réaction de protonolyse en utilisant le précurseur tris-allyle d'yttrium permet de conclure que l'utilisation de solvant polaire limite la multi-addition et favorisant la formation du complexe mono-FI d'yttrium (Schéma 16). Le complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium n'a pas pu être mieux caractérisé (analyse élémentaire DRX) par manque de temps.

Il semblerait que ce complexe cristallise dans l'hexane à -30°C mais nous n'avons pas pu exploiter ces cristaux pour obtenir un spectre DRX.

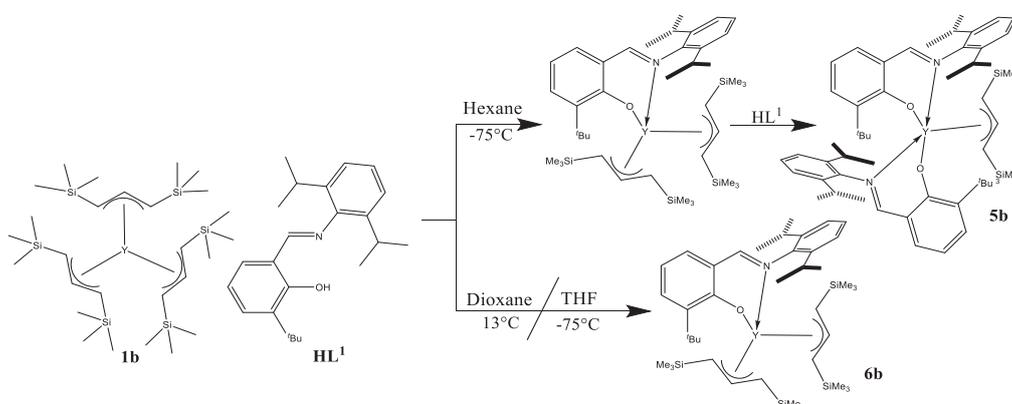


Schéma 16 : Synthèses des complexes **5-6b**

c) Utilisation du précurseur benzyle **1c**

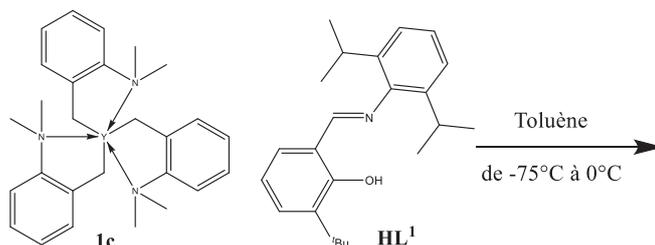


Schéma 17 : Réaction de **1c** avec un équivalent de HL¹ dans le toluène

Le complexe précurseur tris-benzyle $Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_3$ a été aussi utilisé pour accéder à un complexe mono-FI avec le ligand HL¹ (Schéma 17). La réaction a été effectuée dans le toluène à froid. Après plusieurs lavages, Le rendement de la réaction est de 76 % et le produit est analysé par RMN ¹H (Figure 31). Il semblerait que les réactifs aient entièrement réagi. De plus, on observe la présence dans le spectre RMN ¹H le produit de la réaction de protonolyse, $Me_2NC_6H_4Me$. Ces signaux sont caractéristiques d'une alkylation de l'imine par le ligand benzyle :

- Deux doublets de doublets à 4,15 et 3,1 ppm (deux fois 1H, $J^2_{H-H} = 15$ Hz et $J^3_{H-Y} = 4,6$ Hz) pour le proton Ha et un des protons Hb respectivement, et un pseudo-triplet à 3,5 ppm ($J^2_{H-H} = 15$ Hz) pour le deuxième proton Hb ;
- 1 multiplet à 3,4 ppm (1H) et heptuplet vers 2 ppm (1H) pour les C-H isopropyliques ;
- Deux signaux larges et deux autres biens définis entre 1,43 ppm et 0,66 ppm attribués aux fragments méthyles non équivalents des groupes isopropyle ($CHMe_2$). Nous avons donc émis deux hypothèses : soit aucun des groupements méthyles ne sont équivalents soit il y a formation en solution de plusieurs complexes d'yttrium.

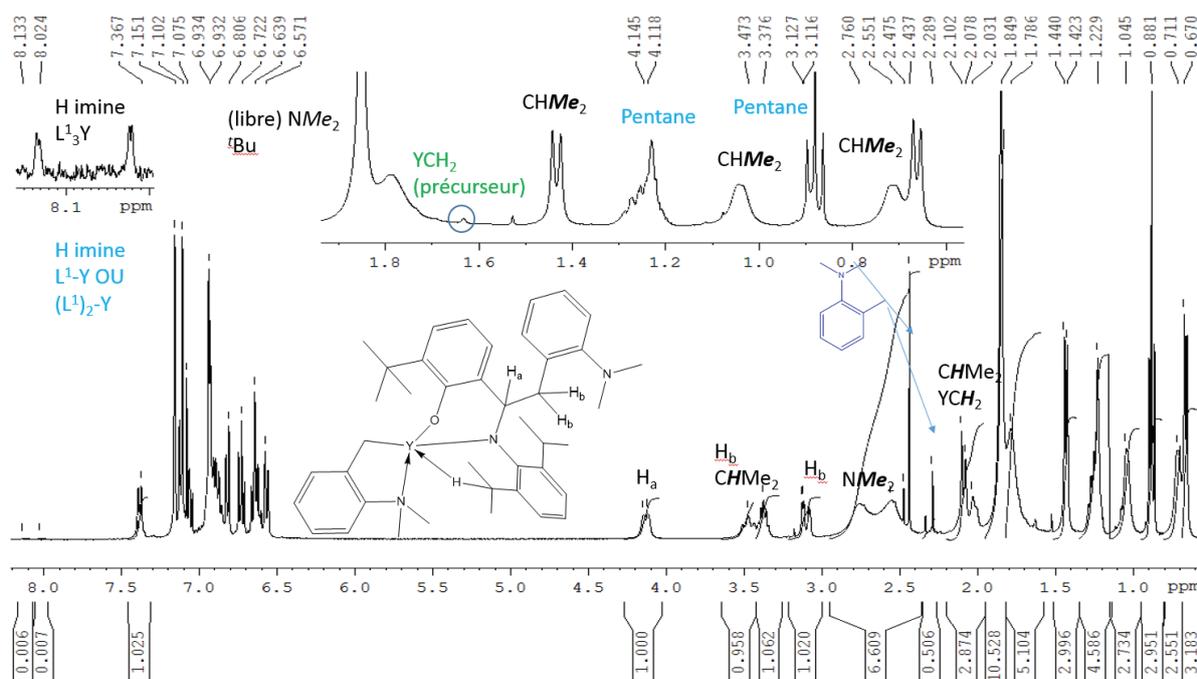


Figure 31 : Spectre RMN ¹H dans le C₆D₆ du produit de la réaction de **1c** avec un équivalent de HL¹

Pour confirmer l'hypothèse de l'alkylation de l'imine, un spectre RMN ^{13}C a été réalisé. On observe l'absence de signal correspondant à l'imine vers les 170-180 ppm et en plus, le carbone C_α du fragment $\text{N-CH-CH}_2\text{Ph}$ donnent lieu à un signal à 73,3 ppm, ceci est en accord avec le déplacement chimique d'un carbone de type RHC-NR_2 . Un doublet à 47,0 ppm avec un couplage Y-C ($J=34\text{ Hz}$) est également observé. Les 4 signaux du groupement CHMe_2 observé en RMN du proton donnent ici aussi 4 signaux en RMN carbone.

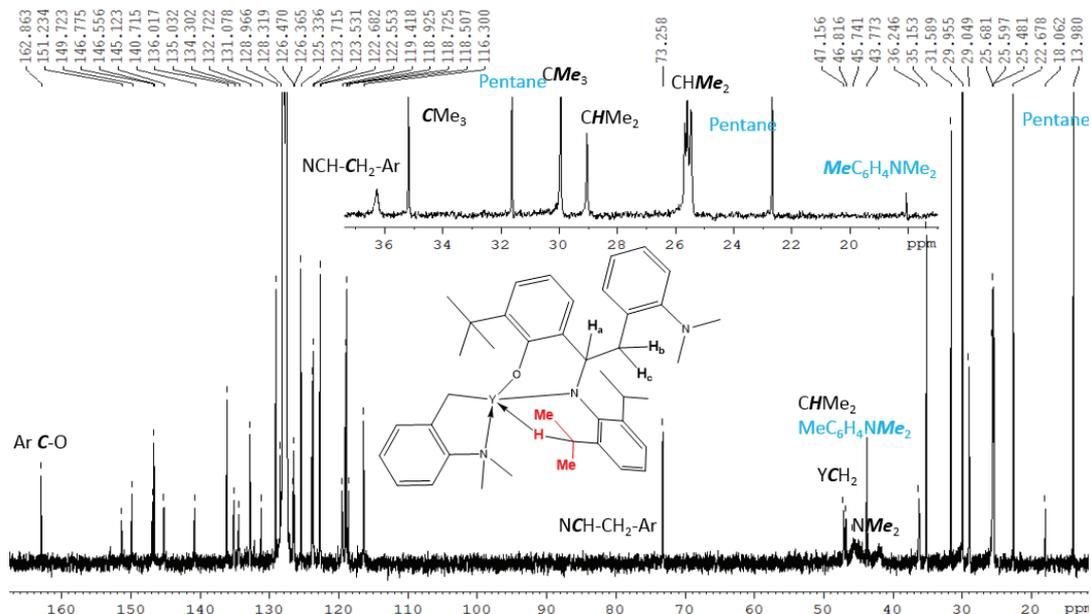


Figure 32 : Spectre RMN ^{13}C dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1c** avec un équivalent de **HL**¹

Nous avons ensuite effectué une RMN 2D ^1H - ^{89}Y . Il s'agit d'une technique très sensible qui permet d'attribuer les signaux protons proches du noyau yttrium par couplage avec ce noyau. Cela a été observé dans le cas des signaux de très faible intensité des protons de la fonction imine à 8 ppm. Parmi ces deux complexes d'yttrium minoritaire, il est fort probable que le premier signal à 408,8 ppm soit le complexe L^1_3Y . En effet, le signal de l'yttrium couple uniquement avec l'imine et pas avec un groupement benzyle. Le signal 483,6 ppm peut correspondre au complexe $\text{L}^1_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$. On note que le signal de l'yttrium couple avec une imine et un groupement benzyle. Le dernier signal de faible intensité observée, correspond au réactif de départ que l'on avait pas ou peu observé par RMN ^1H . Cette présence du réactif de départ confirme qu'il y a eu multi-addition. Le signal le plus intense à 500,8 ppm en RMN 2D (^1H - ^{89}Y), montre deux corrélations avec un signal à 4,1 ppm, H_a , et un signal à 3,1 ppm caractéristique d'un proton H_b ce qui confirme l'alkylation de l'imine en amidure.

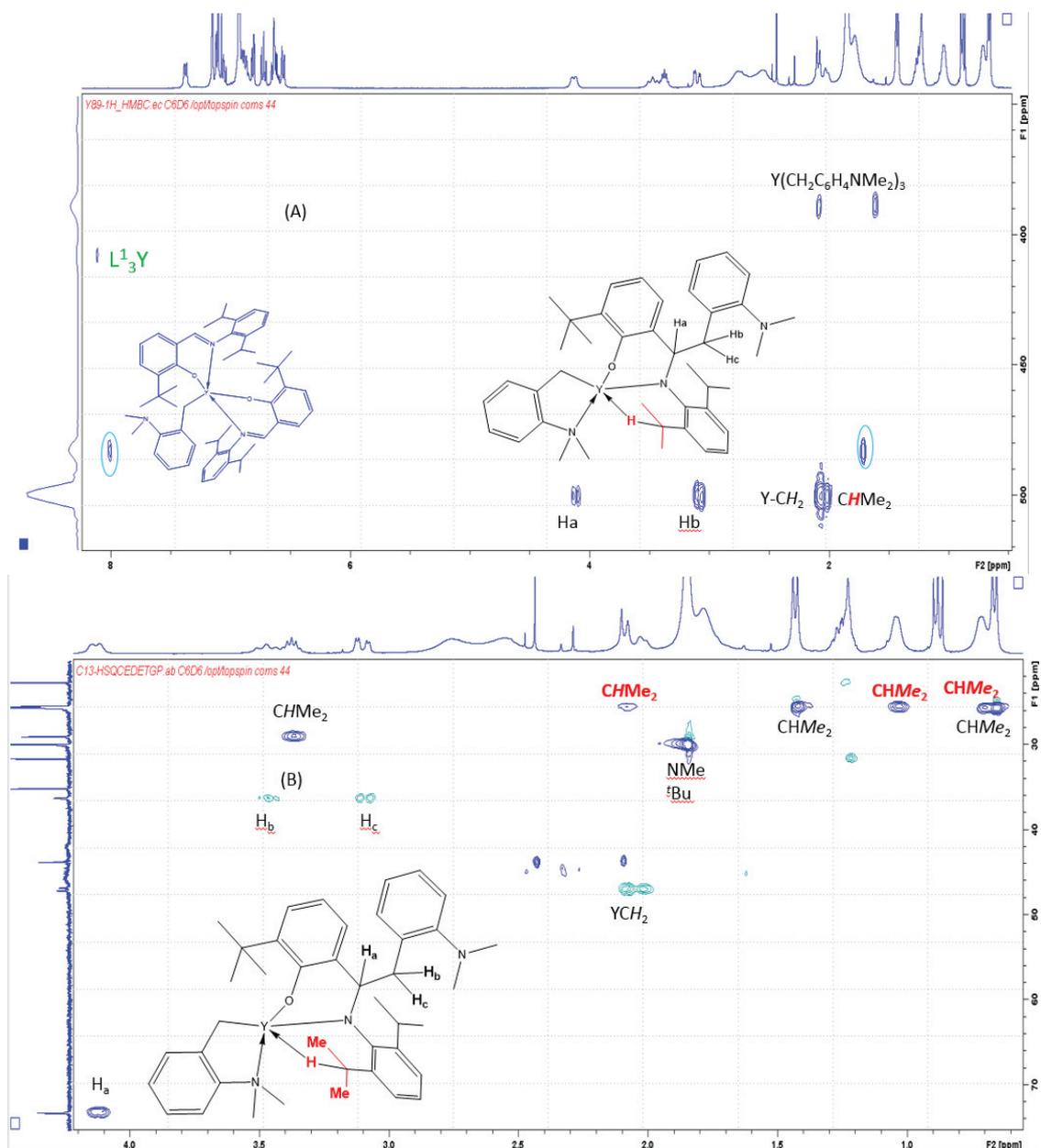


Figure 33 : Spectres RMN 2D (¹H-⁸⁹Y) (A) et (¹H-¹³C) (B) dans le C₆D₆ du produit de la réaction de **1c** avec un équivalent de HL¹

Pour attribuer ces trois signaux couplés à l'yttrium, des séquences RMN 2D ¹H-¹³C et COSY ont été effectuées. On remarque que l'un des protons du groupement **CHMe₂** a un déplacement chimique très proche du groupement **Y-CH₂**. De plus, en RMN 2D ¹H-⁸⁹Y, ces deux types de protons couplent avec l'yttrium. Il est donc fort probable que le proton du groupement **CHMe₂** couple avec l'yttrium via une liaison agostique. Cela pourrait expliquer les différences de déplacements chimiques des méthyles des groupements **-CHMe₂** suivant si le proton **-CHMe₂** est proche ou non de l'yttrium. Une analyse élémentaire effectuée sur le produit obtenu est en accord avec les résultats (tableau 2) et la structure proposée. La formation d'un complexe mono-phénoxy-amido d'yttrium peut donc être proposée (schéma 18).

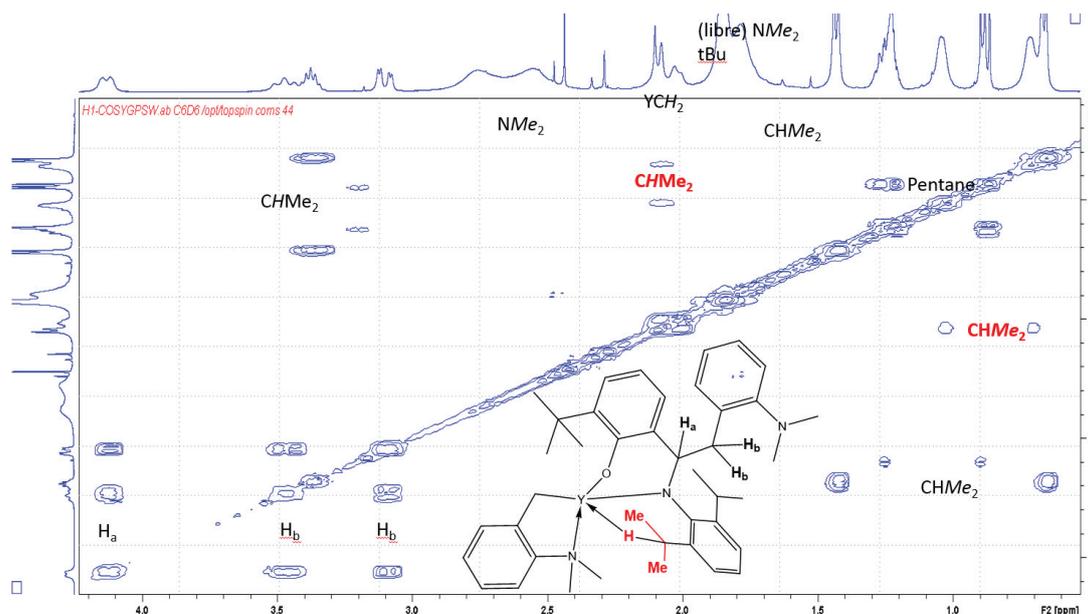


Figure 34 : RMN 2D (COSY) dans le C₆D₆ du produit de la réaction de **1c** avec un équivalent de HL¹

En conclusion, les analyses caractérisations par RMN ¹H, ¹³C, ⁸⁹Y, 2D (⁸⁹Y/¹H) et analyse élémentaire montrent que le complexe intermédiaire L¹Y(CH₂C₆H₄NMe₂)₂ n'est pas stable et donne ainsi une alkylation d'imine par le groupement benzyle. Nous nous sommes interrogés sur le mécanisme de formation de ce complexe mono-benzyle. Le complexe tris-benzyle d'yttrium pourrait tout d'abord réagir avec le phénol pour former un adduit L¹Y(CH₂C₆H₄NMe₂)₂. Le fort encombrement stérique autour du métal entraînerait alors la migration 1,3-suprafacial d'un groupement benzyle vers le carbone de la fonction imine. Il est également possible que, à cause de l'encombrement stérique du précurseur hexacoordiné, il joue tout d'abord le rôle d'un simple agent alkylant. Il forme dans un premier temps un complexe bis-benzyle amido et dans un second temps, la protonolyse par le phénol après l'approche de de la fonction hydroxyles.

Tableau 2 : Analyse élémentaire du composé **7c** (les ratio sont donnés en mole)

Composé	%Y	%N	%C	%H	N/Y	C/Y	H/Y
Composé théorique 7c	12,81	6,06	70,98	7,85	3,01	41,10	54,54
Composé analyse	13,00	5,65	69,42	7,88	2,76	39,61	53,95

Le précurseur **1c** n'est pas un candidat adéquat pour la formation de complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium. En effet, malgré la stabilité que peuvent apporter les groupements -NMe₂ et l'encombrement stérique autour de l'imine apporté par les groupements -ⁱPr nous n'arrivons pas à obtenir un complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium (Schéma 18). Cependant, le complexe isolé **7c** est un complexe original d'yttrium de type phénoxy-amido jamais décrit dans la littérature.

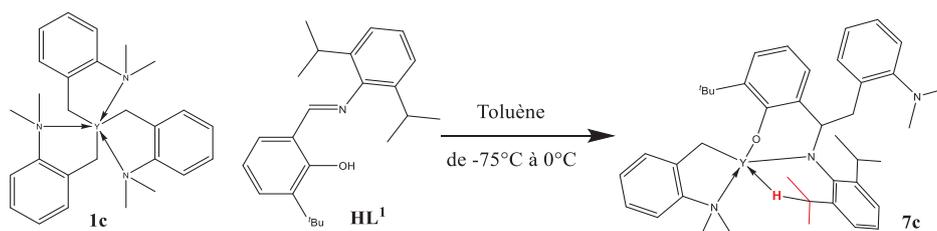


Schéma 18 : Synthèse du complexes **7c**

VII Réactivité des précurseurs $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ et de $Y[1,3-(SiMe_3)_2C_3H_3]_3$ avec différents ligands FI tridentes

Suite aux résultats, obtenus à partir de HL^1 et des précurseurs tris-allyle, tris-benzyle et tris-silylméthyle, nous nous sommes intéressés à leurs réactivités avec des ligands tridentes HL^{3-5} . L'objectif de cette étude était d'évaluer si l'utilisation de ligand tridentes permettait de stabiliser des complexes mono-phénoxy-imine. Nous avons fait varier la fonction du bras donneur (-OMe *versus* PPh_2) ainsi que le type de bras espaceur ($-(CH_2)_3$ *versus* -Ar). Comme nous venons de le voir, l'utilisation précurseur **1c** a de fortes chances d'entraîner une alkylation de l'imine. Ce précurseur ne nous semble pas un bon candidat pour la formation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium. Nous allons donc tester les précurseurs **1a** et **1b**.

a) Réactivité de $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ avec différents ligands phénoxy-imine tridentes

Utilisation du ligand HL^3

La phénoxy-imine HL^3 possède deux groupements -OMe en position ortho, ortho' sur le cycle aromatique porté par l'imine. Nous espérons que l'un de ces groupements se coordonne à l'yttrium et que l'autre encombre la fonction imine et ainsi protège cette fonction imine de l'alkylation. L'ajout de HL^3 sur **1a** a été réalisé à $-75^\circ C$ dans l'hexane puis le mélange a été agité 1h à $0^\circ C$ et le produit a été obtenu après précipitation à $-30^\circ C$ (schéma 19). Le rendement final du produit obtenu est de 96 %.

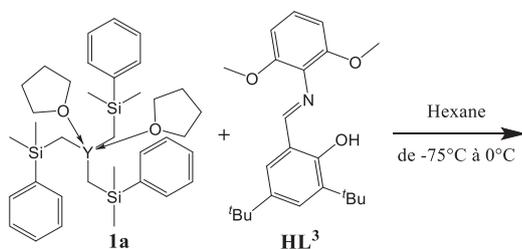


Schéma 19 : Réaction de **1a** avec un équivalent de HL^3 dans l'hexane à $-75^\circ C$

La RMN 1H du produit de la réaction montre que le pic de l'alcool à 15 ppm a disparu, et donc que HL^3 a totalement réagi (Figure 35). L'analyse par RMN montre que le produit obtenu n'est pas pur, du fait de la présence de traces du produit de protonolyse $PhSiMe_3$ ainsi que l'hexane, solvant de lavage.

De même, en RMN 1H , on note l'absence du signal caractéristique du proton de l'imine vers 8 ppm. De plus, la présence d'un doublet vers 4,3 ppm, déplacement chimique caractéristique au groupement $Y-R_2N-CHR_2$, est dû à l'alkylation de l'imine par le ligand $-CH_2SiMe_2Ph$. Sur le spectre RMN 1H , on observe un « doublement des signaux » :

- 4 signaux (au lieu de 2) entre 4 et 2 ppm qui peuvent être attribués au groupement OMe
- 4 signaux (au lieu de 2) entre 1,5 et 0,5 ppm qui peuvent être attribués au groupement tBu
- 8 signaux (au lieu de 4) entre 0,5 et -0,7 ppm qui peuvent être attribués au groupement SiMe

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

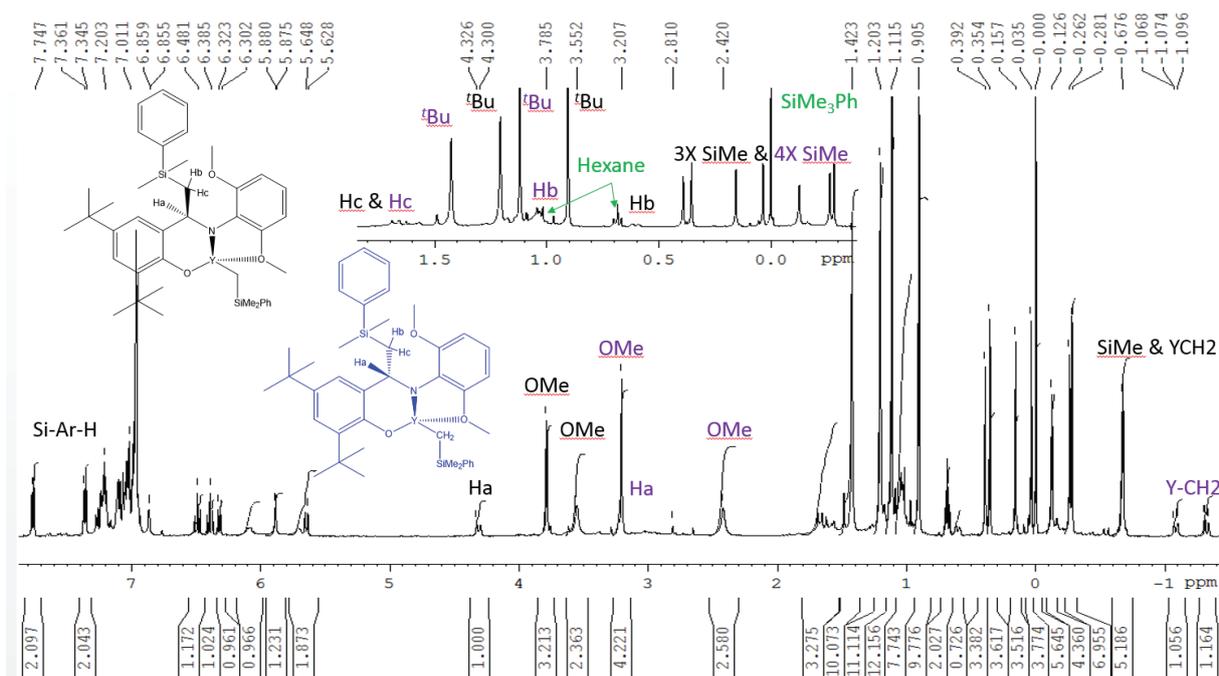


Figure 35 : RMN ^1H dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1c** avec un équivalent de HL^3

Nous avons donc émis l'hypothèse que le doublement de ces nombreux signaux était le résultat de la formation de deux complexes d'yttrium. Nous avons ainsi effectué plusieurs analyses pour déterminer la structure de ces complexes. Le spectre RMN ^{13}C nous a confirmé l'absence d'imine dans le produit final, et a montré deux pics vers 70 ppm qui peuvent correspondre aux signaux de $\text{R}_2\text{N}-\text{CHR}_2$. La présence de ces deux signaux confirme notre hypothèse, à savoir la présence de deux espèces en solution. Nous avons ensuite effectué une RMN HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, cette technique a confirmé la corrélation de ces signaux avec les signaux en proton à 4,3 ppm et 3,2 ppm et la présence de deux espèces en solution. Une deuxième RMN 2D ($^1\text{H}-^{29}\text{Si}$) (Figure 37) nous a permis d'attribuer le déplacement chimique des protons SiCH_2 en RMN ^1H . Cette analyse nous a aussi permis de voir 3 signaux entre 1,6 et 0,5 ppm (RMN ^1H). En effet, les protons SiCH_2CHN ne sont pas équivalents.

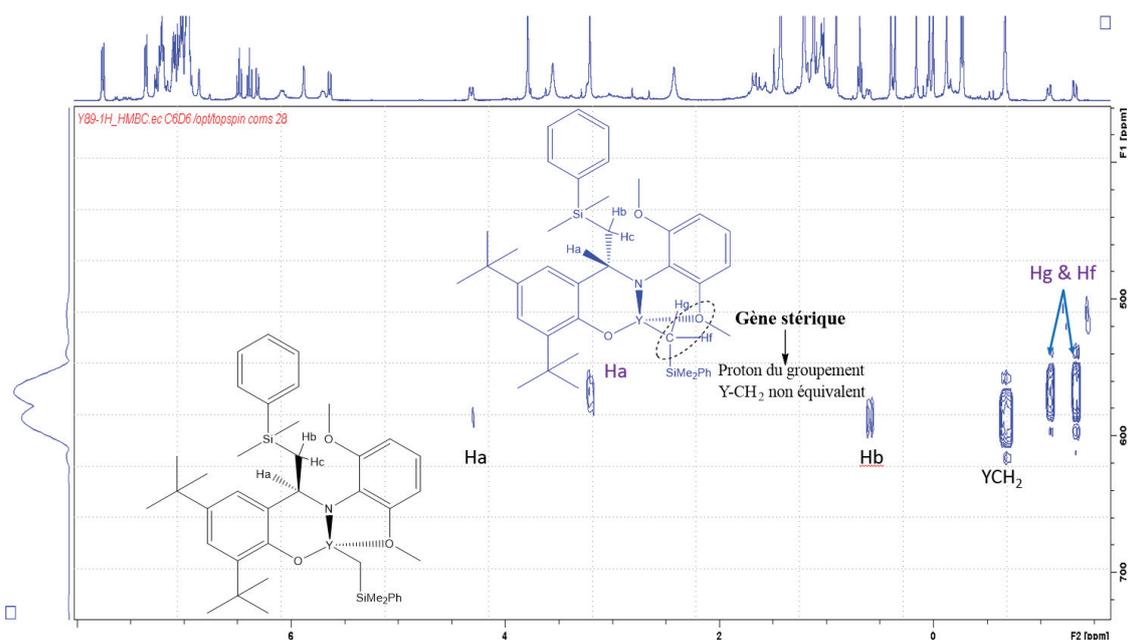


Figure 36 : RMN 2D ($^1\text{H}-^{89}\text{Y}$) dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1c** avec un équivalent de HL^3

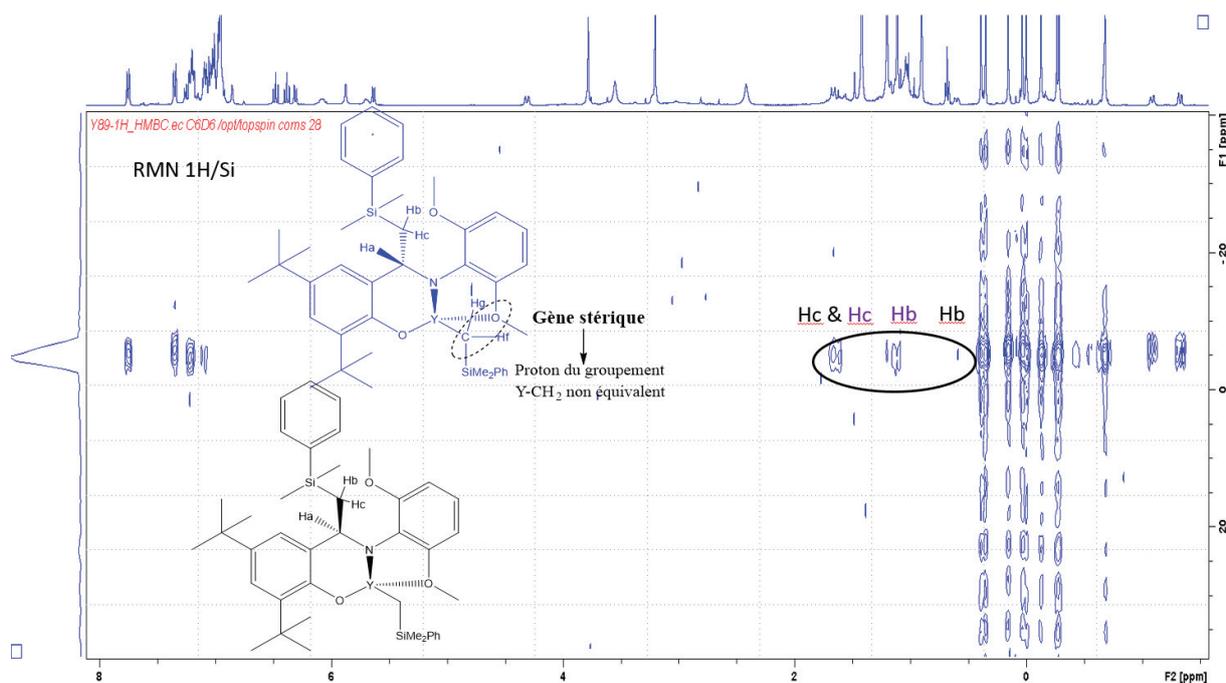


Figure 37 : RMN ^1H - ^{29}Si dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1c** avec un équivalent de HL^3

Une séquence RMN 2D ^1H - ^{89}Y réalisée sur le produit obtenu montre deux signaux en RMN ^{89}Y confirmant ainsi la présence de deux complexes d'yttrium. De plus, nous avons confirmé, par cette technique, que le signal à 4,3 ppm est le proton du groupement $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{Ar}$, puisque l'on observe un couplage proton-yttrium. Cependant, le signal est faible en intensité en RMN 2D et en RMN ^1H , la résolution ne nous permet pas de voir le couplage yttrium-proton dans le cas du signal à 4,3 ppm. Ce spectre confirme que le signal à 3,2 ppm appartient à l'autre complexe ($\text{R}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{Ar}$). Pour finir, il semblerait que l'un des protons du groupement $-\text{SiCH}_2\text{CHN}$ à 0,6 ppm couple avec l'yttrium. Ce signal à 0,6 ppm (dd, 1H, $J_{\text{Hb}-\text{Ha}}=10\text{Hz}$, $J_{\text{Hb}-\text{Y}}=2,5\text{Hz}$, Hb) est bien résolu, et on observe deux constantes de couplages. La constante de couplage à 2,5 Hz est proche des constantes de couplage des protons d'une imine coordonnée à l'yttrium, comme observé dans le cas du complexe $\text{L}^1\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})$. La deuxième constante de couplage est de 10 Hz comme pour le proton du fragment $-\text{NCH}$ à 4,3 ppm.

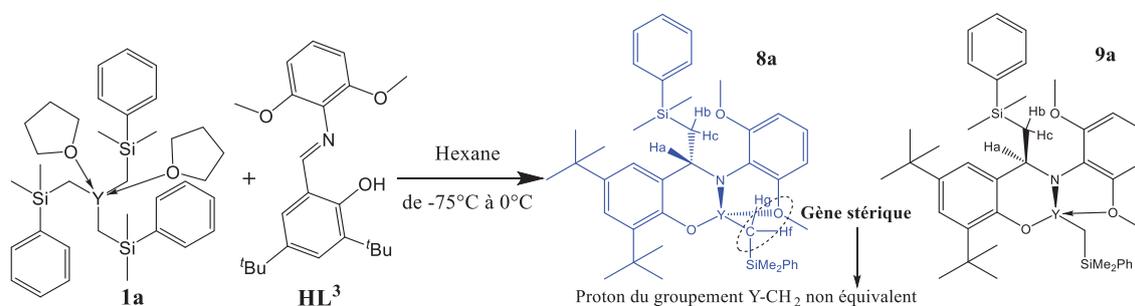


Schéma 20 : Synthèses des complexes **8a** et **9a**

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

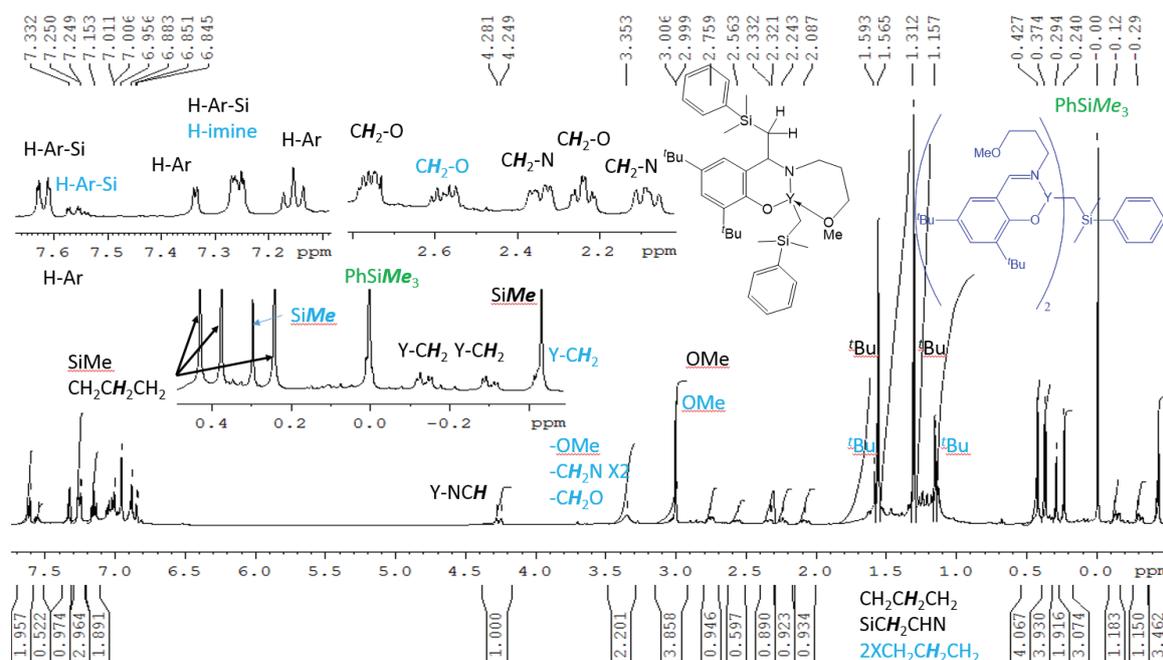


Figure 38 : RMN ^1H dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1a** avec un équivalent de HL^4

Nous avons donc analysé le produit par RMN 2D ^1H - ^{89}Y . Le spectre confirme la présence de deux complexes d'yttrium avec des signaux à 679,5 ppm et à 754,8 ppm. En ce qui concerne le signal à 679,5 ppm, l'yttrium est couplé au proton à 4,3 ppm, ce qui confirme l'alkylation de l'imine pour ce premier complexe. Le deuxième complexe montre un couplage de l'yttrium avec le proton d'une imine ce qui montre que, dans ce cas, la structure du ligand FI est préservée. Les calculs d'intégrales en RMN ^1H entre un proton du ligand phénoxy-imine et le groupement $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ nous ont permis de confirmer que ce deuxième complexe est un complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium (3 ppm : OMe et OMe 3,85 = 3 - 0,85, ($1\text{H} = 0,29$) ; -0,3 ppm : SiMe_3 et YCH_2 3,46 = 3 - 0,46 ($1\text{H}=0,23$)).

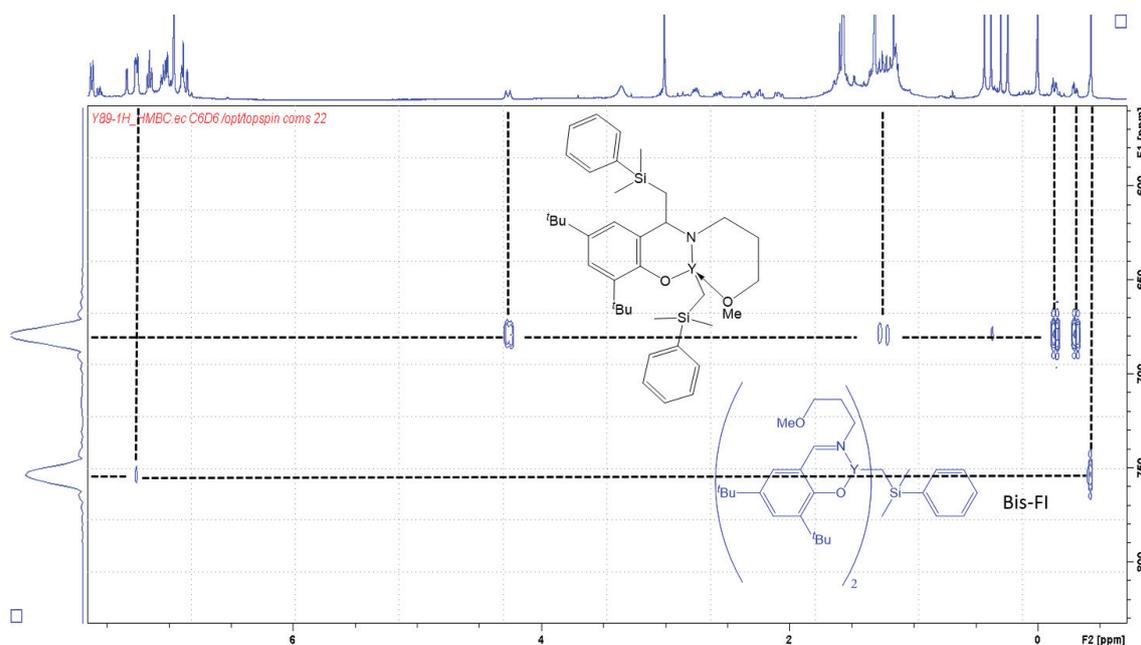


Figure 39 : RMN 2D (^1H - ^{89}Y) dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1a** avec un équivalent de HL^4

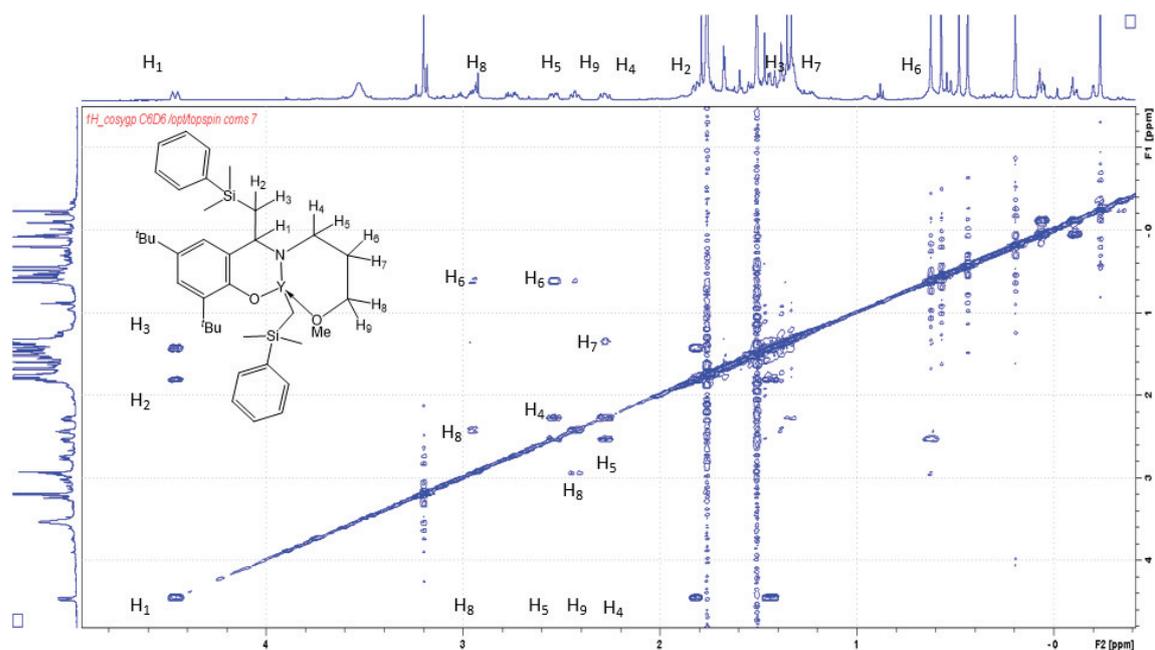


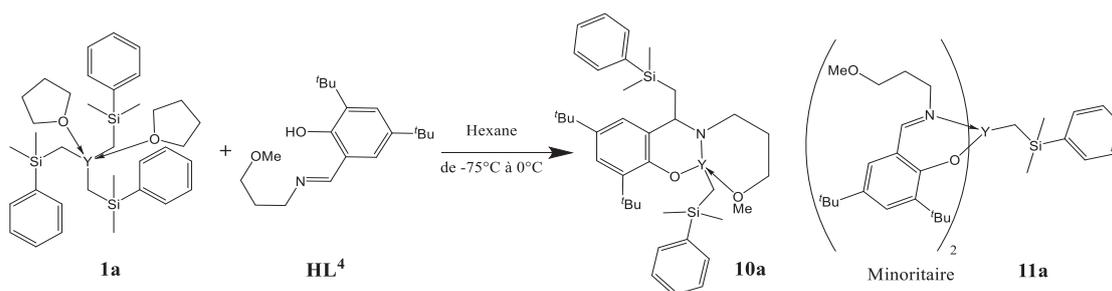
Figure 40 : Spectre COSY dans le C₆D₆ du produit de la réaction de **1a** avec un équivalent de HL⁴

En ce qui concerne le complexe ayant subi une alkylation de l'imine, l'intégrale du signal à 4,26 ppm (1H) et des protons du groupement Y-CH₂ (2H) montre que ce composé est mono-ligandé. Pour ce complexe, de nombreux signaux entre 2,1 et 2,7 ppm ont pu être caractérisés par COSY (figure 40). On remarque ainsi que sur le groupement NCH₂CH₂CH₂OMe, du complexe mono-ligandé les protons méthylène ne sont pas équivalents. On constate que, comme pour le complexe **8-9a**, les protons du groupement SiCH₂CHN ne sont pas équivalents et que l'un de ces protons couple avec l'yttrium.

Tableau 4 : Analyse élémentaire du composé **11a** (les ratio sont donnés en mole)

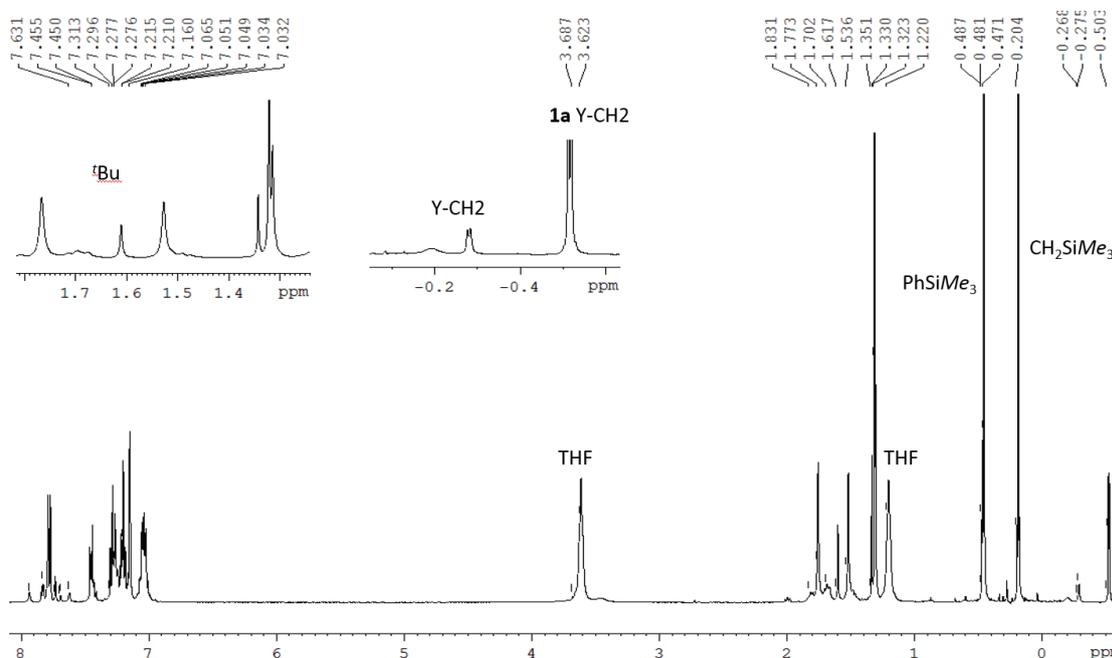
Composé	Y	C	H	C/Y	H/Y
Théorique (3 X 10a + 11a)	11,96	65,14	8,36	40,39	62,21
Analysé	12,2	61,27	7,86	37,2	57

En conclusion, nous avons donc formé deux complexes d'yttrium. Ces complexes sont soit issus de l'alkylation de l'imine soit issu d'une addition successive de ligand. Après comparaison des intégrales, on peut remonter au rapport molaire de ces deux complexes : 31 % de complexe bis-phénoxy-imine et donc 69 % de l'autre complexe. Des analyses élémentaires ont été effectuées et confirment la structure de notre complexe **10a** (tableau 4). Le rendement final de la réaction est de 89 %.



Utilisation du ligand HL⁵

Nous avons ensuite fait réagir le dérivé HL⁵ avec $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$. Nous avons voulu évaluer l'impact du remplacement du groupement fonctionnel OMe par un groupement $-PPh_2$ sur la formation des complexes phénoxy-imine d'yttrium. Un test en tube RMN a d'abord été effectué dans le benzène à température ambiante (figure 41).



La RMN ¹H montre que la phénoxy-imine a entièrement réagi (absence du pic de l'alcool vers 14 ppm). Cependant, on remarque qu'il reste du réactif (à -0,51 ppm $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$) et l'on voit 6 signaux entre 1,8 et 1,2 ppm (au lieu de 2) qui peuvent être attribués au groupement ^tBu. Entre 0 et -0,3 ppm on observe deux signaux de faible intensité par rapport au précurseur non réagi qui peuvent être attribués au groupement YCH_2 . Ces différents constats nous laissent supposer la présence de différents complexes de phénoxy-imine d'yttrium. Le spectre RMN ³¹P montre deux signaux distincts (-16,5 ppm et -16,9 ppm) pouvant confirmer la présence dans le milieu d'au moins deux complexes phénoxy-imine d'yttrium. De plus, on ne constate pas de signal entre 4 et 5 ppm,

caractéristique d'une alkylation de l'imine. Il semblerait donc que ces deux complexes phénoxy-imine d'yttrium soient un mélange de composés multisubstitués.

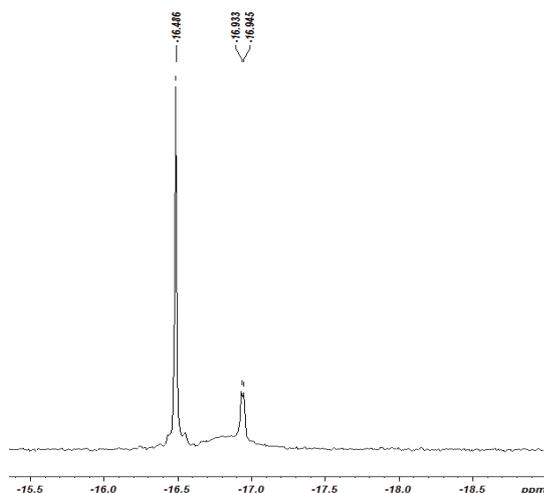


Figure 42 : RMN ³¹P dans le C₆D₆ du produit de la réaction effectuée en tube RMN de **1a** avec un équivalent de HL⁴

Nous avons reproduit cette expérience, mais cette fois-ci dans l'hexane avec un ajout du ligand à froid (-75 °C) pour limiter la multi-addition (schéma 23). Après filtration, lavage et séchage, la poudre jaune est analysée.

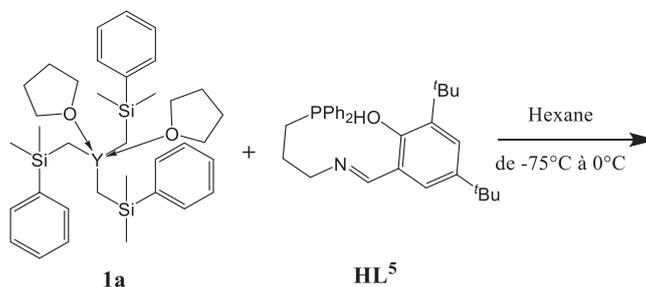


Schéma 23 : Réaction de **1a** avec un équivalent de HL⁵ dans l'hexane à -75 °C

Le spectre RMN ¹H du précipité nous montre l'absence des réactifs. On remarque cependant la présence d'impureté, tel que l'hexane et le produit secondaire de la réaction PhSiMe₃. L'analyse du spectre montre que nous avons obtenu un complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium (calcul intégrale : 2H pour Y-CH₂, 4H pour NCH₂). Les RMN ¹³C et ³¹P confirment ce résultat, comme le montre le spectre ³¹P, il n'y a qu'un seul signal à -16,6 ppm. De plus, ce signal peut être considéré comme un doublet avec un couplage P-Y J_{PY}=7,55 Hz. Cependant, cette constante de couplage est faible quand on compare à celle qui a été rapportée dans la littérature. Les couplages phosphore-yttrium sont de l'ordre 30 Hz à 50 Hz.^{19,20} Une autre explication serait que ces deux signaux correspondent aux deux groupements libres CH₂-PPh₂ non lié à l'yttrium.

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

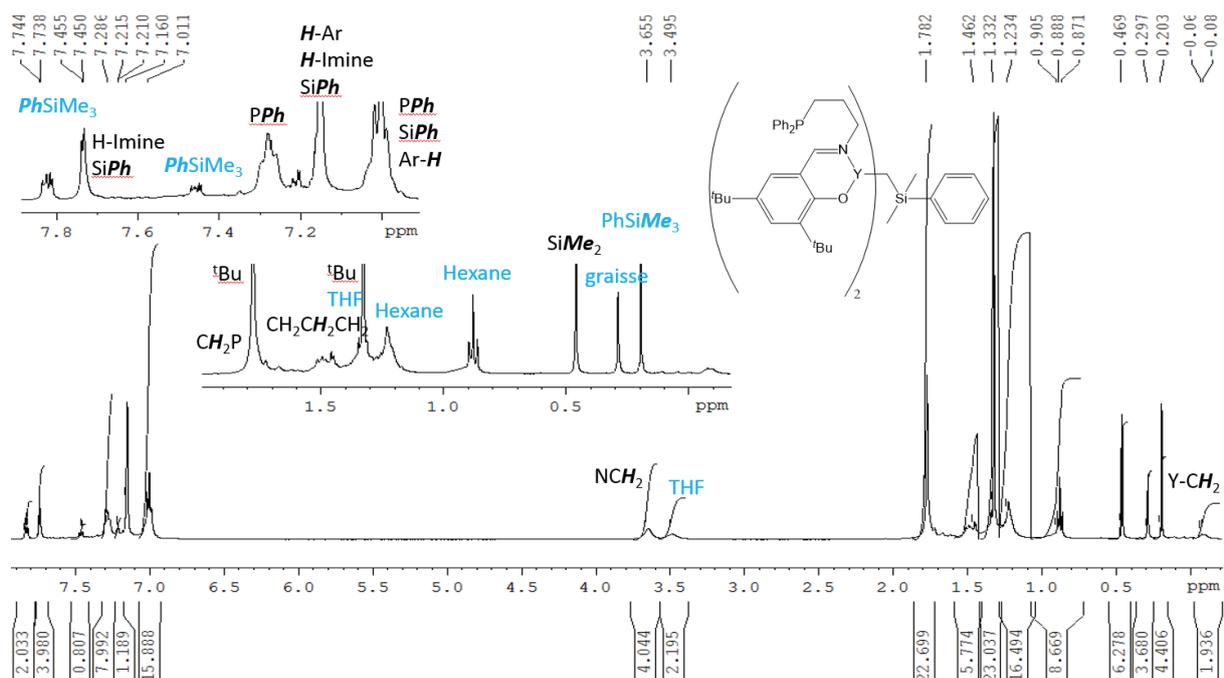


Figure 43 : Spectre RMN ^1H dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1a** avec HL^5

Le rendement de la réaction est de 14 %. Le surnageant a été analysé, il montre qu'il reste une grande quantité de réactif $(\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2)$. L'absence de la fonction phénol confirme la réaction de multi-addition.

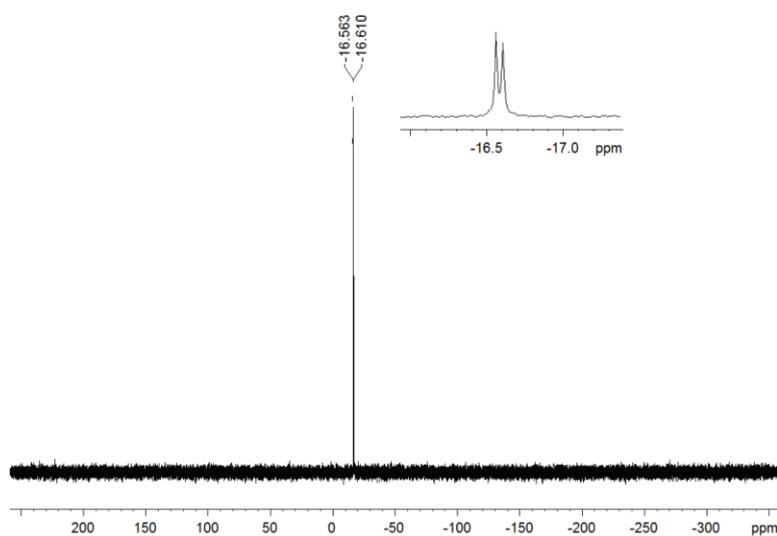


Figure 44 : RMN ^{31}P dans le C_6D_6 du produit de la réaction de **1a** avec HL^5

Dans les deux voies de synthèses (température ambiante ou à -75°C), on n'observe pas d'alkylation de l'imine. Le changement du groupement OMe par un groupement PPh_2 , permet d'éviter l'alkylation de l'imine. Cependant, comme pour le réactif HL^4 , le réactif HL^5 ne permet pas d'éviter l'ajout successif de ligand. On observe la formation du complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium (Schéma 24).

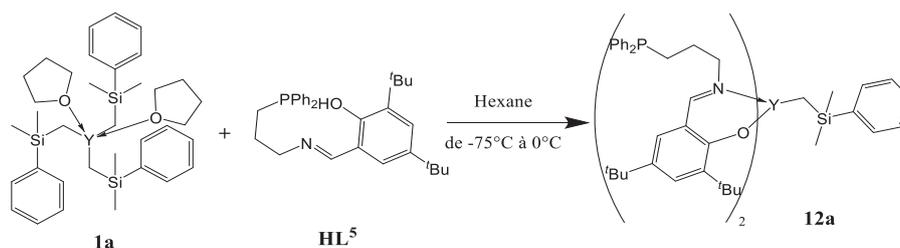


Schéma 24 : Synthèse du complexe **12a**

Pour conclure, la formation de nouveaux complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium par la réaction de protonolyse de $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ par une phénoxy-imine tridente (HL^{3-5}) conduit à des réactions secondaires (Schéma 25). En effet, Nous avons observé la formation de composés bis-phénoxy-imine d'yttrium et/ou l'alkylation de l'imine par le groupement silylméthyle.

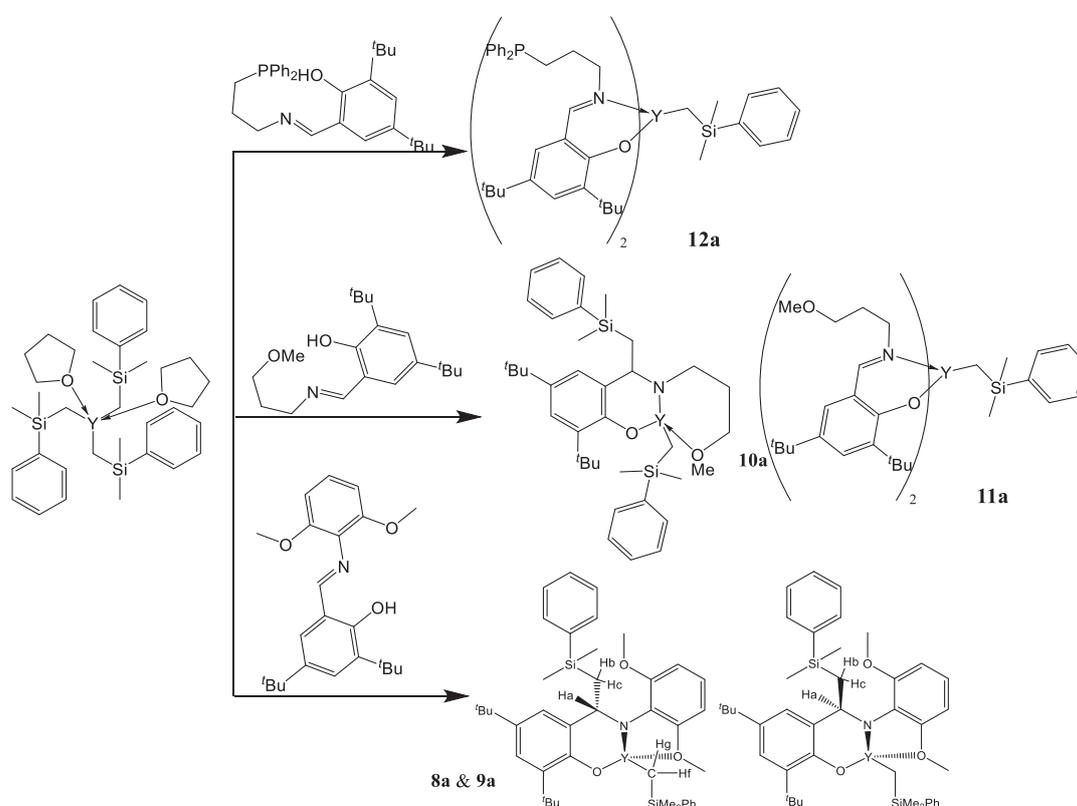


Schéma 25 : Récapitulatif des différents complexes obtenus avec $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ et les ligands tridentes

a) Réactivité de $Y(1,3-(SiMe_3)_2C_3H_3)_3$ avec différents ligands phénoxy-imine tridentes

Utilisation du ligand HL⁵

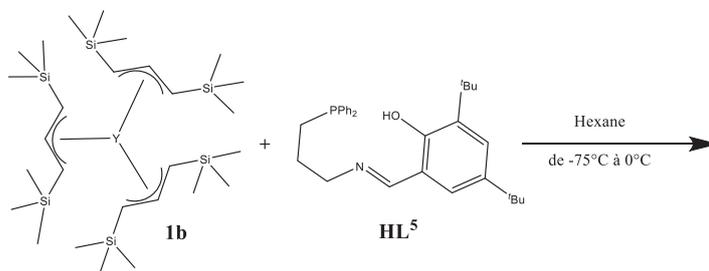


Schéma 26 : Réaction de **1b** avec un équivalent de HL⁵ dans l'hexane à -75°C

Nous venons de constater que le précurseur **1a** peut alkylter l'imine par le ligand alkyl. Nous avons donc utilisé un autre précurseur **1b** portant des ligands allyle en espérant éviter l'alkylation de l'imine. De plus, les groupements SiMe₃ devraient apporter de l'encombrement stérique au produit de la réaction et ainsi limiter le phénomène de redistribution et/ou d'ajouts successifs de phénoxy-imine. En effet, nous avons vu dans la partie III que l'encombrement stérique de HL¹ par les groupements ⁱPr permettait de limiter la multi-addition.

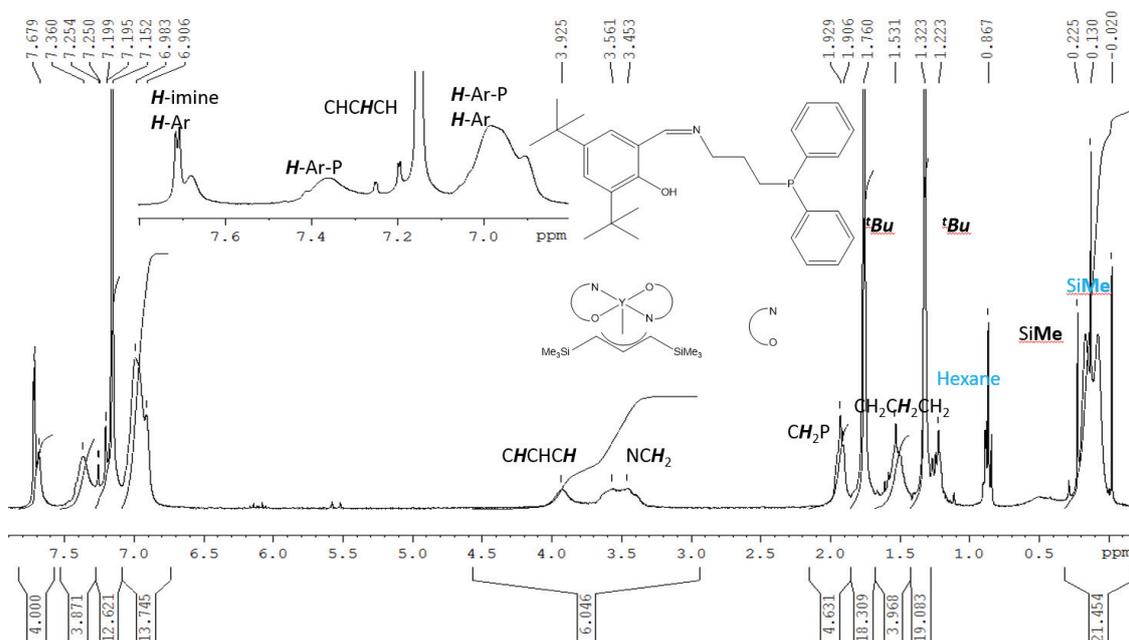


Figure 45 : RMN ¹H dans le C₆D₆ du produit de la réaction de **1b** avec HL⁵

Nous avons ainsi fait réagir le précurseur **1b** avec le réactif HL⁵ dans l'hexane à -75°C (schéma 26). Après purification, on obtient un solide jaune. Cependant, le rendement n'est que de 27 %. L'analyse RMN ¹H (figure 45) du produit nous montre l'absence des réactifs. De plus, on note la présence de faibles signaux du produit secondaire de la réaction Me₃SiCHCHCH₂SiMe₃ et des traces du solvant (hexane). Le produit majoritaire issu de cette protonolyse est le complexe bis-phénoxy-

imine d'yttrium car l'intégrale du groupement CH_2N est de 4H et celui de CHCHCH est de 2. Une RMN ^{13}C a été effectuée confirmant la formation du complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium, le réactif **1b** est absent et on observe un déplacement vers les bas champs du signal de l'imine 173,3 ppm (166,6 ppm pour le pic de l'imine de HL^5).

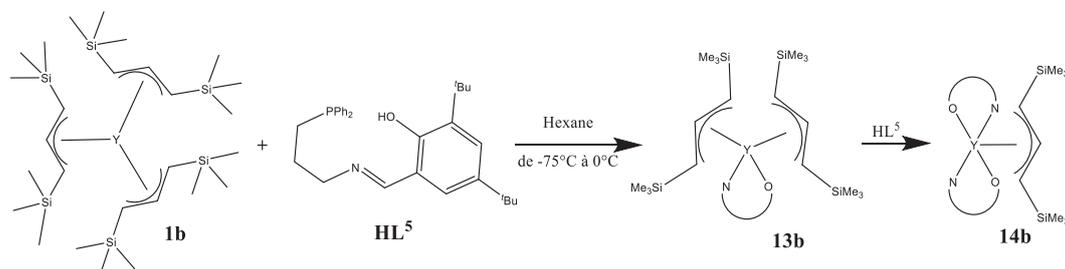


Schéma 27 : Synthèse du complexe **13-14b**

Comme lors de l'analyse du complexe **12a**, l'analyse RMN ^{31}P nous montre la présence de deux signaux correspondant au phosphore de chaque ligand (figure 46). Pour finir, une analyse élémentaire a été effectuée et confirme la formation d'un complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium (tableau 5). En effet, les ratios O/Y (1,55 versus 1,47) et N/Y (1,54 versus 1,40) sont très proches du composé **14b**.

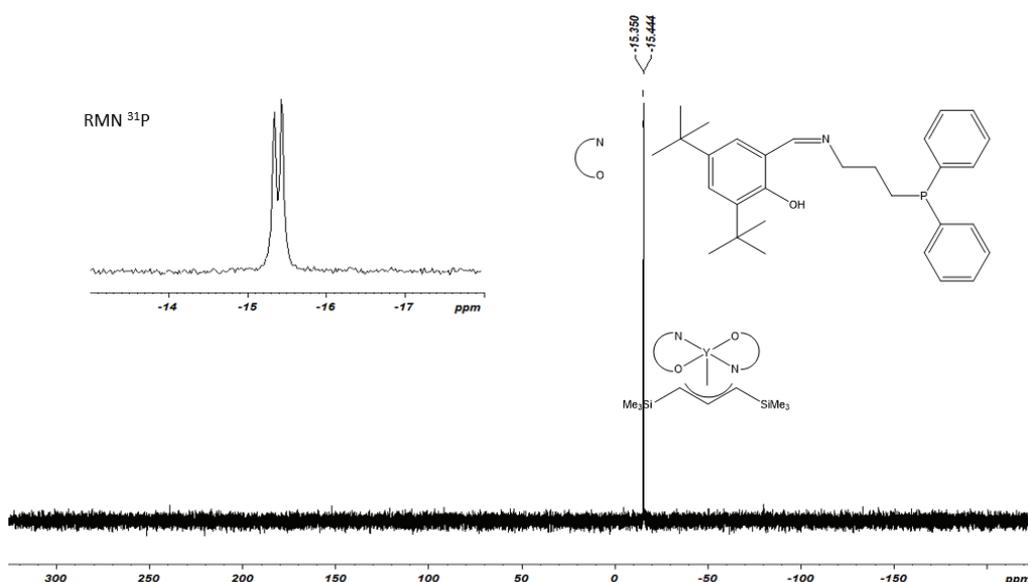


Figure 46 : Spectre ^{31}P du complexe **14b** dans le C_6D_6

Tableau 5 : Analyse élémentaire du composé **14b** (les ratio sont donnés en mole)

Composé	%Y	%P	%C	%H	%O	%N	P/Y	C/Y	H/Y	O/Y	N/Y
Théorique 13b	9,68	3,37	62,8	8,67	1,74	1,53	1	48,1	79,71	1	1
Théorique 14b	7,46	5,2	69,6	8,04	2,69	2,35	1,54	53,29	73,92	1,55	1,54
Analysé	8,99	4,5	64,6	7,77	2,55	2,13	1,33	49,5	71,44	1,47	1,4

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

Pour confirmer ces multi-additions des ligands, le surnageant a lui aussi été analysé par RMN. La comparaison des spectres RMN proton de la partie solide (complexe **14b**) et du surnageant nous montre que le complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium n'est pas présent (figure 47). De plus, on observe la présence du réactif de départ (le complexe **1b**) et plusieurs signaux entre 7,5 ppm et 8,0 ppm. Ce spectre nous montre aussi de nombreux signaux entre 1,2 ppm et 1,8 ppm. Ces signaux peuvent être attribués aux groupements $-t\text{Bu}$. Ces analyses semblent indiquer la présence de plusieurs complexes phénoxy-imine dans la solution. On peut supposer la présence de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium et tris-phénoxy-imine d'yttrium.

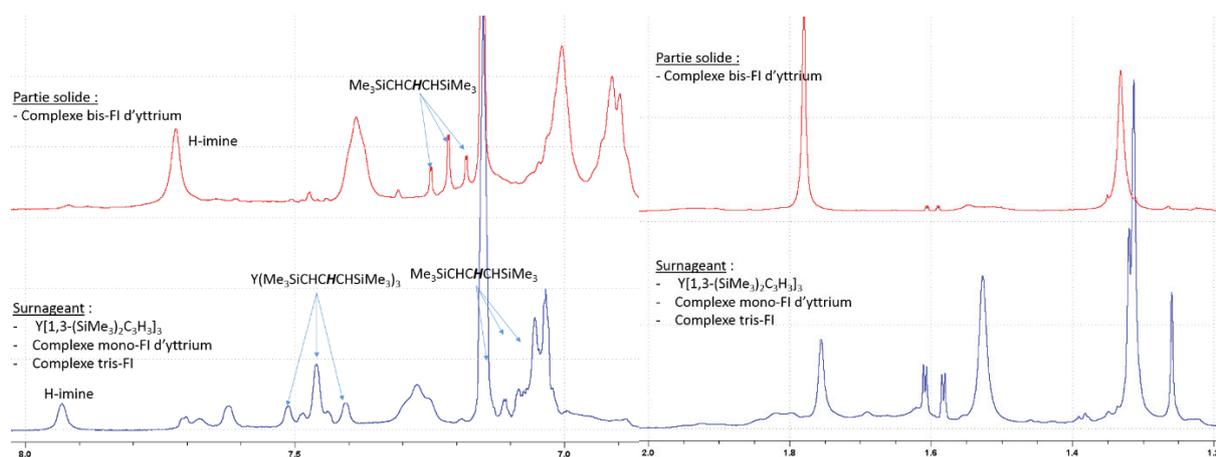


Figure 47 : Superposition du spectre ^1H dans le C_6D_6 du précipité (haut) composé du complexe **14b** et du surnageant (bas)

Une analyse RMN ^{31}P du surnageant a été effectuée. Le spectre montre la présence de familles signaux bien distinctes, confirmant la présence de plusieurs complexes d'yttrium (figure 48). On remarque le même déplacement chimique que celui observé pour **14b**, il est donc fort probable que le surnageant contienne aussi du complexe **14b**. Ces différentes analyses nous montre que l'utilisation du précurseur **1b** en présence de HL⁵, ne nous a pas permis d'isoler le complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium. On observe de nouveau la multi-addition des ligands sur le complexe.

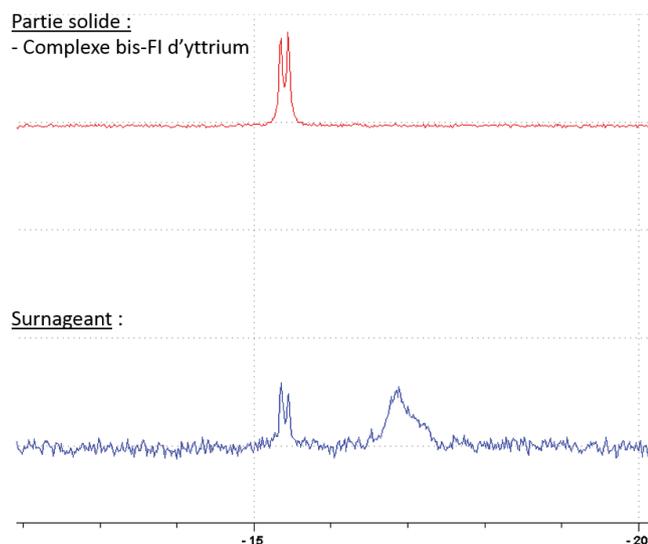


Figure 48 : Superposition de spectres ^{31}P dans le C_6D_6 du précipité (haut) composé du complexe **14b** et du surnageant (bas)

Utilisation du ligand HL⁴

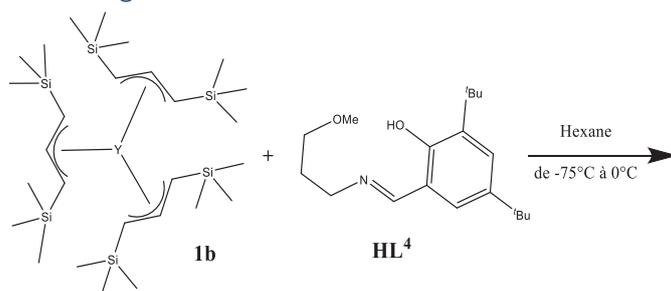


Schéma 28 : Réaction de **1b** avec un équivalent de HL⁴ dans l'hexane à -75°C

Nous avons changé le groupement donneur PPh₂ par le groupement OMe. L'yttrium, étant un métal très oxophile, nous espérons que la coordination de ce groupement stabilise le complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium et ainsi limiter la multi-addition. L'addition de la phénoxy-imine s'effectue à froid dans l'hexane. Le surnageant de couleur orange est séché sous vide. Ce solide est analysé par RMN ¹H. Ce spectre RMN montre que le réactif phénoxy-imine a été entièrement consommé, mais il reste du réactif **1b**. On observe aussi les signaux des protons du sous-produit de la réaction Me₃SiCHCHCH₂SiMe₃ et du solvant de la réaction (hexane). Ce spectre proton nous montre la présence de 4 signaux singulets (au lieu de 2) caractéristiques des protons du groupement -^tBu. Il est donc probable que l'on ait formé deux complexes phénoxy-imine d'yttrium. Cependant, on observe qu'un seul signal de l'imine à 7,81 ppm ainsi qu'un seul signal groupement OMe à 2,89 ppm.

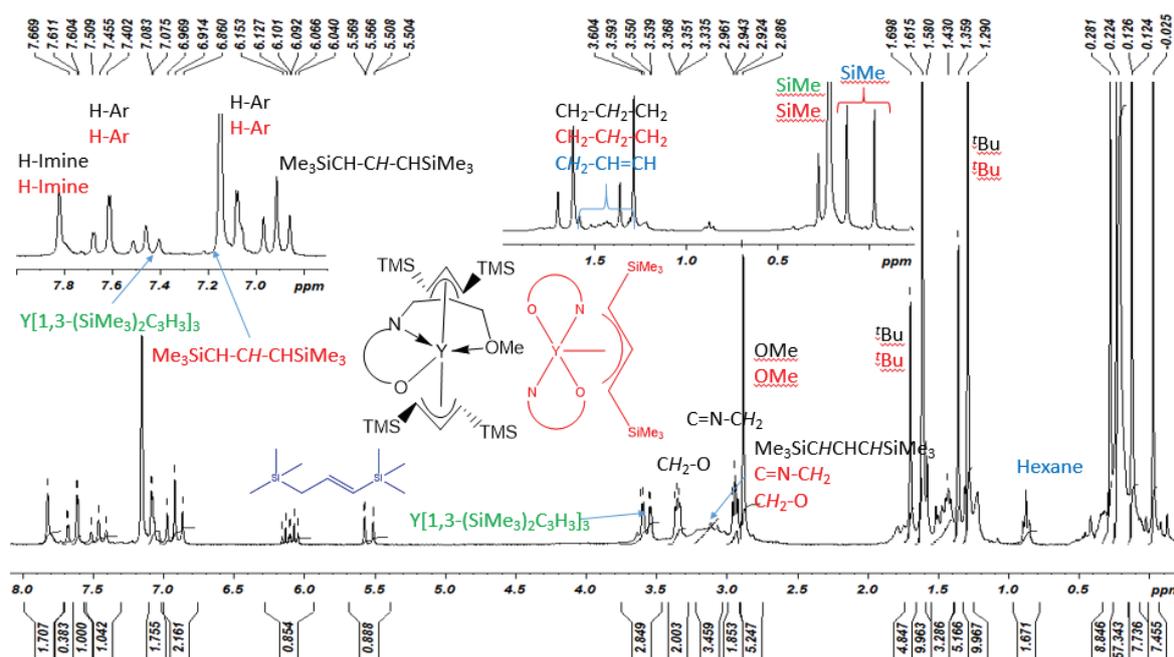


Figure 50 : RMN ¹H dans le C₆D₆ du produit de la réaction HL⁴ et **1b**

Une analyse du spectre RMN proton à différentes températures a été effectuée (figure 51). On voit apparaître à 60°C, 2 signaux correspondant aux protons d'imine ainsi que deux signaux correspondant aux groupements OMe. Nous avons donc deux complexes phénoxy-imine d'yttrium. Pour finir, la montée en température n'a pas entraîné la dégradation des complexes.

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

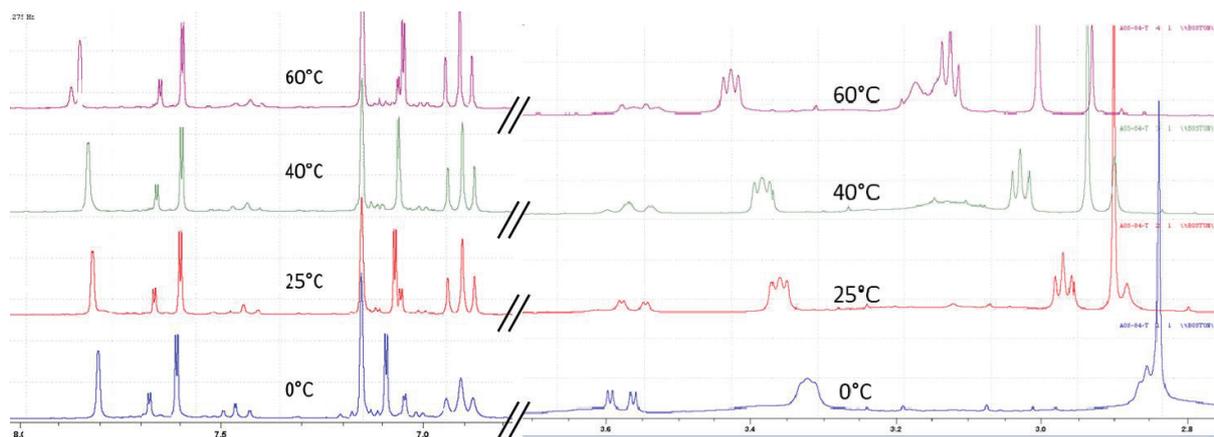


Figure 51 : Superposition de spectres ^1H dans le C_6D_6 à différentes températures du produit de la réaction HL^4 et **1b** (0°C , 25°C , 40°C et 60°C)

Une RMN 2D ^1H - ^{89}Y a été effectuée pour connaître la nature de ces deux complexes phénoxy-imine d'yttrium. On observe 3 signaux, dont le signal à 480,7 ppm caractéristique du précurseur **1b**. Les deux autres signaux montrent un couplage entre l'yttrium et un proton allylique de type $\text{Me}_3\text{SiCHCHSiMe}_3$ à 6,93 ppm et 6,70 ppm. Il n'y a donc pas de complexes tris-phénoxy-imine d'yttrium. On remarque ainsi que pour un complexe, il y a couplage avec l'yttrium pour les protons $\text{Me}_3\text{SiCHCHSiMe}_3$ et $\text{Me}_3\text{SiCHCHSiMe}_3$ mais pas avec le proton de l'imine tandis que pour l'autre complexe, il y a le couplage $\text{Me}_3\text{SiCHCHSiMe}_3$ et le couplage avec l'imine mais pas le couplage $\text{Me}_3\text{SiCHCHSiMe}_3$.

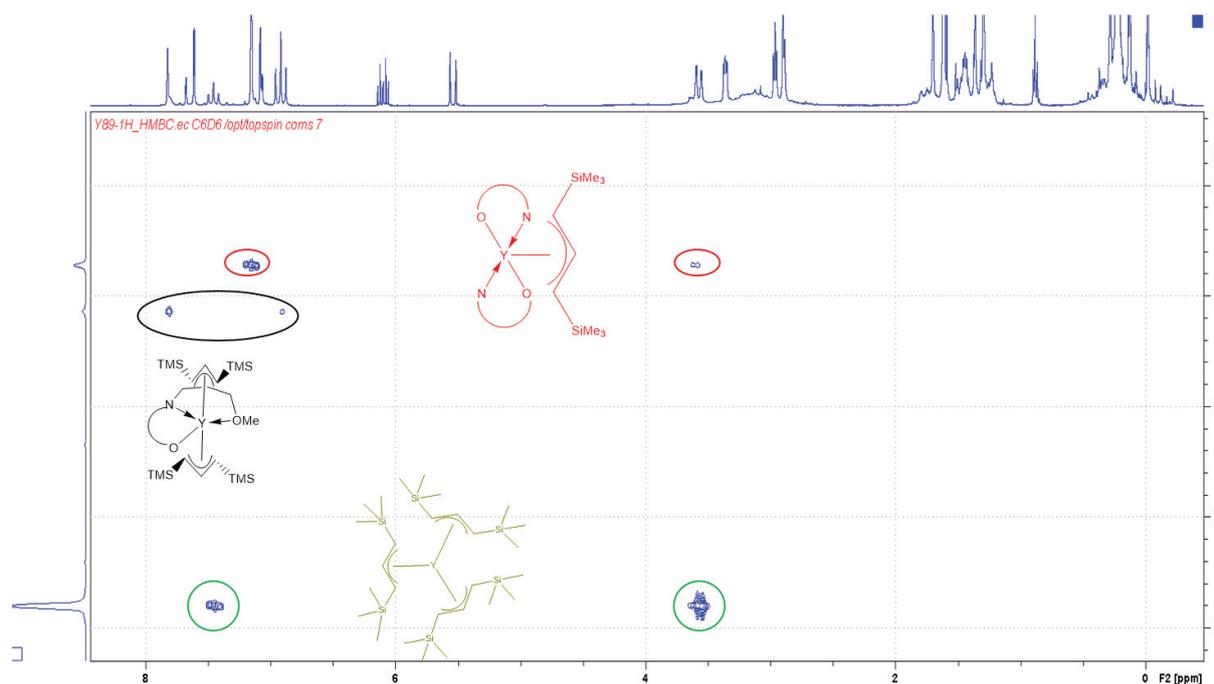


Figure 52 : RMN 2D ^1H - ^{89}Y dans le C_6D_6 du produit de la réaction entre **1b** et HL^1

Le signal à 6,70 ppm a été calibré pour deux protons, l'intégrale des signaux des imines (du complexe mono-FI et du complexe bis-FI) à 7,60 ppm est ainsi de 1,7. Il y a deux possibilités, la première, le signal à 6,70 ppm est celui du complexe bis-FI d'yttrium, cependant cela n'est pas

cohérent avec les intégrales ($>4H$ ($2 \times 2H$)). La deuxième possibilité est que le signal à 6,70 ppm soit celui du complexe mono-FI d'yttrium, les intégrales des signaux de l'imine sont alors cohérentes ($>1H$). Nous avons pu alors remonter au pourcentage de chacun de ces deux complexes FI d'yttrium. L'intégrale de l'imine nous indique ($1,7 = 1 + 0,7$; 0,7 de complexe bis-FI donc 0,35 \rightarrow un proton) qu'il y a donc trois fois moins de complexes de bis-FI d'yttrium que de complexe mono-FI d'yttrium. Le calcul des intégrales permet de remonter à la composition du milieu : 60 % (%molaire) mono-phénoxy-imine d'yttrium, 20 % bis-phénoxy-imine d'yttrium et 20 % **1b**.

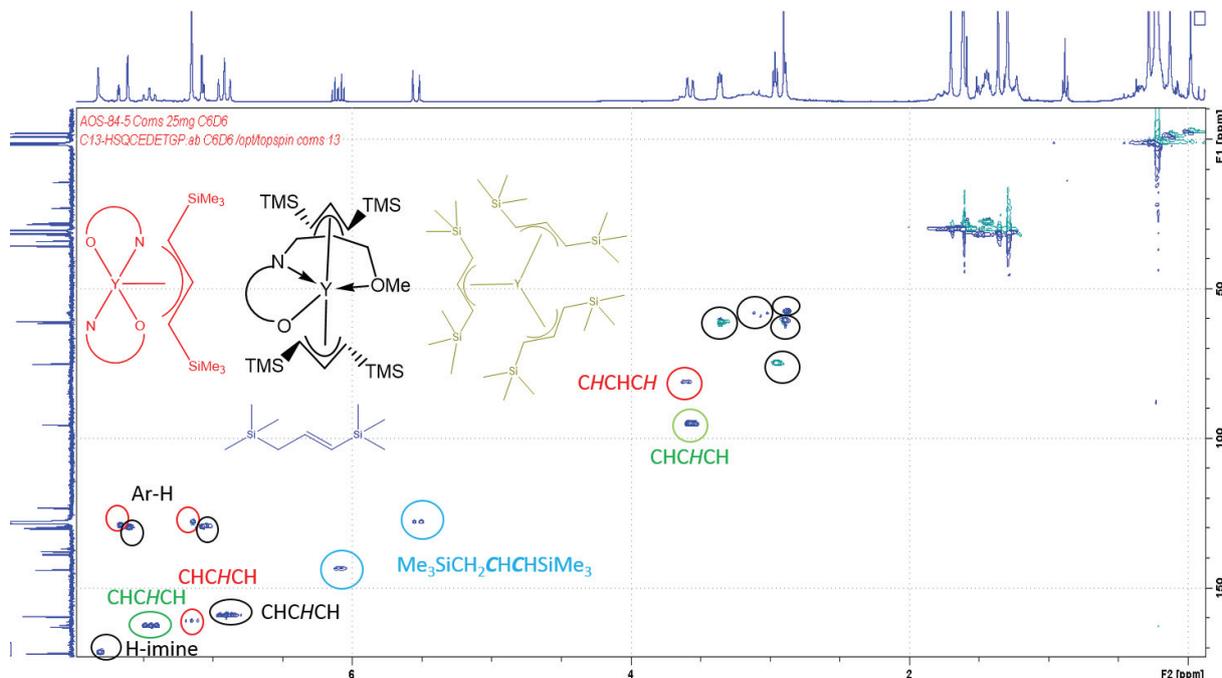


Figure 53 : RMN 2D 1H - ^{13}C dans le C_6D_6 du produit de la réaction entre **1b** et HL^1

Le spectre RMN ^{13}C et le spectre RMN 2D ^{13}C - 1H (figure 53) a permis de mieux caractériser l'ensemble des signaux restant. Une analyse élémentaire a été effectuée. La valeur théorique a été calculée en reprenant en compte la présence des différents complexes d'yttrium : complexe **1b** (1 équivalent), complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium (1 équivalent) et complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium (3 équivalents). L'écart observé entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est dû à la présence du produit de protonolyse à savoir $Me_3SiCHCH_2SiMe_3$ et le solvant de la réaction comme observés par RMN.

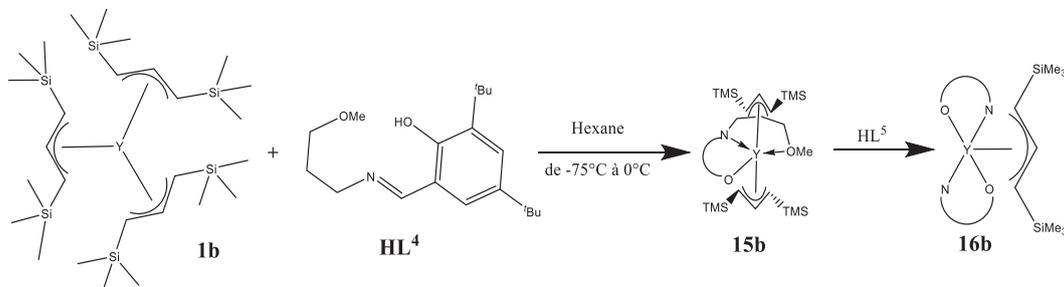


Schéma 29 : Synthèse des complexes **15b** et **16b**

En accord avec les calculs de DFT, on observe une multi-addition de la phénoxy-imine HL^4 sur le complexe **1b** (schéma 29). Cependant, au vu du pourcentage molaire des différents complexes

d'yttrium (**16b/1b/15b** = 1/1/>2) dans le surnageant, il n'est pas impossible qu'une redistribution de ligand ait lieu au cours du temps ($2 \text{ 15b} \rightleftharpoons \text{16b} + \text{1b}$).

Tableau 6 : Analyse élémentaire du mélange **15b 16b** et **1b** (les ratio sont donnés en mole)

Composé	%Y	%N	%C	%H	C/Y	H/Y	N/Y
Théorique (1 équivalent 16b , 3 équivalents 15b et 1 équivalent 1b)	11,63	1,83	58,15	9,5	37,1	72,7	1,0
Analysé	11,5	1,63	52,22	9,22	33,3	70,6	0,9

Le précipité de la réaction a aussi été analysé en RMN ^1H (figure 51). On observe uniquement le complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium obtenu par multi-addition. L'intégrale du proton de l'imine calibré à un proton montre une intégrale de neuf pour les signaux du groupement SiMe. De plus, les signaux des protons aromatiques (7,68 et 7,07 ppm) et des groupements tertibutyle (1,70 ppm et 1,36 ppm) ont le même déplacement chimique que ceux observés précédemment. L'utilisation de cette phénoxy-imine ne nous a pas permis d'isoler le complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium. Comme dans le cas de la phénoxy-imine HL⁵, on observe un phénomène de multi-addition. Il semblerait que le complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium **15b** et le complexe **1b** aient une solubilité très proche, ce qui nous empêche d'isoler le complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium.

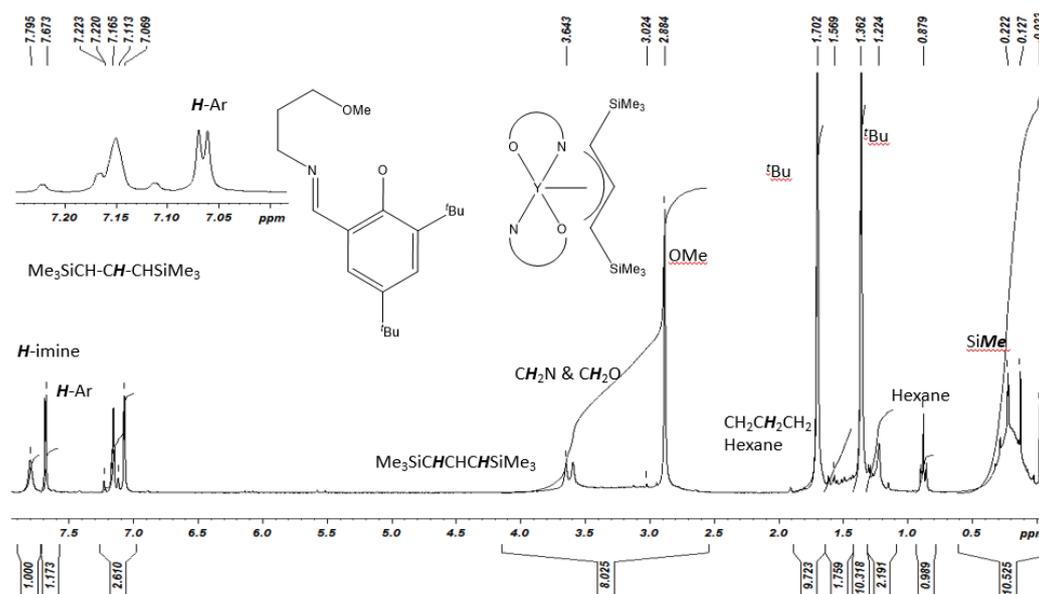


Figure 54 : RMN ^1H du produit de la réaction entre $\text{Y}(\text{1,3}-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ et HL⁴ dans le C_6D_6

L'utilisation du précurseur **1b** nous a permis de nous affranchir de la réaction d'alkylation de l'imine. Cependant, l'utilisation des phénoxy-imines HL⁴⁻⁵ en présence de **1b** ne nous a pas permis d'isoler un complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium. En effet, les produits que l'on peut isoler sont des complexes bis-phénoxy-imine d'yttrium. Cela est dû d'une part à la multi-addition des phénoxy-imines et d'autre part à la solubilité très proche du complexe **1b** et du complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium.

VII Conclusion

Ce chapitre nous a permis de tester différentes méthodes pour obtenir des complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium. Malheureusement, la méthode originale utilisant directement des précurseurs cationiques ne nous a pas permis de former majoritairement un complexe cationique mono-phénoxy-imine. Même en faisant varier les précurseurs cationiques d'yttrium ou les phénoxy-imines, les résultats obtenus ne nous permettent pas d'avoir un complexe mono-phénoxy-imine cationique d'yttrium.

Les calculs de DFT nous ont montré que la multi-substitution de phénoxy-imine est très favorable. Le choix de la phénoxy-imine et du précurseur influe sur la stabilité du complexe formé. Toutefois, ces effets sont trop faibles pour diminuer de façon importante l'enthalpie libre de l'addition d'un ligand sur le complexe d'yttrium.

Nous avons ensuite essayé d'obtenir des complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres pour ensuite les cationiser. Tout d'abord, nous avons synthétisé le complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium **3a**. Ce complexe a été pour la première fois analysé par RMN ^{89}Y . Ce complexe neutre a été cationisé et nous avons isolé le premier complexe cationique mono-phénoxy-imine d'yttrium **4a**. Nous avons aussi constaté que différentes espèces cationiques sont formées lorsque l'on utilise des solvants apolaires (benzène ou toluène). Pour finir, ce complexe cationique **4a** est stable dans des solvants apolaires.

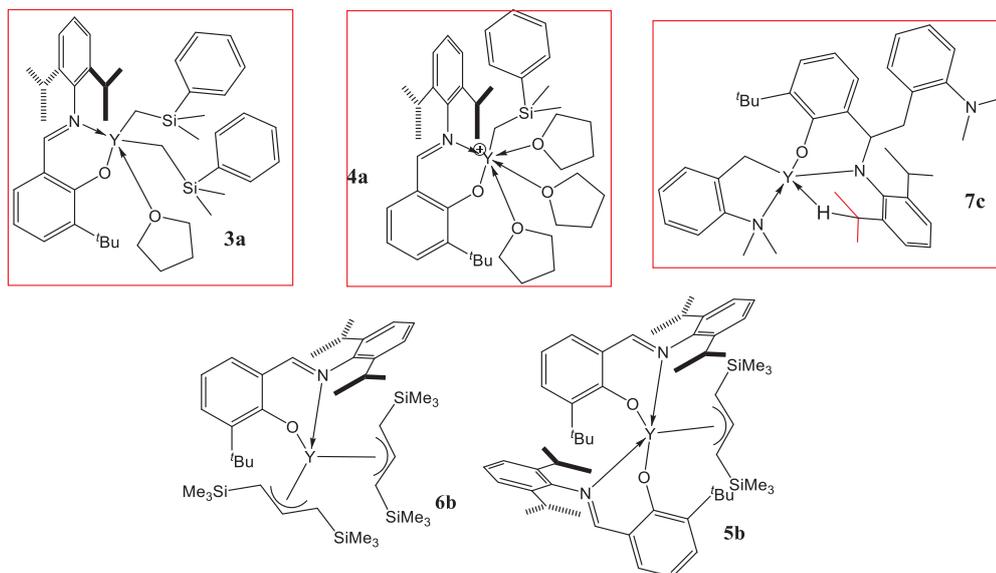


Schéma 30 : Ensemble des différents complexes obtenus par réaction de HL^1 sur différents précurseurs (**1a-c**) et caractérisés lors de cette étude

Nous avons étudié la réaction de cette même phénoxy-imines (HL^1), avec différents précurseurs (**1b**, **1c** et $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$). L'utilisation des précurseurs **1c** et $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ n'ont pas permis d'obtenir un complexe mono-phénoxy-imine. Cependant, nous avons isolé un nouveau complexe mono-phénoxy-amido d'yttrium **7c**. Dans le cas du précurseur **1b**, des analyses supplémentaires sont nécessaires pour confirmer la formation d'un nouveau complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium.

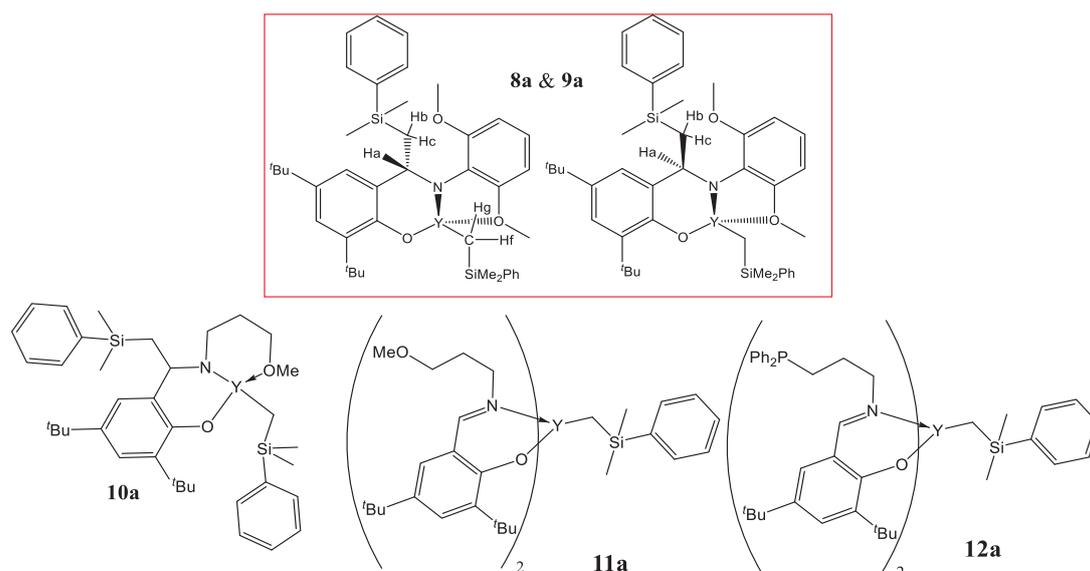


Schéma 31 : Ensemble des différents complexes obtenus par réaction de HL³⁻⁵ avec **1a** et caractérisés lors de ce chapitre

Suite à ces résultats, différentes phénoxy-imine tridentes ont été testées en présence soit de **1a** soit de **1b**. Nous avons écarté l'utilisation du précurseur **1c** car il a tendance à alkyler l'imine par réaction intramoléculaire. L'utilisation du précurseur **1a** en présence des différentes phénoxy-imines (HL³⁻⁵) permet de former un complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium. Cependant, ces complexes ne sont pas stables et l'on observe une alkylation de l'imine par le groupement alkyle. C'est ainsi que nous avons formé les complexes **8-12a** (schéma 31). Nous avons pu isoler les complexes **8-9a**. Cependant, nous avons observé un mélange de complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium **11a** et de mono-phénoxy-amido d'yttrium **10a**. Des analyses élémentaires pour le complexe **12a** sont nécessaires pour confirmer la formation du complexe bis-phénoxy-imine d'yttrium.

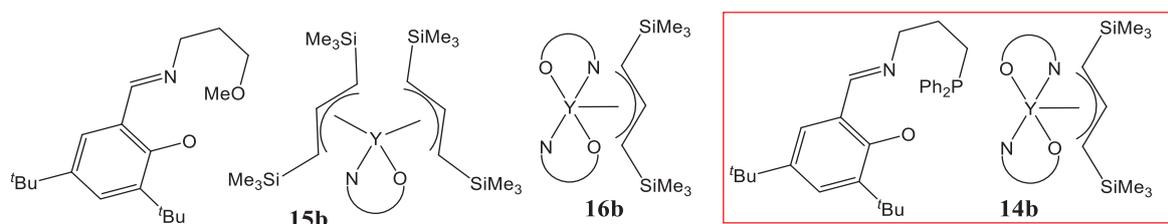


Schéma 32 : Ensemble des différents complexes obtenus par réaction de HL⁴⁻⁵ avec **1b** et caractérisés lors de ce chapitre

L'utilisation du précurseur **1c** permet d'éviter l'alkylation de l'imine. Pourtant, on observe un phénomène de multi-addition, formant ainsi des complexes mono ou bis-phénoxy-imine d'yttrium. De plus, les complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium ont des solubilités très proches du complexe **1c**, cela ne permet donc pas d'isoler le complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium. L'utilisation des phénoxy-imine HL⁴ et HL⁵ nous ont permis de former les complexes **14-16b** (schéma 32). Les complexes **14b** et **16b** a été isolé. Toutefois, des analyses élémentaires sont nécessaires pour le complexe **16b**. Le complexe **15b** est présent dans un mélange avec les complexes **1b** et **16b**.

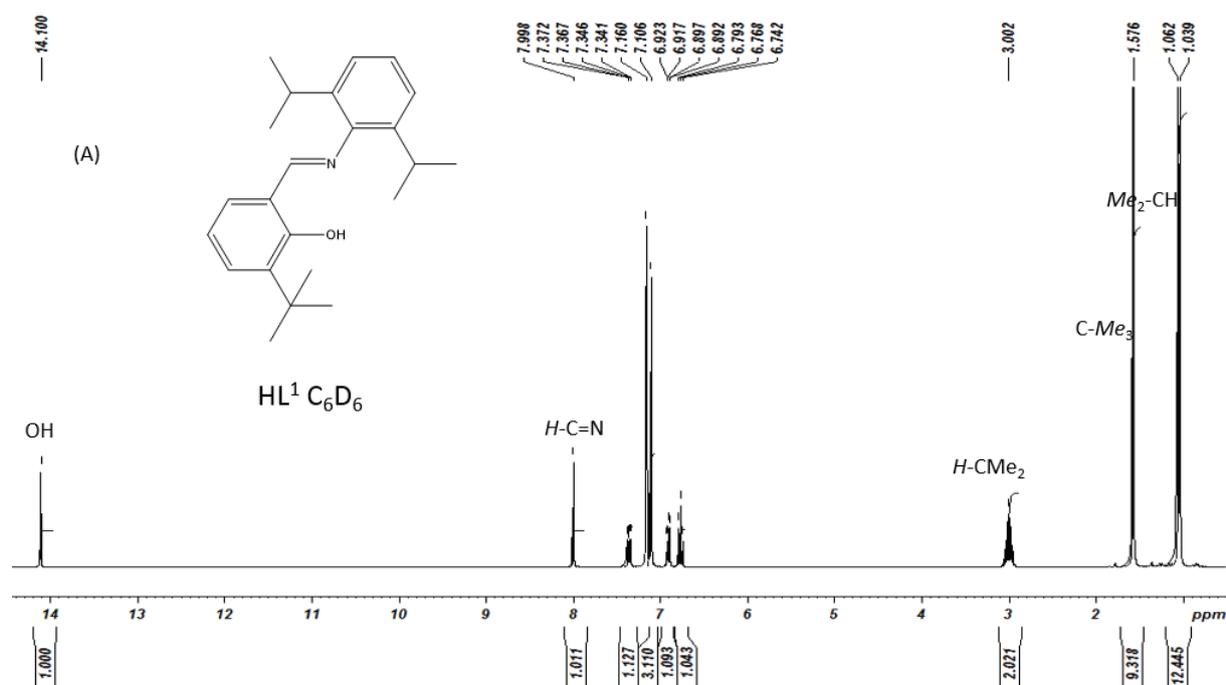
Seul le complexe **3a** a pu être utilisé pour isoler l'espèce cationique **4a** qui sera utilisé dans le chapitre suivant pour la polymérisation de diènes-1,3 et d'éthylène.

VIII Partie expérimentale

a) Procédure générale

Toutes les synthèses de complexes organométalliques ont été réalisées sous atmosphère inerte en utilisant des tubes de Schlenk ou dans une boîte à gants. Le THF et le THF- d_8 sont purifiés par distillation du solvant stocké sur sodium/benzophénone puis dégazé. L'hexane, le pentane et le toluène (et le C_6D_6) ont été purifiés par distillation du solvant stocké sur NaK puis dégazés. $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$, $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ et YCl_3 (Strem) ont été utilisés sans purification. Les composés 3-(tert-butyl)-2-hydroxybenzaldéhyde, 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde, 2,6-diméthoxyaniline, acide 2-phénoxyphénylboronique bromoaniline, $PdCl_2$, diisopropylaniline 2-adamantyl-4-phénol, hexaméthylènetétramine, 3-méthoxypropan-1-amine et 3-(diphénylphosphanyl)propan-1-amine (Aldrich) ont été utilisés sans autre purification.

b) Synthèses Ligands



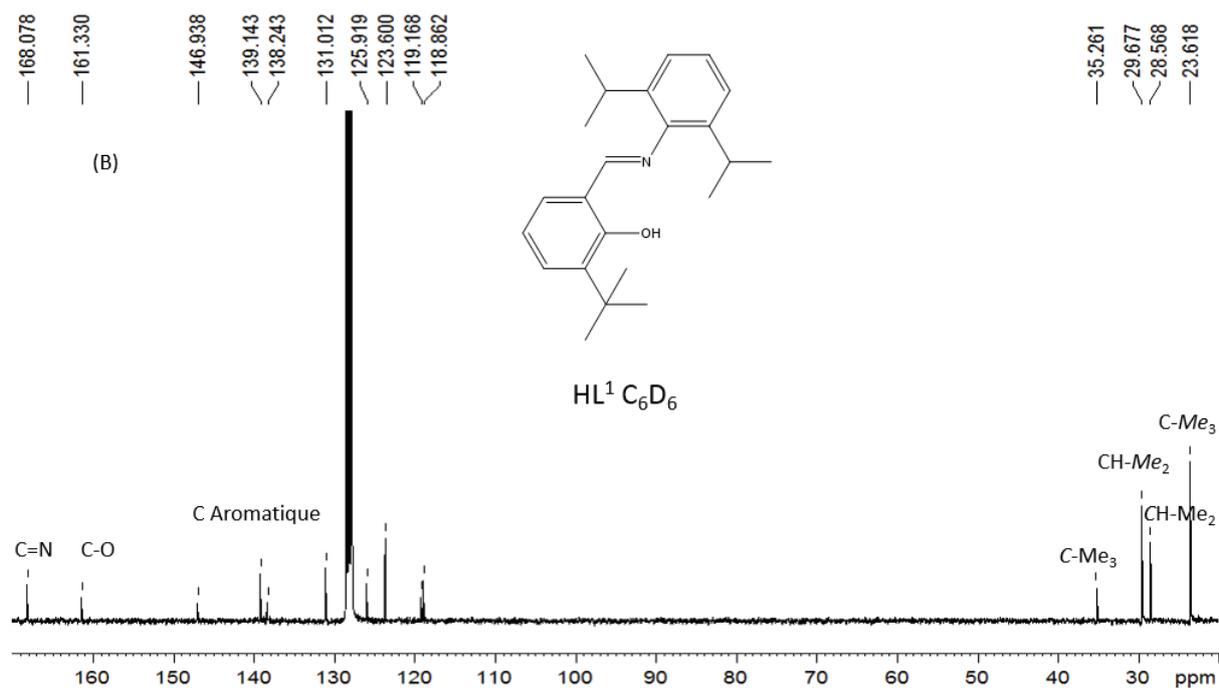


Figure 55 : Spectre RMN ^1H (A) & ^{13}C (B) du ligand HL^1 dans le C_6D_6

Synthèse de HL^1

Dans un tube de Schlenk, le 3-(tert-butyl)-2-hydroxybenzaldéhyde (1,0632 g, 5,97mmol) et la 2,6-diisopropylaniline (1,056 g, 5,97 mmol) sont mélangés dans 20 ml de méthanol et quelques gouttes d'acide acétique sont ajoutées dans la solution. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante puis le solvant est évaporé (en partie) et le produit laissé une nuit à -25°C pour cristalliser (solide vert foncé) (1,001 g 3 mmol, 50% de rendement).

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298K) : 14,10 (s, 1H, OH), 8,00 ppm (s, 1H, $H\text{-C=N}$), 7,36 ppm (dd, 1H, $J^1 = 8$ Hz, $J^3 = 1,5$ Hz, $H\text{-Ar}$), 7,11 ppm (m, 3H, $H\text{-Ar}$), 6,91 ppm (dd, 1H, $J^1 = 8$ Hz, $J^3 = 1,5$ Hz, $H\text{-Ar}$), 6,78 ppm (t, 1H, $J = 7,5$ Hz, $H\text{-Ar}$), 3,00 ppm (sept, 2H, $J = 7$ Hz, $H\text{-CMe}_2$), 1,58 ppm (s, 9H, C-Me_3), 1,05 ppm (d, 12H, $J = 7$ Hz, CH-Me_2).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K) : 168,1 ppm (C=N), 161,3 ppm (C-O), 146,9 ppm (C-Ar), 139,14 ppm (C-Ar), 138,24 ppm (C-Ar), 131,0 ppm (C-Ar), 125,9 ppm (C-Ar), 123,6 ppm (C-Ar), 119,2 ppm (C-Ar), 118,9 ppm (C-Ar), 35,3 ppm (C-Me_3), 29,7 ppm (CH-Me_2), 28,6 ppm (CH-Me_2), 23,7 ppm (C-Me_3).

Synthèse HL^2

3-adamantyl-2-hydroxy-5-méthylbenzaldéhyde:

Une solution de 2-adamantyl-4-phénol (5,0107 g, 21 mmol) dans du AcOH glacial (100 mL) est agitée 1h sous air à température ambiante. L'hexaméthylènetétramine (5,9295 g, 42 mmol) est ajouté et le milieu est porté à 110°C . Après une nuit, le milieu est refroidi à 90°C . De l'eau (150 mL) est alors ajoutée goutte à goutte en 30 minutes tout en laissant le milieu revenir à température ambiante. Un solide jaune apparaît. La suspension est filtrée sur fritté. Du MeOH (50 mL) est ajouté sur la poudre et la suspension est agitée pendant 1 h. Le solide est filtré sur fritté et lavé avec du MeOH froid (30

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

mL) puis séché sous vide pour donner un solide jaune : 3-adamantyl-2-hydroxy-5-méthylbenzaldéhyde (2,542 g, 10 mmol, 45%).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) : 11,67 ppm (s, 1H), 9,82 ppm (s, 1H), 7,31 ppm (d, $J = 2,3$ Hz, 1H), 7,20 ppm (d, $J = 2,1$ Hz, 1H), 2,32 ppm (br, 3H), 2,16 – 2,03 ppm (m, 9H), 1,80 ppm (br, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 198,0$ ppm (HC=O), 159,9 ppm (Ar-C-O), 138,6 ppm (Ar-C), 136,0 ppm (Ar-C), 131,9 ppm (Ar-C), 129,0 ppm (Ar-C), 121,0 ppm (Ar-C), 40,7 ppm (Ad-C), 37,5 ppm (Ad-C), 37,5 ppm (Ad-C), 29,7 ppm (Ad-C), 20,8 ppm (Me).

2-(2'-méthoxyphényl)aniline

Une suspension de bromoaniline (6,001 g, 35 mmol), d'acide 2-phénoxyphénylboronique (5,344 g, 35 mmol), PdCl_2 (0,645 g, 4 mmol), de PPh_3 (1,858 g, 7 mmol), et de K_2CO_3 (solution saturée dans de l'eau, 20 mL) dans du DMF (60 mL) est chauffée sous argon à 90 °C pendant un jour. De l'eau (100 mL) et de l'acétate d'éthyle (50 mL) sont ajoutés puis une solution saturée de NaCl est ajoutée. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est lavée par de l'acétate d'éthyle (3*80 mL). Les phases organiques sont regroupées et séchées sur MgSO_4 puis filtrées sur coton. Les volatiles sont évaporés. Une huile marron est obtenue et purifiée par chromatographie flash (gel de silice, cyclohexane/AcOEt, 0-25%, élué 25%) pour donner après évaporation un solide marron/violet : 2-(2'-méthoxyphényl)aniline (3,789 g, 19 mmol, 54%).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 7,40$ ppm (dd, $J = 8,2, 1,8$ Hz, 1H, Ar-H), 7,26 ppm (dd, $J = 7,4, 1,8$ Hz, 1H, Ar-H), 7,22 – 7,13 ppm (m, 1H, Ar-H), 7,13 – 7,00 ppm (m, 3H, Ar-H), 6,86 – 6,66 ppm (m, 2H, Ar-H), 3,83 ppm (s, 3H, OMe), 3,72 ppm (s, 2H, NH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 157,2$ ppm (Ar-C-O), 145,3 ppm (Ar-C-N), 132,2 ppm (Ar-C), 131,6 ppm (Ar-C), 129,7 ppm (Ar-C), 129,5 ppm (Ar-C), 128,9 ppm (Ar-C), 128,8 ppm (Ar-C), 125,5 ppm (Ar-C), 125,5 ppm (Ar-C), 121,5 ppm (Ar-C), 118,6 ppm (Ar-C), 118,6 ppm (Ar-C), 115,9 ppm (Ar-C), 115,3 ppm (Ar-C), 111,6 ppm (Ar-C), 56,0 ppm (OMe)

Synthèse HL²

A une solution de 2-(2'-méthoxyphényl)aniline (0,939 g, 4,7 mmol, 1,1 éq.) et de 3-adamantyl-2-hydroxy-5-méthylbenzaldéhyde (1,161 g, 4,3 mmol, 1 éq.) dans l'éthanol (30 mL) est ajouté de l'AcOH (5 gouttes) à température ambiante sous air. La réaction est suivie par RMN. La réaction est terminée après une semaine. Une pâte jaune est obtenue. Les volatiles sont évaporés. Du méthanol (20 mL) est ajouté et le milieu est agité 1h à reflux puis est filtré sur fritté. Le solide est lavé avec de l'hexane (2*20 mL). Les volatiles sont évaporés et un solide jaune est obtenu : N-(5-méthyl-3-(1-adamantyl)salicylidène)-2'-(2''-méthoxyphényl)aniline (1,088 g, 2,4 mmol, 56%).

RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2): 13,49 ppm (s, 1H, OH), 8,51 ppm (s, 1H, CH=N), 7,49 – 7,29 ppm (m, 4H, Ar-H), 7,28 – 7,18 ppm (m, 2H, Ar-H), 7,12 – 6,94 ppm (m, 4H, Ar-H), 3,76 ppm (s, 3H, OMe), 2,28 ppm (s, 3H, Me), 2,11 ppm (m, 9H, Ad), 1,80 ppm (br, 4H, Ad).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) : $\delta = 163,6$ ppm (HC=N), 159,0 ppm (Ar-C-O), 157,1 ppm (Ar-C-N), 147,7 ppm (Ar-C), 137,9 ppm (Ar-C), 134,8 ppm (Ar-C), 131,8 ppm (Ar-C), 131,5 ppm (Ar-C), 130,6 ppm (Ar-C), 129,6 ppm (Ar-C), 129,1 ppm (Ar-C), 129,0 ppm (Ar-C), 127,4 ppm (Ar-C), 127,0 ppm (Ar-C), 120,9 ppm (Ar-C), 119,3 ppm (Ar-C), 118,5 ppm (Ar-C), 111,1 ppm (Ar-C), 55,1 ppm (OMe), 53,1 ppm (Ar-C-Me), 40,7 ppm (Ad-C), 37,7 ppm (Ad-C), 37,4 ppm (Ad-C), 29,8 ppm (Ad-C), 20,9 ppm (Ad-C).

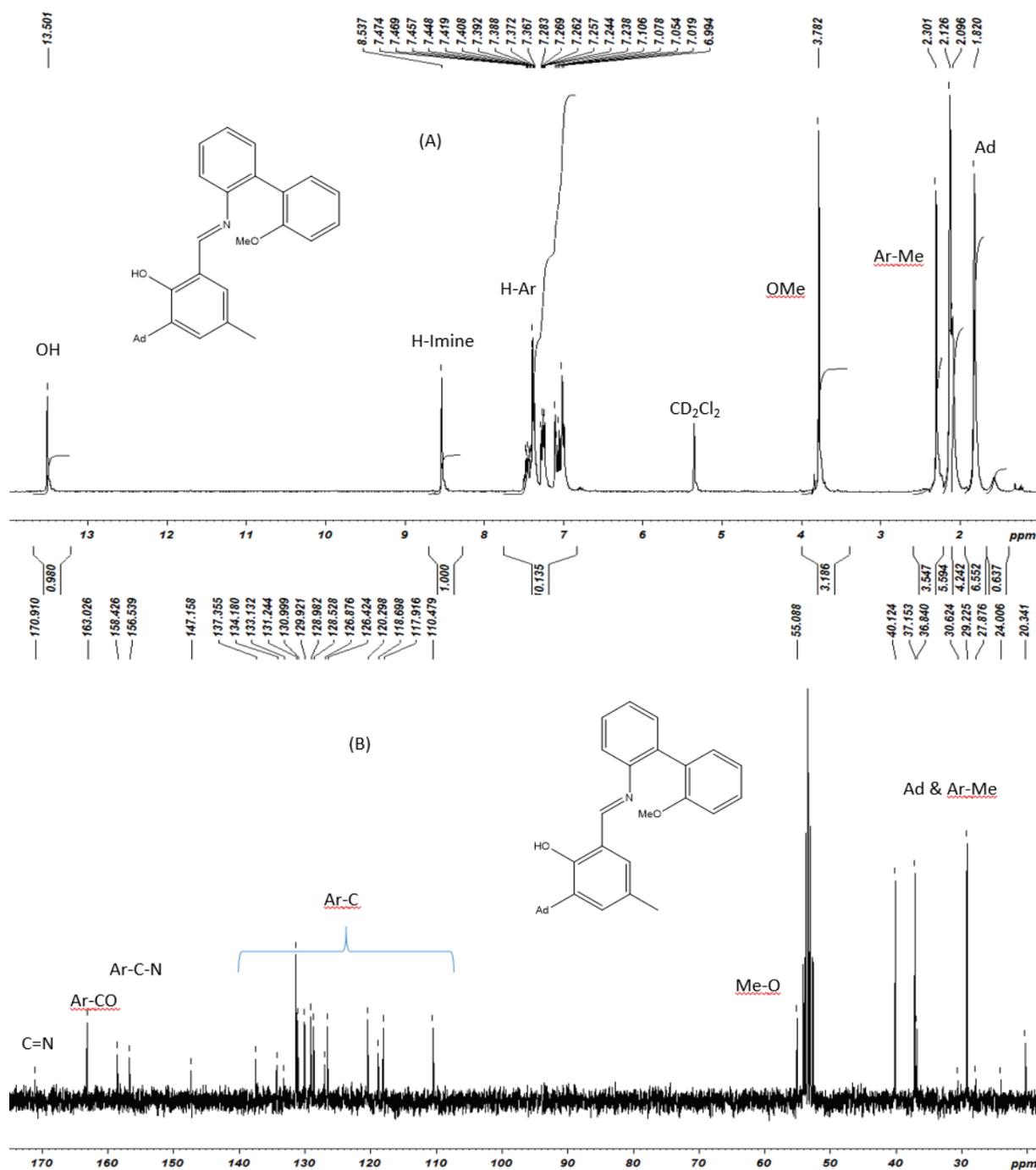


Figure 56 : Spectre RMN ^1H (A) & ^{13}C (B) du ligand HL² dans le CD₂Cl₂

Synthèse de ligands tridentates HL³

5 g (21 mmol) de 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde sont mis en suspension dans 15ml d'éthanol. 4,9g (31,5 mmol) de 2,6-diméthoxyaniline sont solubilisés dans 21 mL d'éthanol. On met à reflux la solution contenant l'aldéhyde, puis on ajoute l'aniline. On laisse la solution 18 heures à reflux. Une RMN est effectuée et montre qu'il reste du réactif limitant. On ajoute ensuite quelques gouttes d'acide acétique puis on remet à reflux une nuit. La suspension noir/marron est de nouveau analysée par RMN, mais il reste de nouveau du réactif limitant. On laisse la solution agitée une semaine à température ambiante. La RMN nous confirme qu'il ne reste plus de réactif limitant. On

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

filtre et on lave avec du méthanol. On obtient un solide jaune 6,06 g (16,4 mmol, 78% de rendement).

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298K) : 15,0 ppm (s, 1H, OH), 8,86 ppm (s, 1H, N=CH), 7,61 ppm (d, 1H, J = 2,5 Hz, Ar-H), 7,12 ppm (d, 1H, J = 2,5 Hz, Ar-H), 6,90 ppm (t, 1H, J = 8 Hz, Ar-H), 6,30 ppm (d, 2H, J = 8 Hz, Ar-H), 3,24 ppm (s, 6H, O-Me), 1,68 ppm (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1,27 ppm (s, 9H, $t\text{Bu}$).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K) : 168,0 ppm (C=N), 159,5 ppm (Ar-COH), 153,5 ppm (C-OMe), 139,9 ppm (Ar-C), 137,3 ppm (Ar-C), 127,4 ppm (Ar-C), 127,0 ppm (Ar-C), 126,2 ppm (Ar-C), 119,4 ppm (Ar-C), 104,8 ppm (Ar-C), 55,5 ppm (OMe), 35,4 ppm (CMe_3), 34,1 ppm (CMe_3), 31,5 ppm (CMe_3), 29,7 ppm (CMe_3).

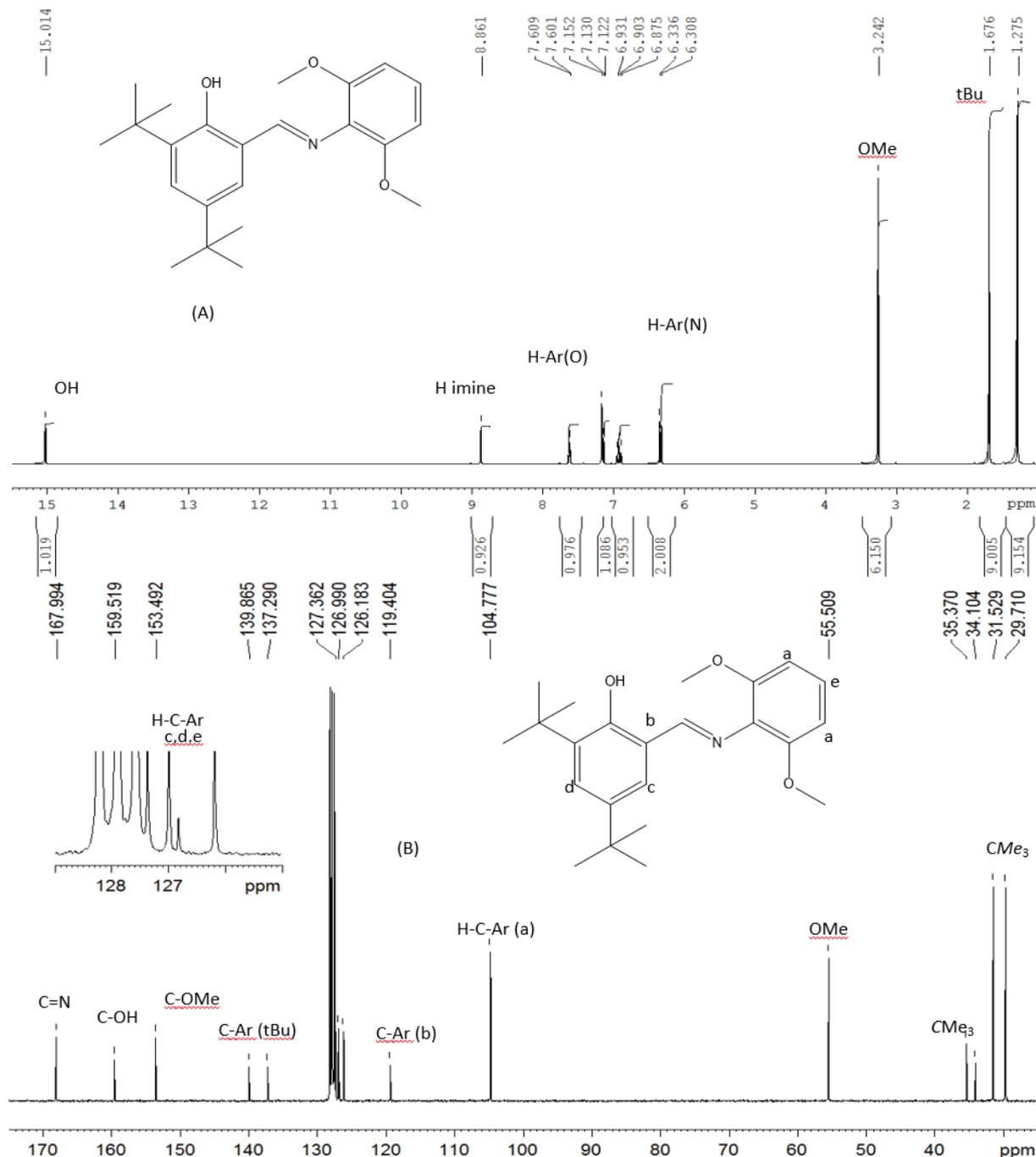


Figure 57 : Spectre RMN ^1H & ^{13}C du ligand HL^3

Synthèse de ligands tridentates HL⁴

1,1507 g (4,9 mmol) d'aldéhyde sont ajoutés dans un tube de Schlenk conditionné sous argon. 25 ml de méthanol sont utilisés pour solubiliser le réactif. 0,4876 g (5,47mmol) de 3-méthoxypropan-1-amine sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 15h. Après avoir évaporé le solvant, on obtient une huile verte foncée. Le produit a été analysé en GC-Mass et RMN ¹H et ¹³C.

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298K) : 14,30 ppm (s, 1H, O-H), 7,83 ppm (s, 1H, H-C=N), 7,58 ppm (d, 1H, J¹= 2,5 Hz, H-Ar), 6,96 ppm (d, 1H, J¹= 2,5 Hz, H-Ar), 3,32 ppm (t, 2H, J = 7 Hz, H₂-C=N), 3,14 ppm (t, 2H, J = 6,0 Hz, H₂-COMe), 3,02 ppm (s, 3H, O-Me), 1,68 ppm (m, 11H, CH₂-CH₂-CH₂ & C-Me₃), 1,33 ppm (s, 9H, C-Me₃).

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆, 298K) : 166,5 ppm (C=N), 158,8 ppm (C-Ar), 139,9 ppm (C-Ar), 137,0 ppm (C-Ar), 127,0 ppm (C-Ar), 126,2 ppm (C-Ar), 118,6 ppm (C-Ar), 69,7 ppm (C-O), 58,1 ppm (O-Me), 56,1 ppm (C=N-C), 35,3 ppm (CMe₃), 34,1 ppm (CMe₃), 31,6 ppm (CMe₃), 31,0 ppm (CH₂-CH₂-CH₂), 29,6 ppm (CMe₃).

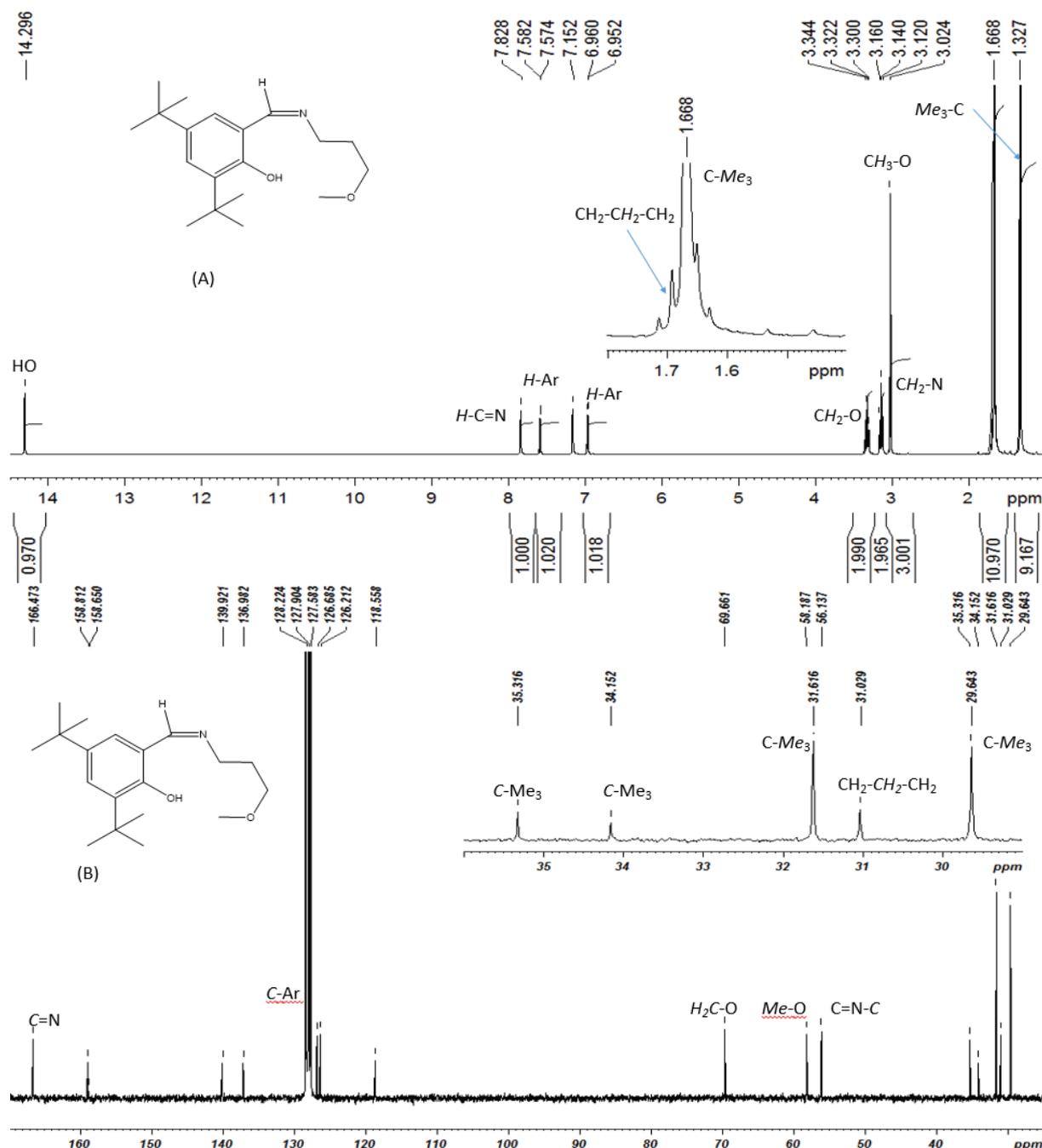


Figure 58 : Spectre RMN ^1H (A) & ^{13}C (B) du ligand HL⁴ (solvant C₆D₆)

Synthèse de ligands tridentates HL⁵

777 mg (3,31 mmol) de 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde sont pesés et ajoutés dans un tube de Schlenk conditionné sous argon. 20 ml de méthanol sont ajoutés dans le tube de Schlenk pour solubiliser le produit (couleur orange). 455,5 mg (1,87 mmol) de 3-(diphénylphosphanil)propan-1-amine sont ajoutés au goutte à goutte dans la solution. Le mélange est agité à température ambiante pendant 36h. Le solvant est évaporé et le solide analysé en RMN ^1H . L'analyse RMN ^1H montre la présence du produit et du réactif (3-(diphénylphosphanil)propan-1-amine).

Je décide donc d'ajouter le réactif 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde pour faire réagir l'amine en excès. 20 ml de méthanol puis 0,4075g (1,67 mmol) de 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde sont ajoutés dans le tube de Schlenk. Le lendemain, une analyse RMN P³¹ de la solution montre 3

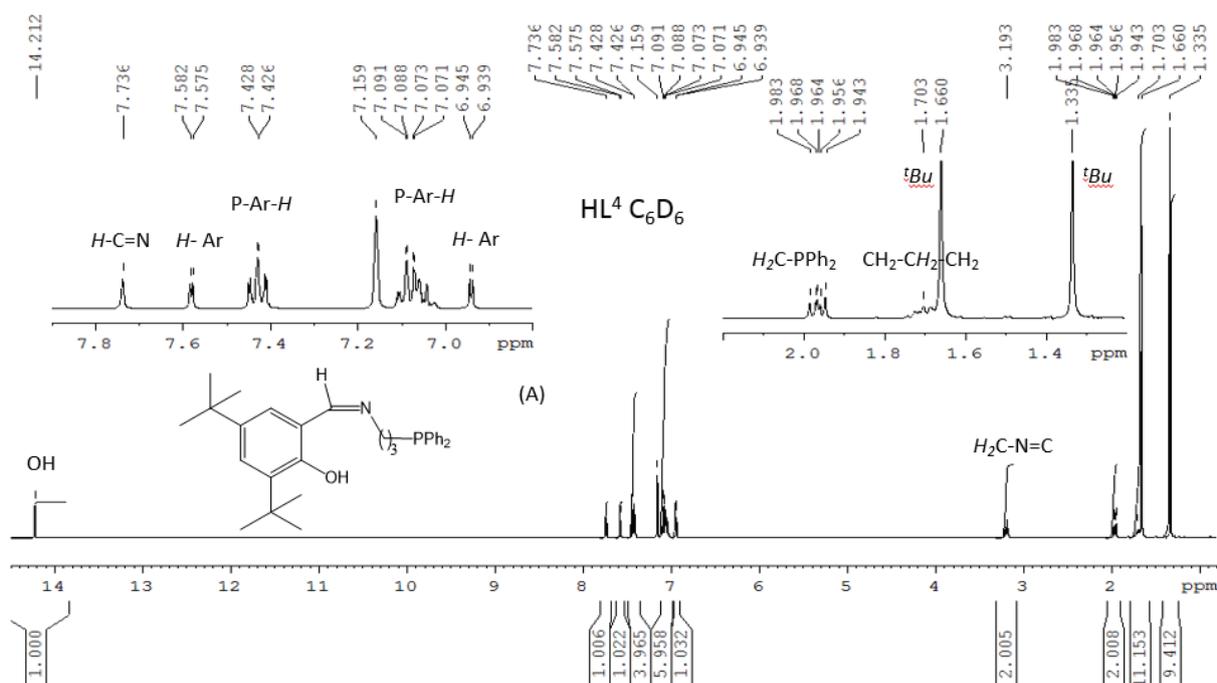
Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

signaux, le réactif (-15ppm), le produit (-16 ppm) et le phosphore oxydé (30 ppm). J'ai ajouté 50 mg (0,21 mmol) de 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde dans la solution (elle est trouble). 3h30 plus tard, la solution est analysée par RMN ^{31}P , on observe l'absence du signal à -15 ppm (le réactif). La solution est tirée sous-vide. Il reste de l'oxyde, je décide de purifier le produit sur une colonne flash (80/20; nC₇/ AcOEt). L'impureté reste en haut de la colonne (rf = 0). Les RMN ^1H et ^{13}C et ^{31}P montrent l'obtention d'un produit pur (0,7260 g). Le rendement n'a pas été calculé car il se peut qu'il ait une erreur dans les masses initiales engagées.

RMN ^1H (300 MHz, C₆D₆, 298K) : 14,21 ppm (s 1H, O-H), 7,74 ppm (1, 1H, H-C=N), 7,58 ppm (d, 1H, J¹= 2,5 Hz, H-Ar), 7,43 ppm (m, 4H, H-Ar-P), 7,10 ppm (m, 6H, H-Ar-P), 6,94 ppm (d, 1H, J¹= 2,5 Hz, H-Ar), 3,19 ppm (t, 2H, J = 7,0 Hz, H₂-C=N), 1,96 ppm (m, 2H, H₂-CPh₂), 1,70 ppm (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1,66 ppm (s, 9H, C-Me₃), 1,33 ppm (s, 9H, C-Me₃).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C₆D₆, 298K) : 166,6 ppm (C=N), 159,0 ppm (C-O), 140,1 ppm (C-Ar), 139,4 ppm (C-Ar, J = 14 Hz), 137,2 ppm (C-Ar), 133,2 ppm (C-Ar, J = 19 Hz), 128,3 ppm (C-Ar), 128,9 ppm (C-Ar), 126,9 ppm (C-Ar), 126,4 ppm (C-Ar), 118,6 ppm (C-Ar), 60 ppm (C-N, J = 13 Hz), 57 ppm (C-C=N), 35.5 ppm (CMe₃), 34,3 ppm (CMe₃), 31,8 ppm (CMe₃), 29,8 ppm (CMe₃), 27,8 ppm (C-PPh₂, J = 17 Hz), 25,9 ppm (CH₂-CH₂-CH₂, J = 13 Hz).

RMN ^{31}P (121,4 MHz, C₆D₆, 298K) : -16,91 ppm (PPh₂)



Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

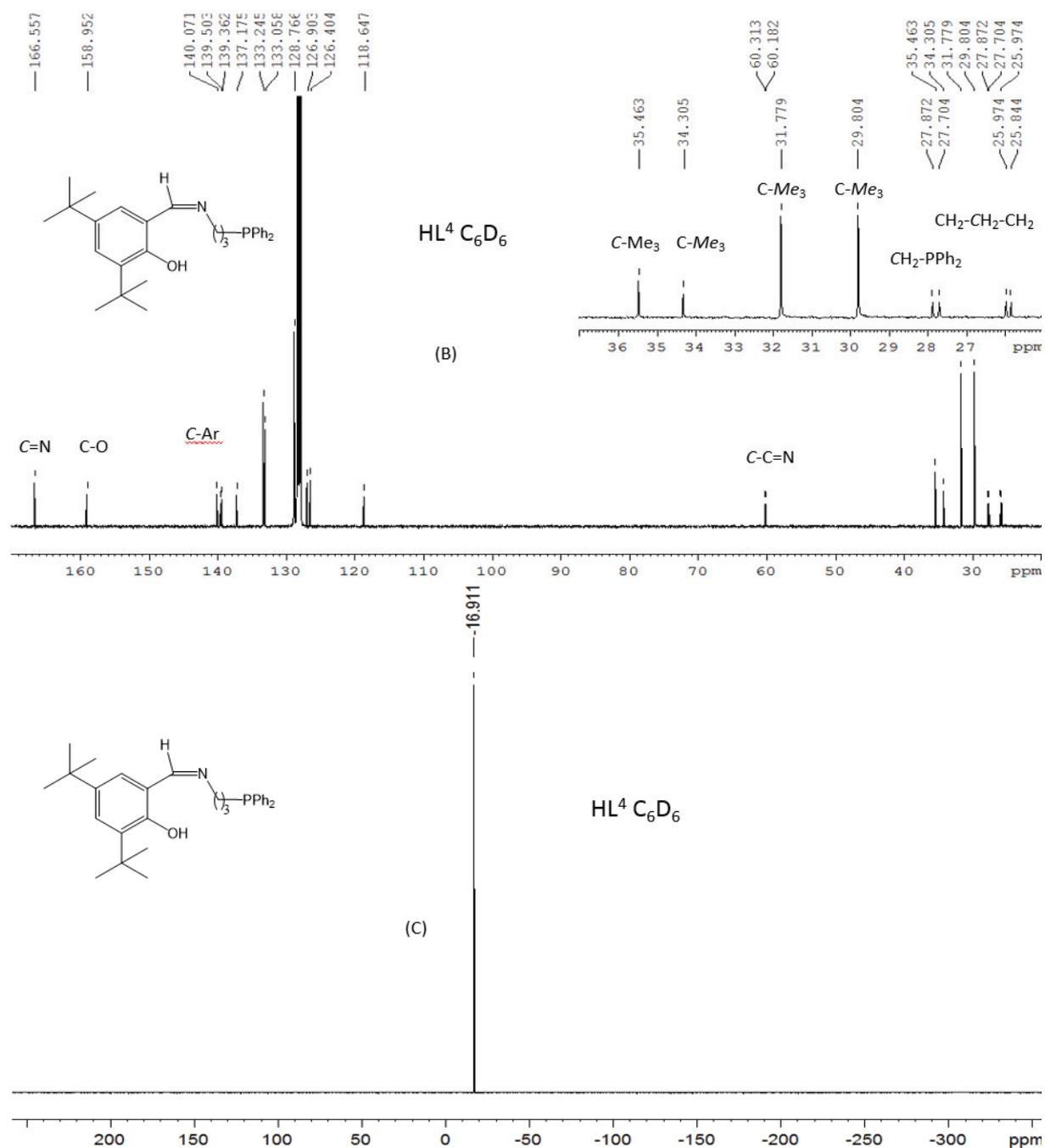


Figure 59 : Spectre RMN ^1H (A), ^{13}C (B) & ^{31}P (C) du ligand HL^5 dans le C_6D_6

c) Formation du complexe cationique $[L^1Y(CH_2SiMe_2Ph)(THF)_3][B(C_6F_5)_4]$ **4a**

Synthèse du complexe neutre mono-phénoxy-imine d'yttrium **3a**

Réaction de $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ et HL^1

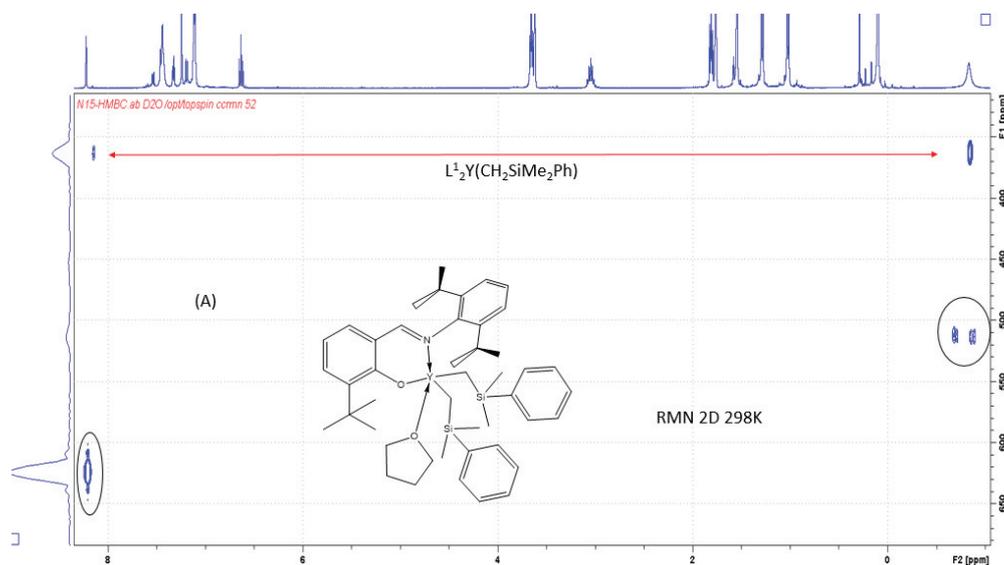
Dans un petit tube de Schlenk, 200 mg (0,29 mmol) de $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ sont mis en suspension dans 5 ml d'hexane. Au-dessus de ce tube de Schlenk, est connectée une ampoule de coulée contenant 100 mg (0,29 mmol) de HL^1 dans 5 ml d'hexane. L'ajout du ligand sur le complexe se fait à $-78^\circ C$ au goutte à goutte, le mélange est agité pendant 1h (à $-78^\circ C$) puis 1h à $0^\circ C$. On rentre le montage en boîte à gants et on fait la filtration sur canule filtrante. On récupère le solide et on tire sous-vide. On obtient une poudre blanche (143 mg, soit un rendement de 62%).

RMN 1H (300 MHz, C_6D_6 , 298K) : 7,96 ppm (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, $H-C=N$), 7,78 ppm (dd, 4H, $J = 7,5$ Hz & $J = 2,5$, Si-Ar-H), 7,51 ppm (dd, 1H, $J = 7,5$ & 2 Hz, $H-Ar$), 7,25 – 7,16 ppm (m, 7H, $H-Ar$), 6,96 ppm (m, 4H, $H-Ar$), 6,68 ppm (t, 1H, $J = 7,5$ Hz), 3,38 ppm (m, 4H, THF), 2,80 ppm (m, 2H, $H-CMe_2$), 1,67 ppm (s, 9H, $C-Me_3$), 1,10 ppm (d, 6H, $J = 6,5$ Hz, $CH-Me_2$), 1,05 ppm (m, 4H, THF), 0,80 ppm (d, 6H, $J = 6,5$ Hz, $CH-Me_2$), 0,48 ppm (s, 12H, $Si-Me_2$) -0,08 (broad, 4H, $Y-CH_2$).

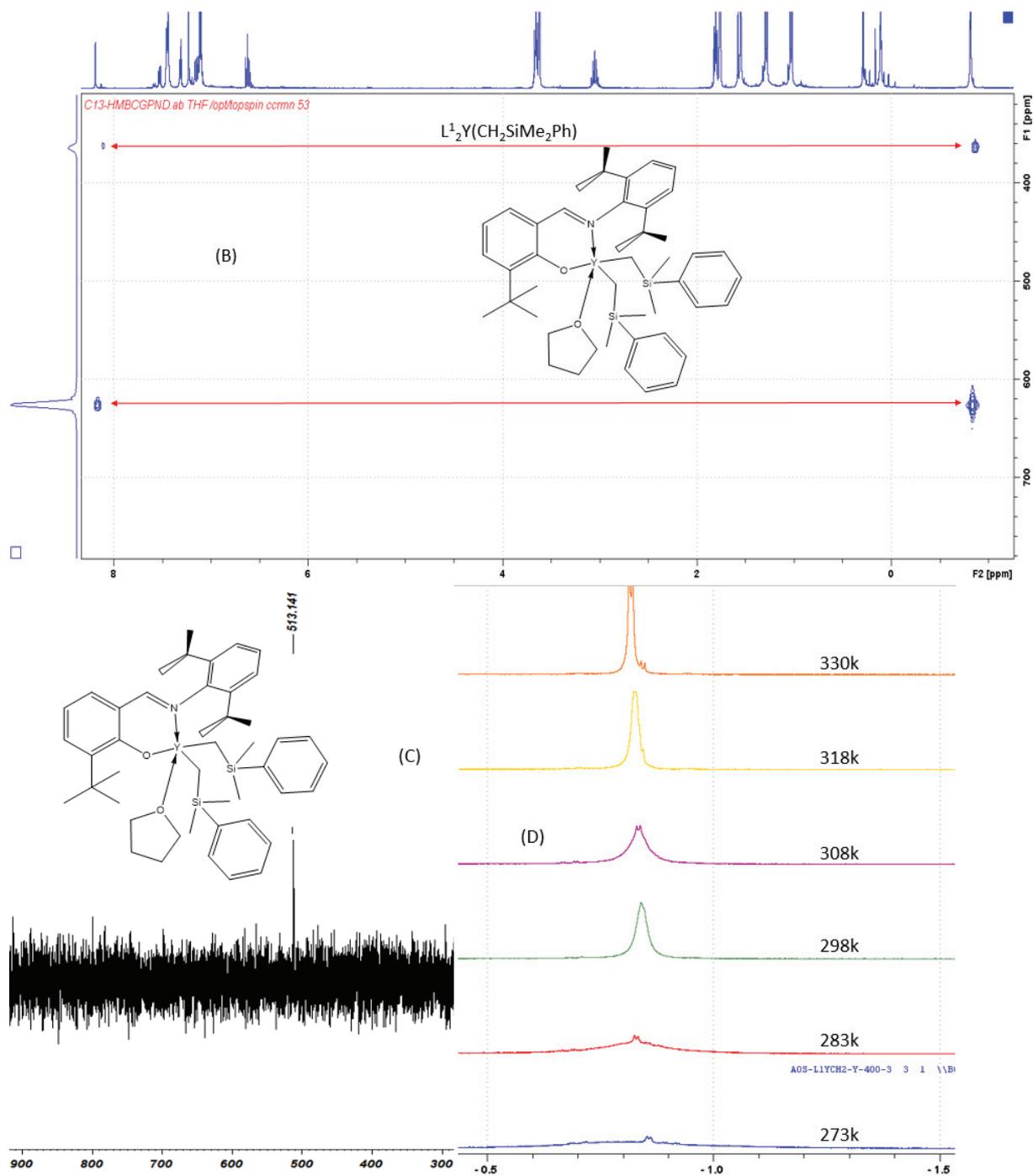
RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K) : 174,6 ppm (C=N-Y), 165,2 ppm (C-O), 148,3 ppm (C-Ar), 146,7 ppm (C-Ar), 141,2 ppm (C-Ar), 140,5 ppm (C-Ar), 135,0 ppm (C-Ar), 134,3 ppm (C-Ar), 134,0 ppm (C-Ar), 127,0 ppm (C-Ar), 124,2 ppm (C-Ar), 122,8 ppm (C-Ar), 116,7 ppm (C-Ar), 70,5 ppm (THF), 35,6 ppm ($C-Me_3$), 32,0 ppm (d, $J_{YC} = 40$ Hz, Y-C), 30,1 ppm ($C-Me_3$), 29,1 ppm ($CHMe_2$), 25,6 ppm ($CHMe_2$), 24,8 ppm (THF), 22,7 ppm ($CH-Me_2$), 3,1 ppm (Si-Me).

RMN ^{89}Y (19,6 MHz, THF- d_8 , 298K) : 513,1 ppm $L^1Y(CH_2SiMe_2Ph)_2THF$, 362,3 ppm $L^2Y(CH_2SiMe_2Ph)$

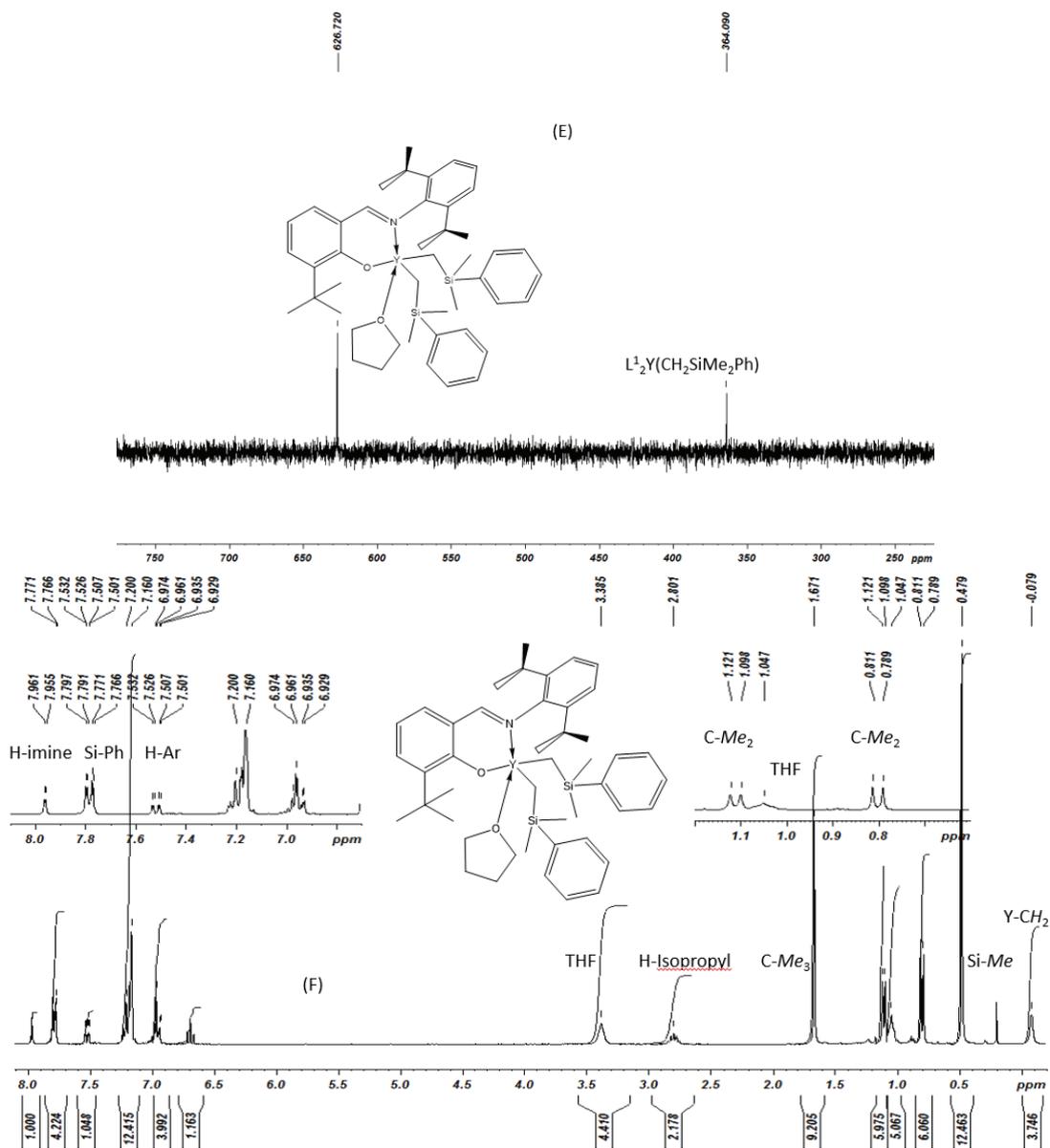
RMN ^{89}Y (19,6 MHz, THF- d_8 , 333K) : 626,7 ppm $L^1Y(CH_2SiMe_2Ph)_2THF$, 364,1 ppm $L^2Y(CH_2SiMe_2Ph)$



Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur



Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur



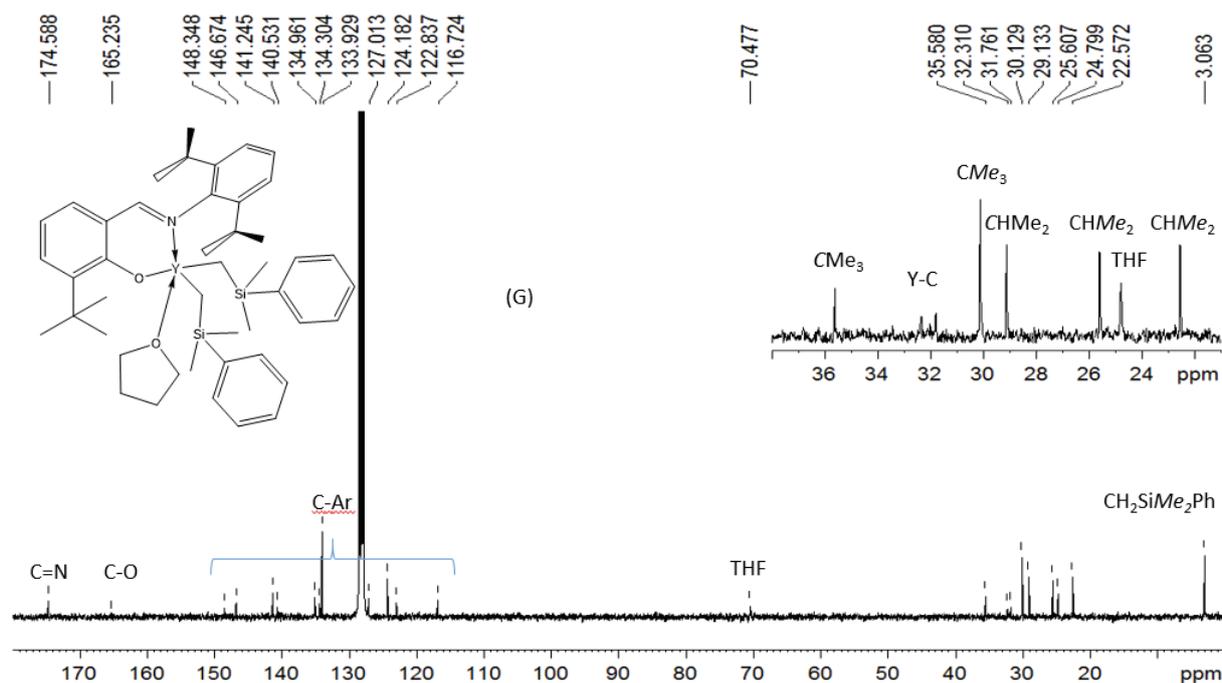


Figure 60 : Spectre RMN 2D ^1H - ^{89}Y (298K (A) et 330K (B)) ; INEPT ^{89}Y à 298 K (C); ^1H zoom entre -0,5 et -1,5 ppm à différentes températures (273K, 283K, 298K, 308K, 318K et 330K); INEPT ^{89}Y à 330K (E); ^1H (F) ; ^{13}C (G), à 298K du complexe $\text{L}^1\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})$ dans le C_6D_6

Synthèse du complexe cationique mono-phénoxy-imine d'yttrium **4a**

Synthèse de $[\text{L}^1\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Une solution de 4 ml de THF contenant $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (178 mg 0,22 mmol) a été ajoutée à une solution de 4 ml de THF contenant $\text{L}^1\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})$ (200 mg 0,22 mmol). La solution est agitée 30 minutes à température ambiante. Une partie du THF est évaporé ($\frac{3}{4}$ du volume) et 10 ml de pentane ont été ajoutés. La suspension a été refroidie 1h à -30°C et on voit apparaître deux phases. La phase supérieure est retirée et on ajoute 10 ml de pentane sur l'autre phase. Un précipité se forme et le milieu est refroidie une heure à -30°C . Le solvant est retiré et huile/solide jaune est séché sous vide. On obtient 200 mg de produit (0,12 mmol, 56% de rendement).

^1H NMR (400 MHz, THF-d_8 , 298K): 7,60 ppm (m, 3H, *H*-Ar), 7,32 (m, 4H, *H*-Ar), 7,11 ppm (s, 6H, *H*-Ar), 6,97 ppm (m, 3H, *H*-Ar), 3,65 ppm (m, 12 H, THF coordinated), 3,35 ppm (sept, $J = 7$ Hz, 4H, CHMe_2), 1,80 ppm (m, THF coordinated), 1,26 ppm (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, CHMe_2), 0,89 ppm (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, CHMe_2), 0,28 ppm (s, 6H, SiMe_2), 0,07 ppm (d, $J_{\text{HY}} = 3$ Hz, 2H, Y-CH_2)

1,32 – 0,93 ppm (pentane trace); 0,28 ppm (PhSiMe_3 trace);

^{13}C RMN (75,4 MHz, THF-d_8 , 298K) : 177,7 ppm (C=N), 149,5 ppm (C_6F_5), 147,1 ppm (C_6F_5), 144,6 ppm (N-CAr), 142,5 ppm (N-CAr), 141,6 ppm (C Ar & C_6F_5), 139,3 ppm (C_6F_5), 137,4 ppm (C_6F_5), 135,1 ppm (C_6F_5), 133,1 ppm (C Ar), 133,0 (C Ar), 128,1 ppm (C Ar), 127,4 ppm (C Ar), 126,8 ppm (C Ar), 125,3 ppm (C Ar), 124,2 ppm (C Ar), 38,3 ppm (d, $J_{\text{VC}} = 43$ Hz, YCH_2), 28,2 ppm (CHMe_2), 25,4 ppm (CHMe_2), 22,9 ppm (CHMe_2), 1,9 ppm (SiMe_2)

31,5 – 22,5 – 13,4 ppm (pentane trace); 7,40 – 7,22 – 7,05 – -2,1 ppm (PhSiMe_3 trace)

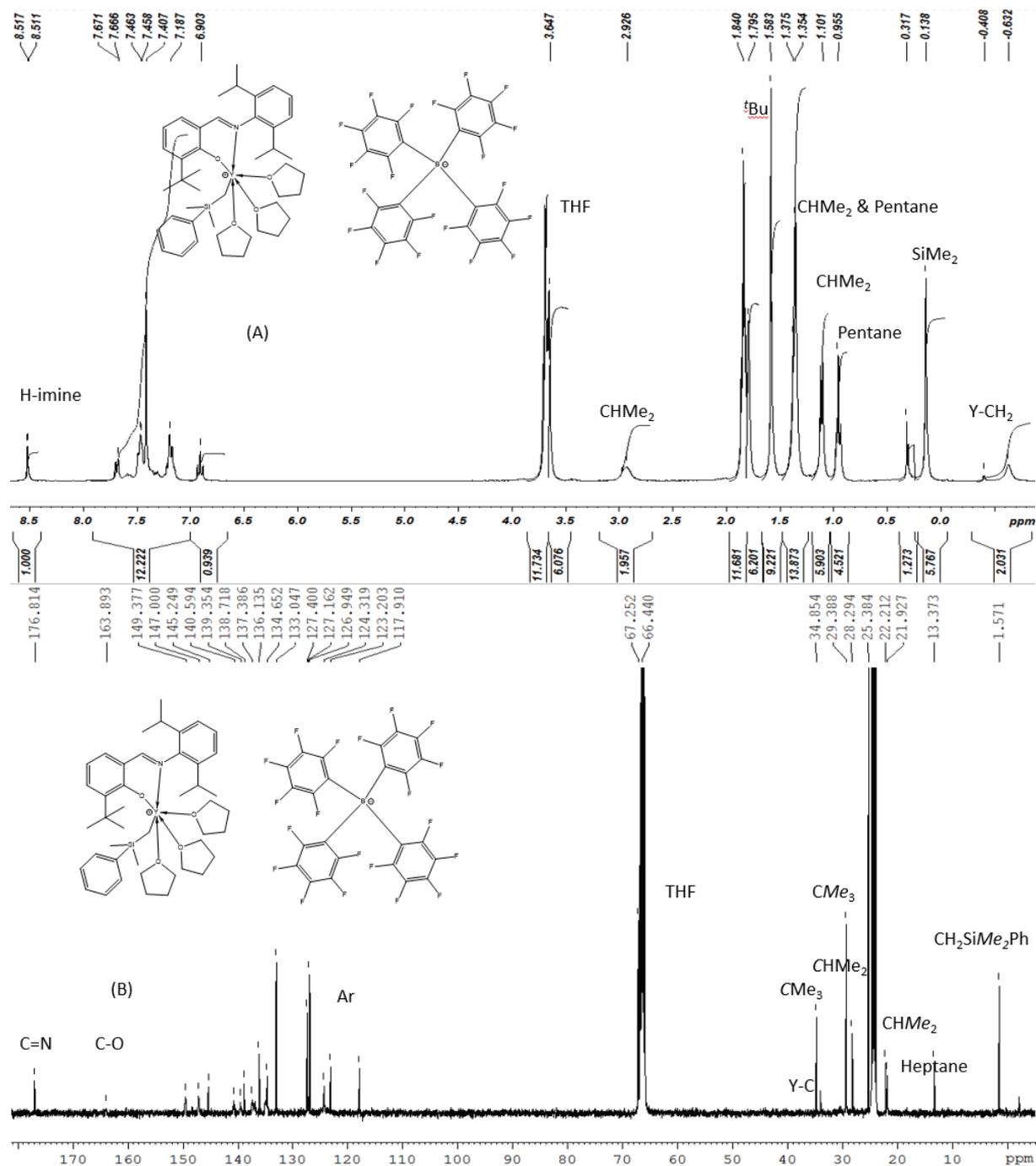
Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

^{19}F RMN (THF- d_8 , 298K) : -132,7 ppm (br, 2F), -165,0 ppm (t, J = 20 Hz, 1F), -168,5 ppm (t, J = 18 Hz, 2F)

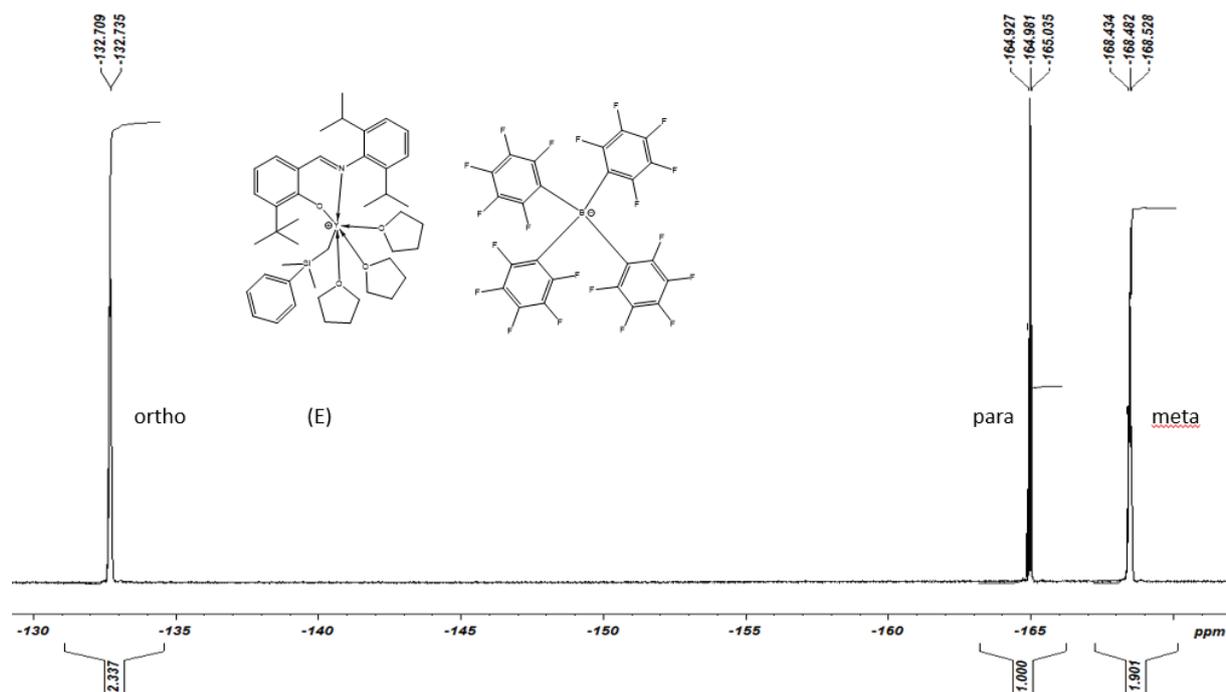
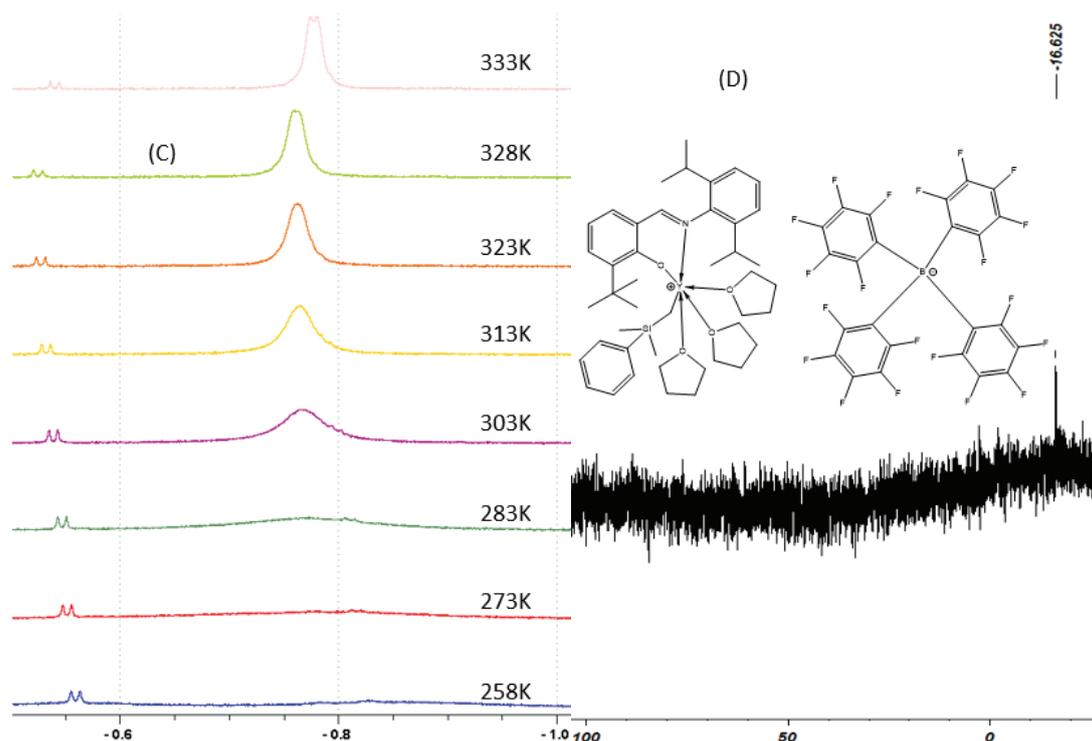
^{11}B RMN (THF- d_8 , 298K) : -16,6 ppm

^{89}Y RMN (19,6 MHz , THF- d_8 , 333K) : 413,2 ppm

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur



Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur



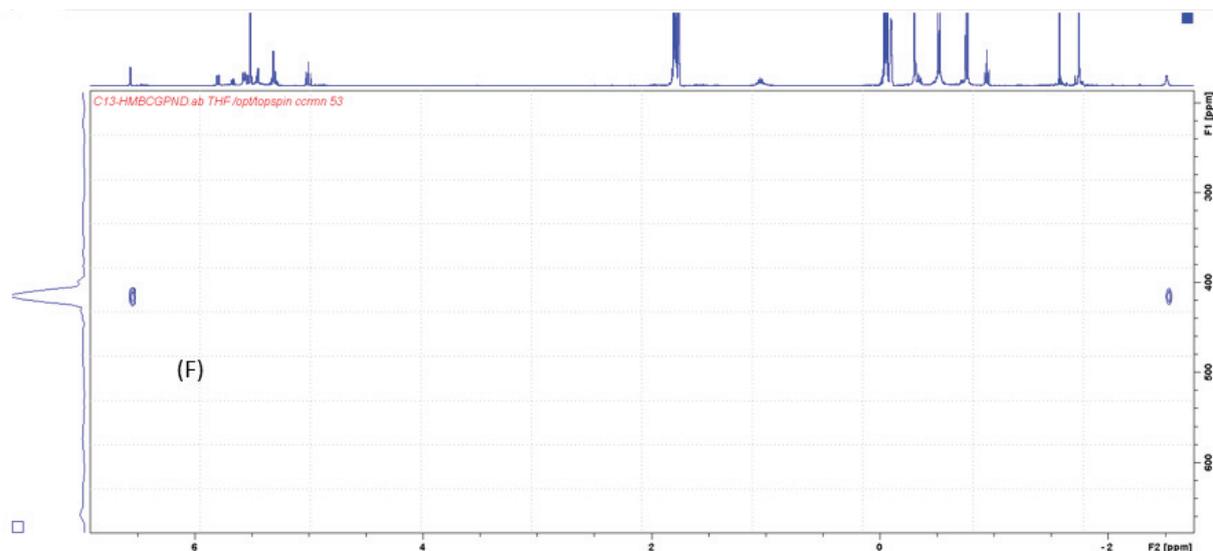


Figure 61. Spectre RMN ^1H à 298K (A) et zoom entre -0,5 et -1,0 ppm (C) à différentes températures (258K, 273K, 283K, 303K, 313K 323K 328K et 330K) ; ^{13}C (B), ^{11}B (D), ^{19}F (E), $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ (330K) (F) de $[\text{L}^1\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dans le THF-d_8

Composé	%C	%H	%N	%B	C/Y	H/Y
Composé théorique 4a	55,56	4,59	0,95	0,74	68,11	67,52
Composé analysé	53,71	4,41	0,74	0,65	65,84	64,87

d) Réactivité de HL^1 avec différents précurseurs

Utilisation du précurseur $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_3$

Réaction de $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ avec HL^1

Dans un double Schlenk, 50 mg (0,1 mmol) de $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ sont dissous dans 5 ml de pentane. D'un autre côté, 28,4 mg de HL^1 (0,08 mmol) sont dissous dans 5 ml de pentane. L'ajout du ligand sur le précurseur se fait à froid (-98°C) puis la solution est agitée pendant 30 min à -98°C . Sans attendre que la solution revienne à température ambiante, le solvant est évaporé puis le résidu est lavé au pentane puis séché. On analyse une partie de la poudre en RMN ^1H . La poudre est ensuite mise en suspension dans 10 ml d'hexane. Le tube de Schlenk est chauffé une nuit à 60°C . Le solvant est évaporé et la poudre est analysée par RMN ^1H et ^{13}C .

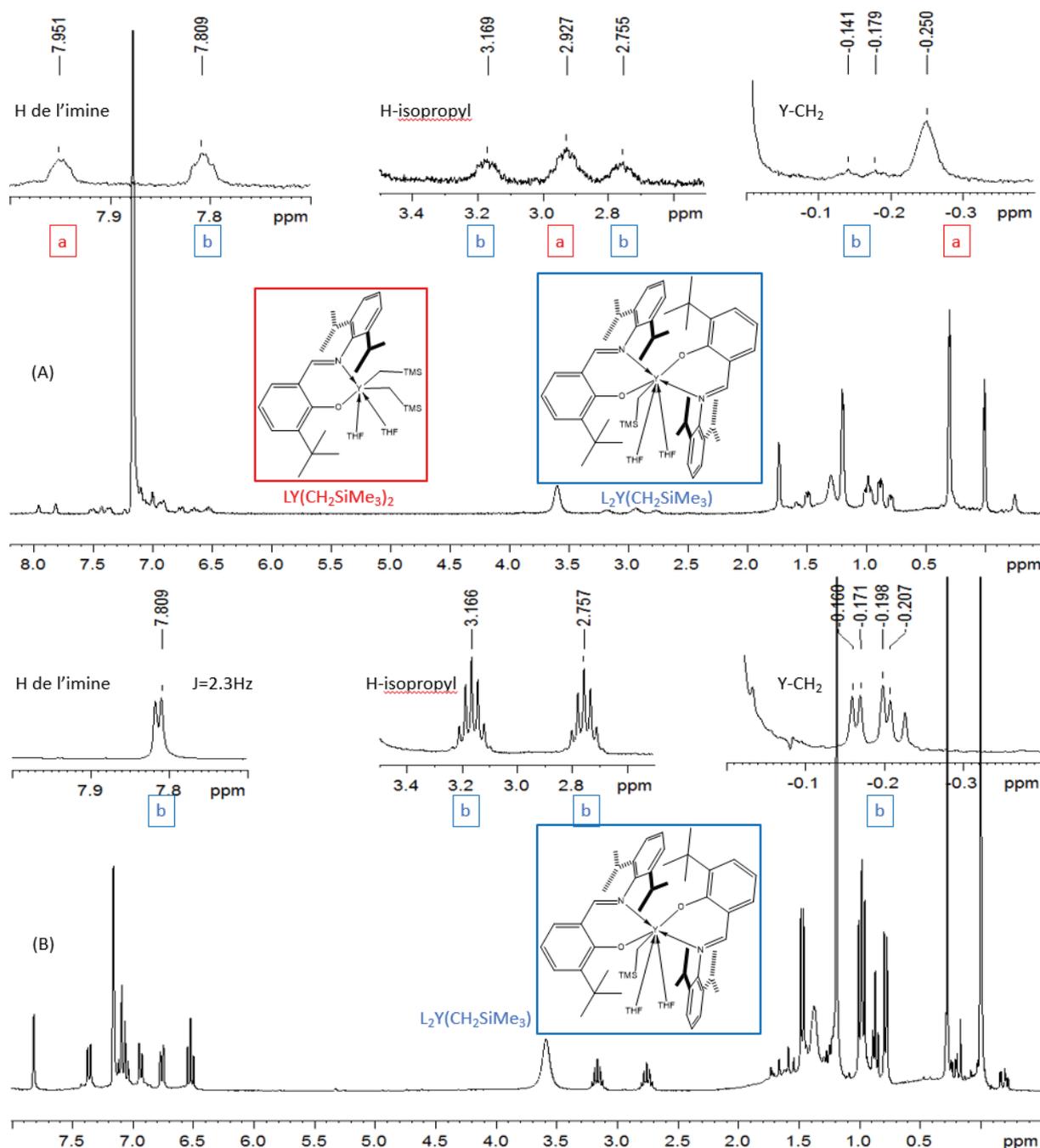


Figure 62 : Comparaison des deux spectres RMN ^1H de la réaction $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ avant (A) et après (B) chauffage une nuit à 60°C

Ci-dessous le spectre RMN de la solution chauffée une nuit à 60°C . Composé $\text{L}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2$
 RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298K) : 7,81 ppm (d, 2H, $^3J_{\text{HCNY}} = 2,5$ Hz, H-C=N) , 7,35 – 6,52 ppm (12H, H-Ar) , 3,6 ppm (s, 8H, THF), 3,17 ppm (septet, 2H, $J = 7$ Hz, H-CMe_2), 2,76 ppm (septet, 2H, $J = 7$ Hz, H-CMe_2), 1,48 ppm (d, 6H, $J = 7$ Hz, HC-Me_2), 1,40 ppm (s, 5H, THF), 1,19 ppm (s, 18H, C-Me_3), 0,98 ppm (m, 12H, HC-Me_2), 0,78 ppm (d, 2H, $J = 7$ Hz, HC-Me_2), 0,28 ppm (s, 9H, Si-Me_3) , 0,22 ppm (dd, 1H, $J = 11$ Hz et $J = 3,5$ Hz, Y-CH-H), -0,18 ppm (dd, 1H, $J = 11\text{Hz}$ et $J = 3,5\text{H}$, Y-CH-H).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K) : 175,4 ppm (C=N-Y) , 167,3 ppm (C-O) , 148,8 ppm (C-Ar) , 141,3 ppm (C-Ar) , 140,6 ppm (C-Ar) , 140,3 ppm (C-Ar) , 135,1 ppm (C-Ar) , 134,2 ppm (C-Ar) , 127,2 ppm (C-Ar) , 124,7 ppm (C-Ar) , 124,5 ppm (C-Ar) , 122,9 ppm (C-Ar) , 116,2 ppm (C-Ar) , 69 ppm (THF) , 35,1 ppm (C-

Me₃), 34,5 ppm (signal faible, Y-C), 29,8 ppm (C-Me₃), 29,1 ppm (C-Me₃), 25,6 ppm (THF), 25 ppm & 23,7 ppm (CH-Me₂), 22,7 ppm (CH-Me₂), 4,2 ppm (Si-Me).

29,9 ppm 22,7 ppm & 14 ppm pentane

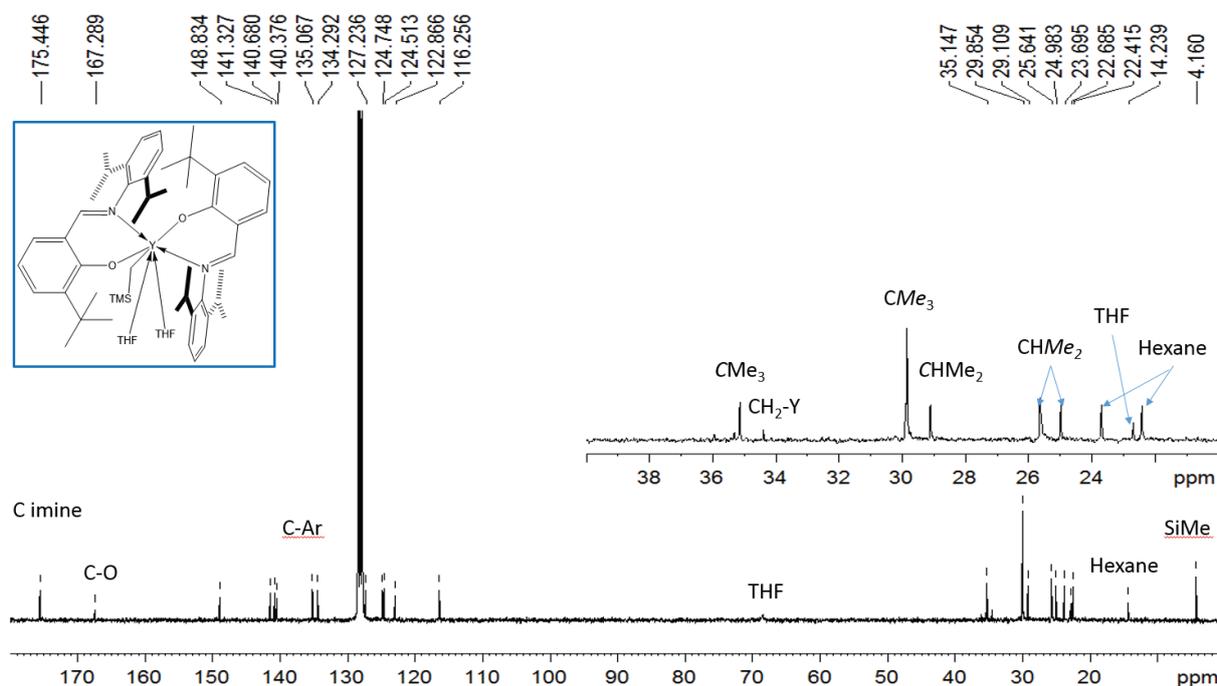


Figure 63 : Spectre RMN ¹³C du produit brut issu de la réaction de complexation Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ avec HL¹ après chauffage une nuit à 60°C

Utilisation du précurseur allyle **1b**

Réaction de Y(1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃)₃ avec HL¹ dioxane

Dans un petit tube Schlenk, 200 mg (0,31 mmol) de Y(1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃)₃ sont mis en solution dans 5 ml de dioxane. Au-dessus de ce tube de Schlenk, est connectée une ampoule de coulée contenant 104,5 mg (0,31 mmol) de HL¹ dans 5 ml dioxane. L'ajout du ligand sur le complexe se fait à 12°C au goutte à goutte, le mélange est agité pendant 30 à température ambiante. On ajoute quelques millilitres d'hexane et on laisse la solution une nuit à -30°C. On retire le surnageant. Le solide est récupéré et séché sur rampe haut vide. On obtient un solide jaune-orange (121 mg ,49% de rendement).

RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆, 298K) : 8,10 ppm (s, 1H, H-imine), 7,40 ppm (d, 1H, H-Ar), 7,41-7,23 ppm (br, 2H, CHCHCH), 7,10 ppm (br, 3H, Ar-H), 6,90 ppm (d, 1H, J = 7Hz, Ar-H), 6,60 ppm (t, 1H, J = 7 Hz, Ar-H), 3,5-3,0 ppm (br, 6H, CHCHCH & CHMe₂), 1,53 ppm (s, 9H, CMe₃), 1,40 ppm (br, 6H, CHMe₂), 1,00 ppm (br, 6H, CHMe₂), 0,20 ppm (br, 36H, SiMe₃)

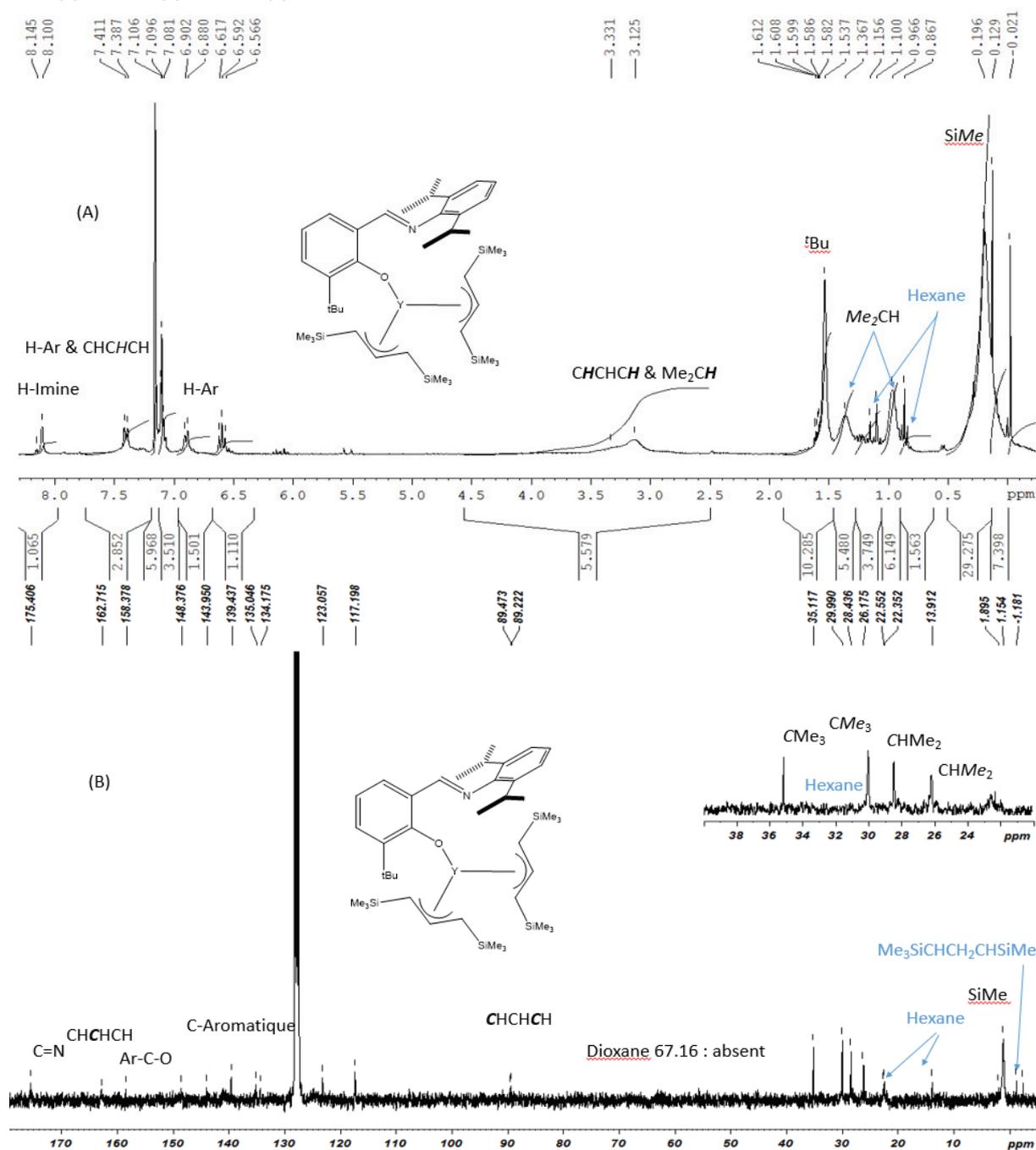
Hexane: 1,10 ppm & 0,87 ppm

Me₃SiCHCH₂CHSiMe₃: 6,10 ppm, 5,44 ppm, 1,60 ppm, 0,13 ppm & -0,02 ppm

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆, 298K) : 175,4 ppm (C=N), 166,0 ppm (CHCHCH), 162,8 ppm (C-O), 151,9 ppm (Ar-C), 148,4 ppm (Ar-C), 143,7 ppm (Ar-C), 140,7 ppm (Ar-C), 139,5 ppm (Ar-C), 139,4 ppm (Ar-C), 135,0 ppm (Ar-C), 134,2 ppm (Ar-C), 128,1 ppm (Ar-C), 127,2 ppm (Ar-C), 124,3 ppm (Ar-C), 123,1 ppm (Ar-C), 117,2 ppm (Ar-C), 89,5 ppm (CHCHCH), 35,1 ppm (CMe₃), 30,0 ppm (CMe₃), 28,4 ppm (CHMe₂), 26,2 ppm (CHMe₂), 22,7 ppm (CHMe₂), 1,1 ppm (SiMe),

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

29,4 ppm 22,3 ppm 13,9 ppm (Hexane)



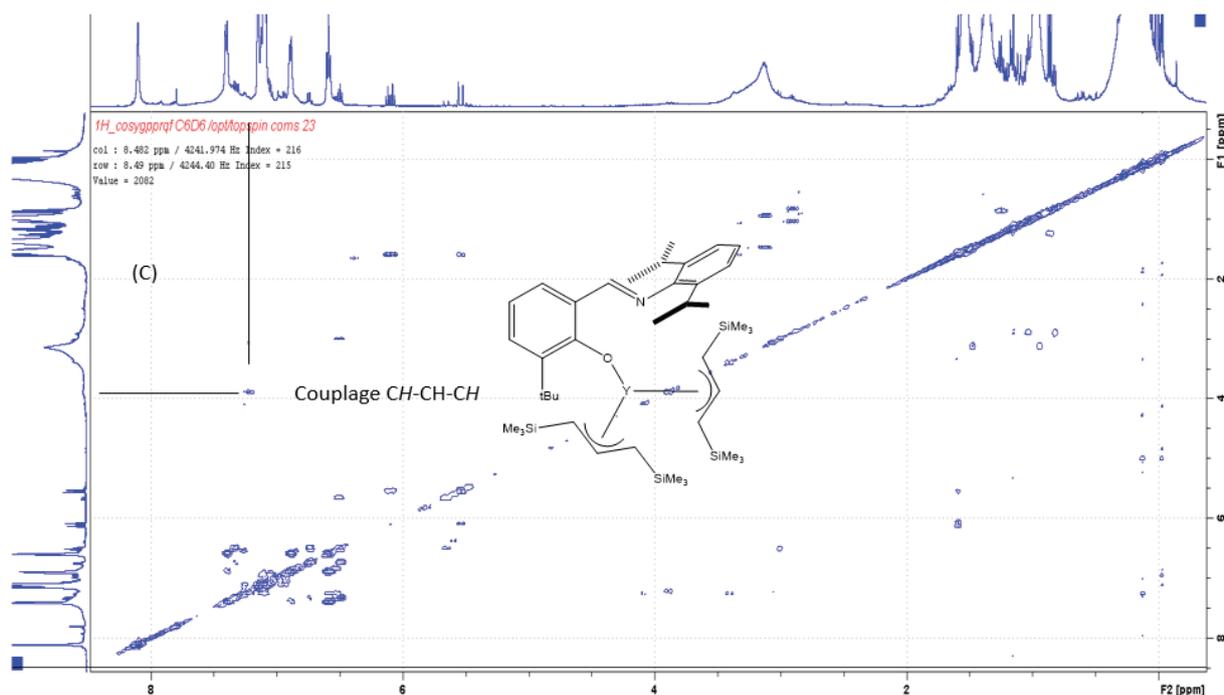


Figure 64 : Spectre RMN ^1H (A), ^{13}C (B) et COSY (C) du produit issu de la réaction dans le dioxane de complexation $\text{Y}(\text{1,3}-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ avec HL^1 dans le C_6D_6

Réaction de $\text{Y}(\text{1,3}-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ avec HL^1 dans le THF

Dans un petit tube Schlenk, 72 mg (0,31 mmol) de $\text{Y}(\text{1,3}-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ sont mis en solution dans 5 ml THF. Au-dessus de ce tube de Schlenk, est connectée une ampoule de coulée contenant 38 mg (0,31 mmol) de HL^1 dans 5 ml THF. L'ajout du ligand sur le complexe se fait à -75°C au goutte à goutte et, le mélange est agité pendant 30 minutes à température ambiante. On ajoute quelques millilitres d'hexane et on laisse la solution une nuit à -30°C . On retire le surnageant. Le solide est récupéré et séché sur rampe haut vide.

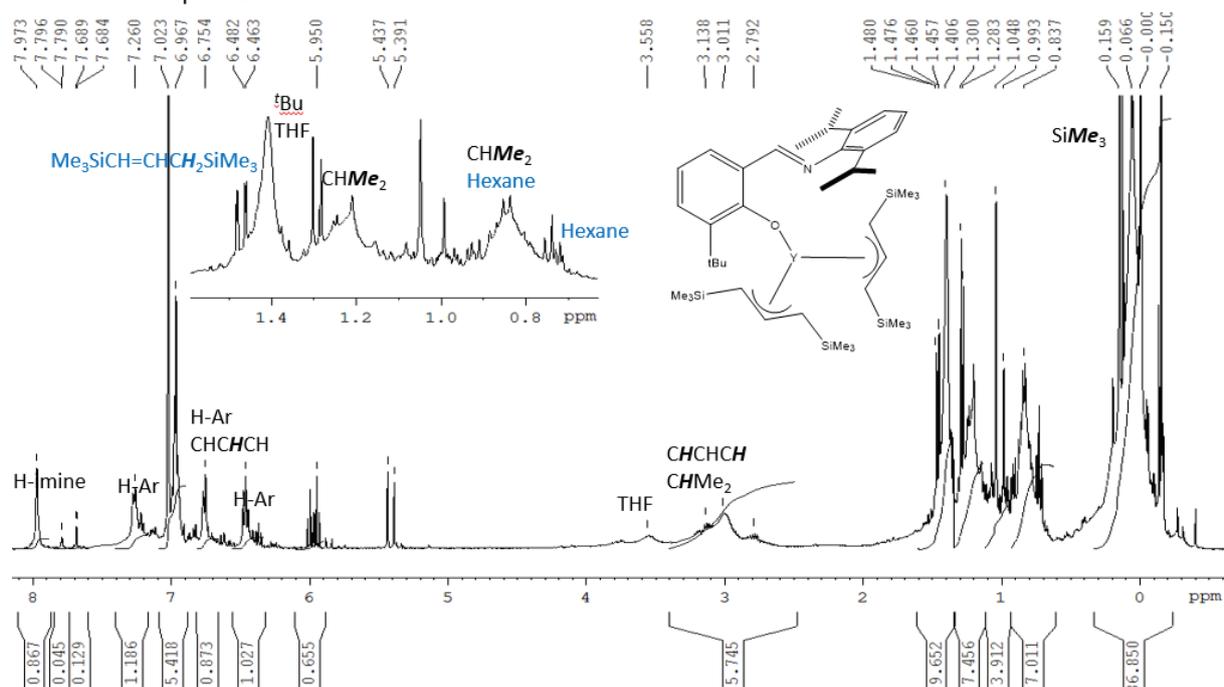


Figure 65 : Spectre RMN ^1H du produit issu de la réaction dans le THF de complexation $\text{Y}(1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ avec HL^1 dans le C_6D_6

Réaction de $\text{Y}(1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ avec HL^1 dans l'hexane

Dans un petit tube Schlenk, 72 mg (0,31 mmol) de $\text{Y}(1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ sont mis en solution dans 5 ml d'hexane. Au-dessus de ce Schlenk, est connectée une ampoule de coulée contenant 38 mg (0,31 mmol) de HL^1 dans 5 ml d'hexane. L'ajout du ligand sur le complexe se fait à -75°C au goutte à goutte, le mélange est agité pendant 30 min à 0°C . Le solide est récupéré et séché sur rampe haut vide.

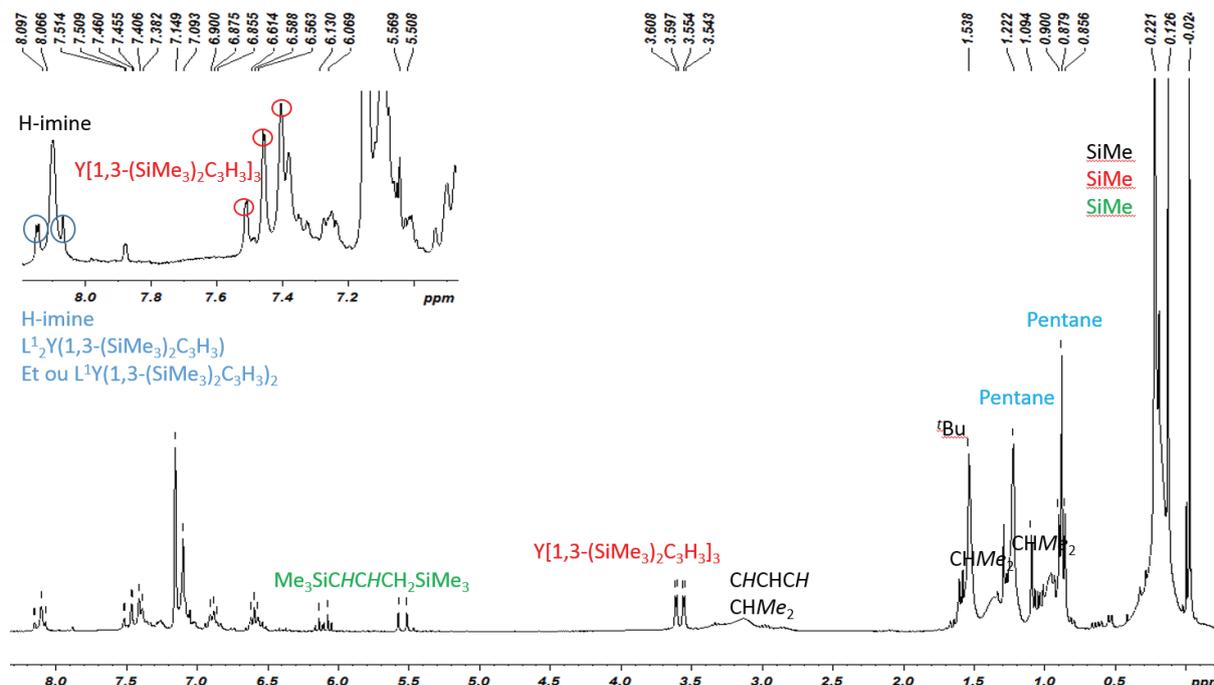


Figure 66 : Spectre RMN ^1H du produit issu de la réaction dans l'hexane de complexation $\text{Y}(1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ avec HL^1 dans le C_6D_6

Utilisation du précurseur benzyle 1c

Réaction de $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3$ avec HL^1

Dans un petit tube Schlenk, 200 mg (0,41 mmol) de $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3$ sont mis en solution dans 10 ml toluène. Au-dessus de ce tube de Schlenk, est connectée une ampoule de coulée contenant 137 mg (0,41 mmol) de HL^1 dans 10 ml toluène. L'ajout du ligand sur le complexe se fait à -75°C au goutte à goutte, le mélange est agité pendant 6h où la solution passe très lentement de -75°C à -5°C . Le solvant de la solution jaune est évaporé puis le produit séché sous haut vide. On rentre le montage en boîte à gants et on lave le solide au pentane (5ml). On récupère le solide et on tire sous-vide. On obtient une poudre beige 215 mg soit un rendement de 76%.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298K): 7,40 ppm (d, 1H, $J=7,5$ Hz, H-Ar), 7,13-6,55 ppm (br, 14H, H-Ar), 4,13 ppm (d, 1H, $J=11$ Hz, CHN), 3,47 ppm (t, 1H, $J=14$ Hz, Hb), 3,38 ppm (m, 1H, CHMe_2), 3,10 ppm (dd, $J=16,5$ Hz, $J=4$ Hz, Hb), 2,76 ppm (br, 3H, NMe), 2,55 ppm (br, 3H, NMe), 2,15-2,0 ppm (br, 3H, CHMe_2 & YCH_2), 1,85 ppm (s, 9H, ^tBu), 1,79 ppm (br, 6H, NMe $_2$), 1,43 ppm (d, 3H, $J=7$ Hz, CHMe_2), 1,04 (br, 3H, CHMe_2), 0,71 ppm (br, 3H, CHMe_2), 0,66 ppm (d, 3H, $J=7$ Hz, CHMe_2).

$\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$: 7,34 ppm – 7,03 ppm – 7,12 ppm – 7,03 ppm – 6,89 ppm, 2,43 ppm, 2,29 ppm

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

Pentane: 1,23 ppm 0,88 ppm

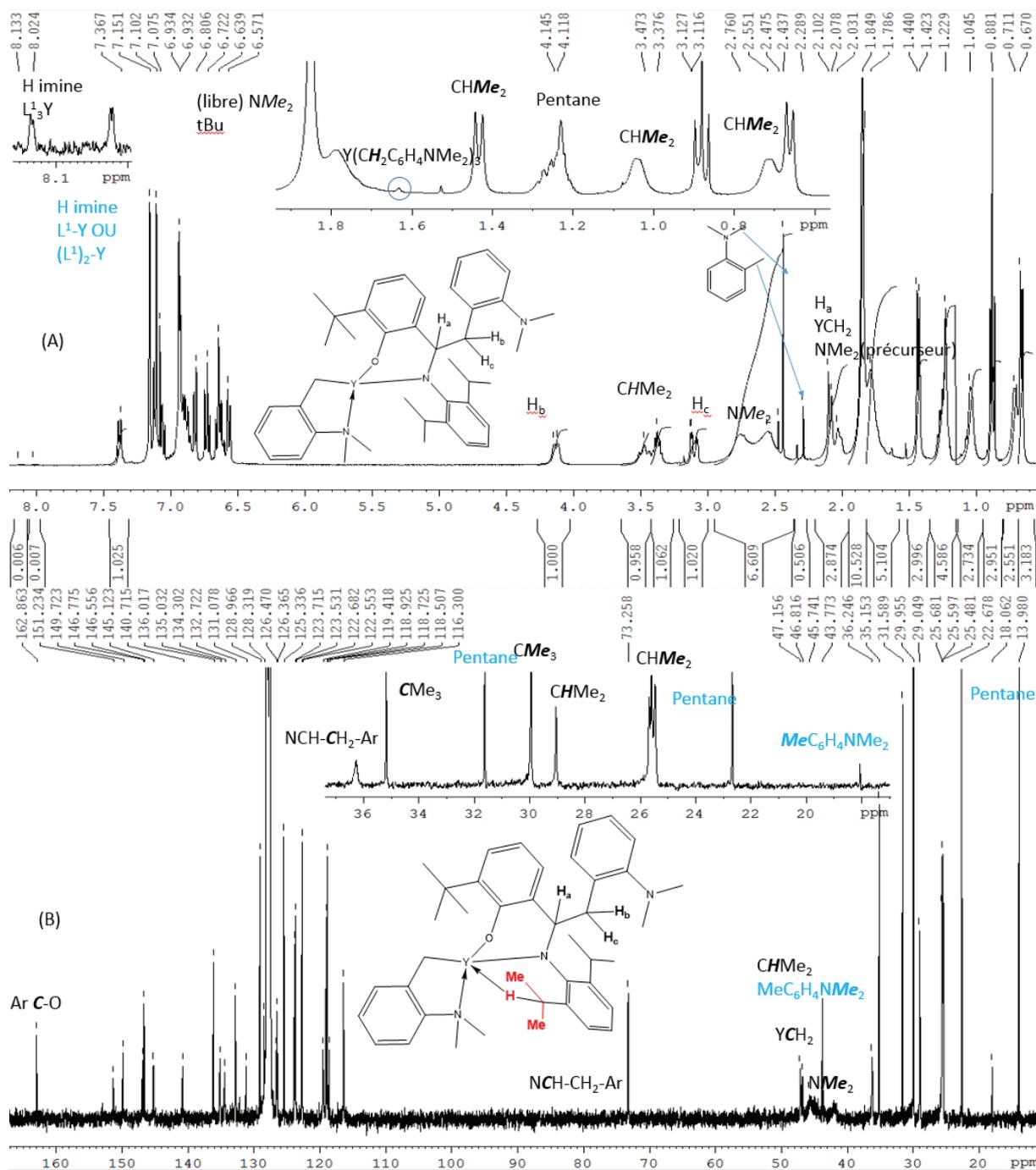
RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K) : 162,90 ppm (Ar-C-O), 151,23 ppm (Ar-C), 149,7 ppm (Ar-C), 146,8 ppm (Ar-C), 146,6 ppm (Ar-C), 145,1 ppm (Ar-C), 136,0 ppm (Ar-C), 135,0 ppm (Ar-C), 134,3 ppm (Ar-C), 132,7 ppm (Ar-C), 129,0 ppm (Ar-C), 126,4 ppm (Ar-C), 125,3 ppm (Ar-C), 123,7 ppm (Ar-C), 123,5 ppm (Ar-C), 118,9 ppm (Ar-C), 118,7 ppm (Ar-C), 116,3 ppm (Ar-C), 73,3 ppm (NCH- CH_2 -Ar), 47,0 ppm (d, $J = 34\text{Hz}$, Y- CH_2), 45,7 ppm (NMe), 43,8 ppm (CHMe $_2$), 36,2 ppm (NCH- CH_2 -Ar), 35,2 ppm (CMe $_3$), 30,0 ppm (CMe $_3$), 29,0 ppm (CHMe $_2$), 25,7 ppm (CHMe $_2$), 25,6 ppm (CHMe $_2$), 25,5 ppm (CHMe $_2$)

MeC $_6$ H $_4$ NMe $_2$: 140,7 ppm (Ar-C), 131,1 ppm (Ar-C), 126,5 ppm (Ar-C), 122,7 (Ar-C), 118,5 ppm (Ar-C), 43,5, 28,9 ppm

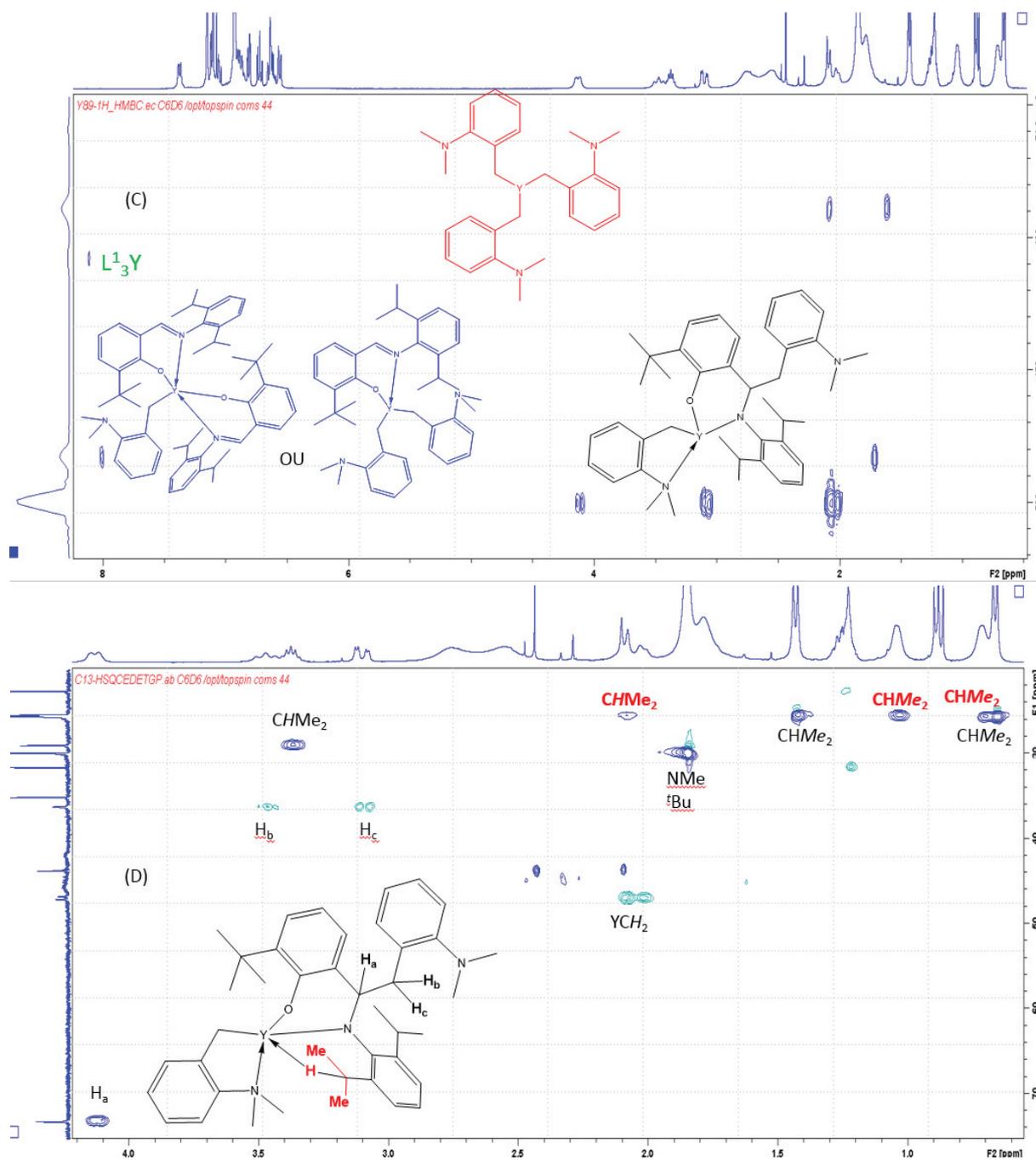
Pentane: 31,6 ppm, 22,8 ppm, 14,0 ppm

RMN ^{89}Y (19,6 MHz, C_6D_6 , 298K) : 500,8 ppm **7c**, 483,6 ppm $\text{L}^1_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})$, 408,8 ppm L^1_3Y

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur



Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur



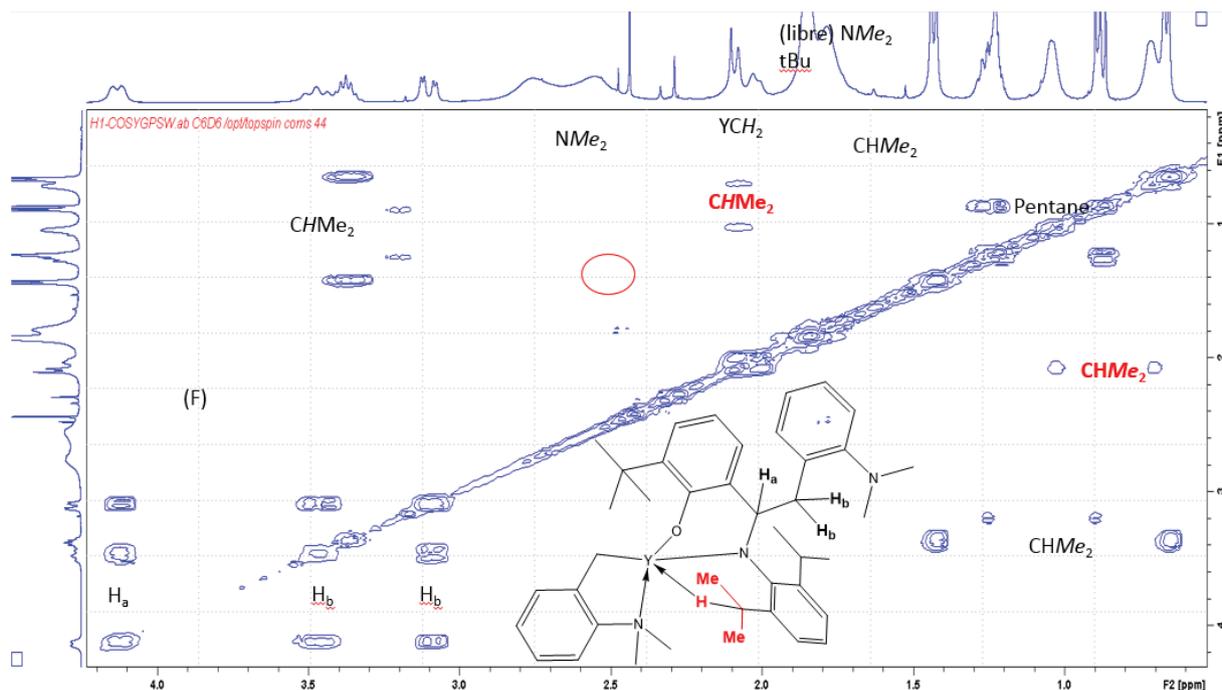


Figure 67 : Spectre RMN ^1H (A), ^{13}C (B), ^1H - ^{89}Y (C), ^1H - ^{13}C (D) et COSY (E) du complexe **7c** dans le C_6D_6

Composé	%Y	%N	%C	%H	N/Y	C/Y	H/Y
Composé théorique 7c	12,81	6,06	70,98	7,85	3,01	41,10	54,54
Composé analyse	13,00	5,65	69,42	7,88	2,76	39,61	53,95

e) Réactivité des précurseurs $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ et de $\text{Y}(1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ avec différents ligands FI tridentes

Réactivité de $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ avec différents ligands phénoxy-imine tridentes

Réaction de $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ avec HL^3

Dans un petit tube Schlenk, 200 mg (0,29 mmol) de $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ sont mis en suspension dans 5 ml d'hexane. Au-dessus de ce tube de Schlenk, est connectée une ampoule de coulé contenant 108 mg (0,29 mmol) de HL^3 dans 10 ml d'hexane. L'ajout du ligand sur le complexe se fait à -75°C au goutte à goutte, le mélange est agité pendant 2h30 où la solution passe très lentement de -75°C à -15°C . On laisse ensuite agiter de nouveau 1h à 0°C donnant une solution jaune-orange. La solution est transférée dans un pilulier à -30°C pendant 2 jours. On diminue de moitié le volume de la solution. On récupère le précipité formé après 2 jours à -30°C . Le produit est séché sur rampe haut vide. On obtient un solide orange 211 mg soit un rendement de 96%.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298K) : 7,76 ppm (dd, 2H, $J = 8\text{Hz}$, $J = 1,4\text{Hz}$, Si-Ar-H), 7,35 ppm (dd, 2H, $J^1 = 8\text{Hz}$, $J^3 = 1,4\text{Hz}$, Si-Ar-H), 7,3-6,8 ppm (br, Ar-H), 6,86 ppm (d, 1H, $J = 2\text{Hz}$, $^t\text{Bu-Ar-H}$), 6,48 ppm (t, 1H, $J = 8\text{Hz}$, MeO-Ar-H), 6,38 ppm (t, 1H, $J = 8\text{Hz}$, MeO-Ar-H), 6,31 ppm (d, 1H, $J = 8\text{Hz}$, MeO-Ar-H),

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

6,08 ppm (br, 1H, MeO-Ar-H), 5,9 ppm (d, 1H, J = 2Hz, ^tBu-Ar-H), 5,70 ppm (br, 1H, MeO-Ar-H), 5,63 ppm (d, 1H, J = 8Hz, MeO-Ar-H), 4,3 ppm (d, 1H, J = 10Hz, N-CH), 3,79 ppm (s, 3H, OMe), 3,55 ppm (s, 3H, OMe), 3,21 ppm (s, 3H, OMe), 3,21 ppm (br, 1H, N-CH), 2,42 ppm (s, 3H, OMe), 1,65 ppm (br, 1H, Hc), 1,65 ppm (br, 1H, Hc), 1,42 ppm (s, 9H, ^tBu), 1,20 ppm (s, 9H, ^tBu), 1,12 ppm (s, 9H, ^tBu), 1,08 ppm (br, 1H, Hb), 0,91 ppm (s, 9H, ^tBu), 0,60 ppm (dd, 1H, J = 10Hz, J = 2,5Hz, Hb), 0,39 ppm (s, 3H, SiMe), 0,35 ppm (s, 3H, SiMe₃), 0,16 (s, 3H, SiMe₃), 0,04 ppm (s, 3H, SiMe), -0,13 ppm (s, 3H, SiMe), -0,26 ppm (s, 3H, SiMe), -0,28 ppm (s, 3H, SiMe), -0,68 ppm (br, 3H, SiMe), -0,68 ppm (br, 2H, Y-CH₂), -1,08 ppm (dd, 1H, J = 10 Hz, J = 2,5 Hz, Y-CH₂), -1,33 ppm (dd, 1H, J = 10 Hz, J = 2,5 Hz, Y-CH₂)

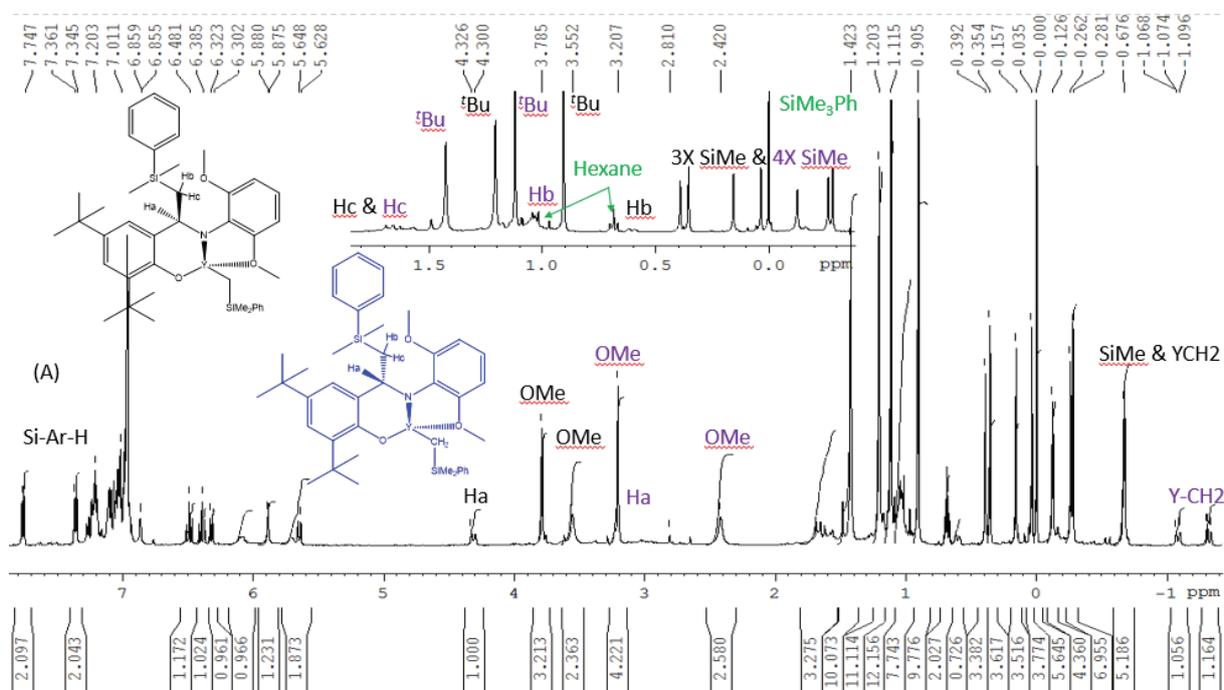
Composé bleu : isomère

Hexane: 1,08 ppm, 0,69 ppm

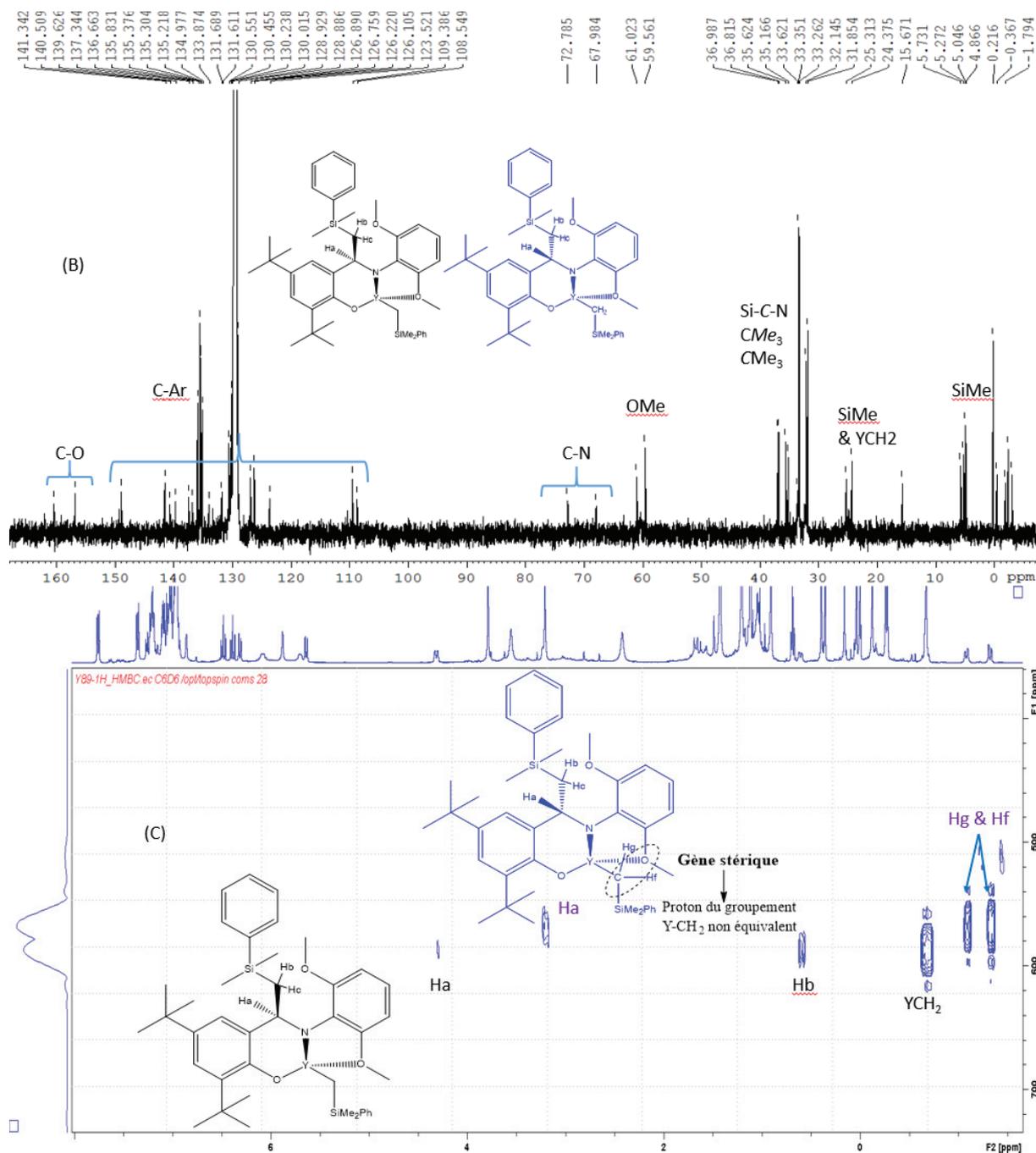
PhSiMe₃: 7,6 – 7,5 ppm (Ar-H), 0,00 ppm (s, 3H, PhSiMe)

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆, 298K) : 160,3 ppm (Ar-C-O), 160,3 ppm (Ar-C-O), 159,0 ppm (Ar-C-O), 156,7 ppm (Ar-C-O), 150,4 ppm (Ar-C-O), 149,12 ppm (Ar-C-N), 142,2 ppm (Ar-C), 141,4 ppm (Ar-C), 141,3 ppm (Ar-C), 140,5 ppm (Ar-C), 139,6 ppm (Ar-C), 137,3 ppm (Ar-C), 136,6 ppm (Ar-C), 135,4 ppm (Ar-C-H), 135,3 ppm (Ar-C-H), 135,2 ppm (Ar-C-H), 135,0 ppm (Ar-C-H), 133,9 ppm (Ar-C), 131,7 ppm (Ar-C), 131,6 ppm (Ar-C), 130,6 ppm (Ar-C), 130,5 ppm (Ar-C), 130,2 ppm (Ar-C), 130,0 ppm (Ar-C-H), 128,9 ppm (Ar-C-H), 128,9 ppm (Ar-C), 126,9 ppm (Ar-C-H), 126,8 ppm (Ar-C-H), 126,2 ppm (Ar-C-H), 126,1 ppm (Ar-C-H), 123,5 ppm (Ar-C-H), 109,3 ppm (Ar-C-H), 108,5 ppm (Ar-C-H), 72,8 ppm (C-N), 68,0 ppm (C-N), 63,3 ppm (OMe), 61,0 ppm (OMe), 60,4 ppm (OMe), 59,6 ppm (OMe), 37,0 ppm (CMe₃), 36,8 ppm (CMe₃), 35,6 ppm (CMe₃), 35,2 ppm (CMe₃), 33,6 ppm (C-CH-N), 33,4 ppm (CMe₃), 33,3 ppm (CMe₃), 32,1 ppm (CMe₃), 31,9 ppm (CMe₃), 25,3 ppm (Y-CH₂), 24,9 ppm (Y-CH₂, d, J = 25Hz), 15,7 ppm (SiMe₃), 5,7 ppm (SiMe₃), 5,3 ppm (SiMe₃), 5,0 ppm (SiMe₃), 4,9 ppm (SiMe₃), 0,2 ppm (PhSiMe₃), -0,4 ppm (SiMe₃), -1,8 ppm (SiMe₃), -2,3 ppm (SiMe₃), -3,0 ppm (SiMe₃).

RMN ⁸⁹Y (19,6 MHz, C₆D₆, 298K) : 567,2 ppm & 587,9 ppm



Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur



Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

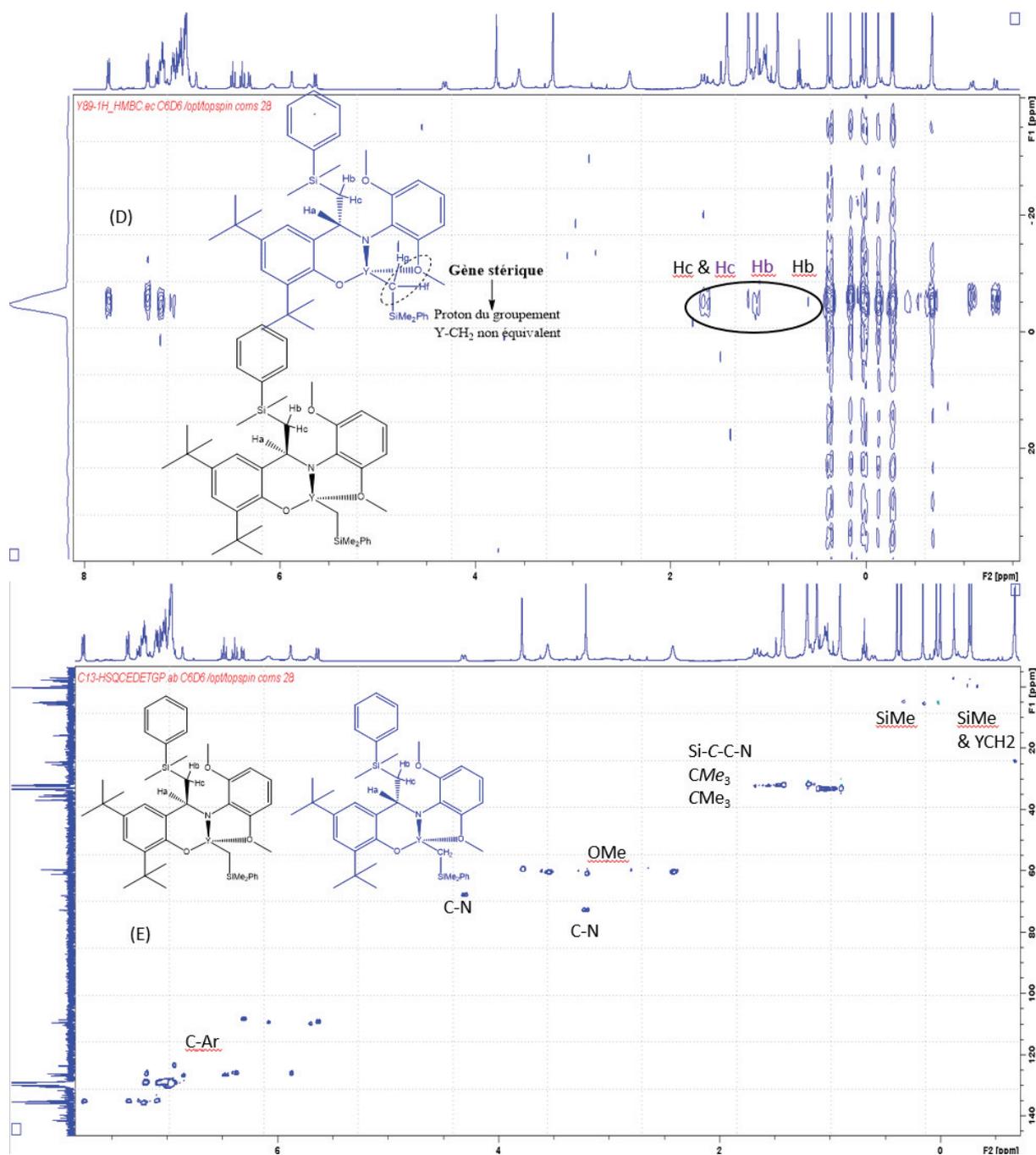


Figure 68 : Spectre RMN ^1H (A), ^{13}C (B), ^1H - ^{89}Y (C), ^1H - ^{29}Si (D) et ^1H - ^{13}C (E) du complexe 8-9a dans le C_6D_6

Composé	C	H	N	Y	C/Y	H/Y	N/Y
Composé théorique 8a/9a	65,14	7,47	1,85	11,76	41	56	1
Composé analysé	64,82	7,50	1,80	11,5	41,8	58,0	1

Réaction de $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ avec HL^4

Dans un petit tube Schlenk, 1,01 g (1,48 mmol) de $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ sont mis en suspension dans 25 ml d'hexane. Au-dessus de ce tube de Schlenk, est connectée une ampoule de coulée contenant 0,44 g (1,48 mmol) de HL^4 dans 25 ml d'hexane. L'ajout du ligand sur le complexe se fait à $-75^\circ C$ au goutte à goutte, le mélange est agité pendant 1h à $-75^\circ C$. On laisse ensuite agiter de nouveau 1h à $0^\circ C$ donnant une solution jaune-orange. On filtre la solution par canule filtrante. Le liquide est évaporé, formant une huile. Le produit est séché sur rampe haut vide. On obtient un huile-solide jaune-orange 1g soit un rendement de 89%.

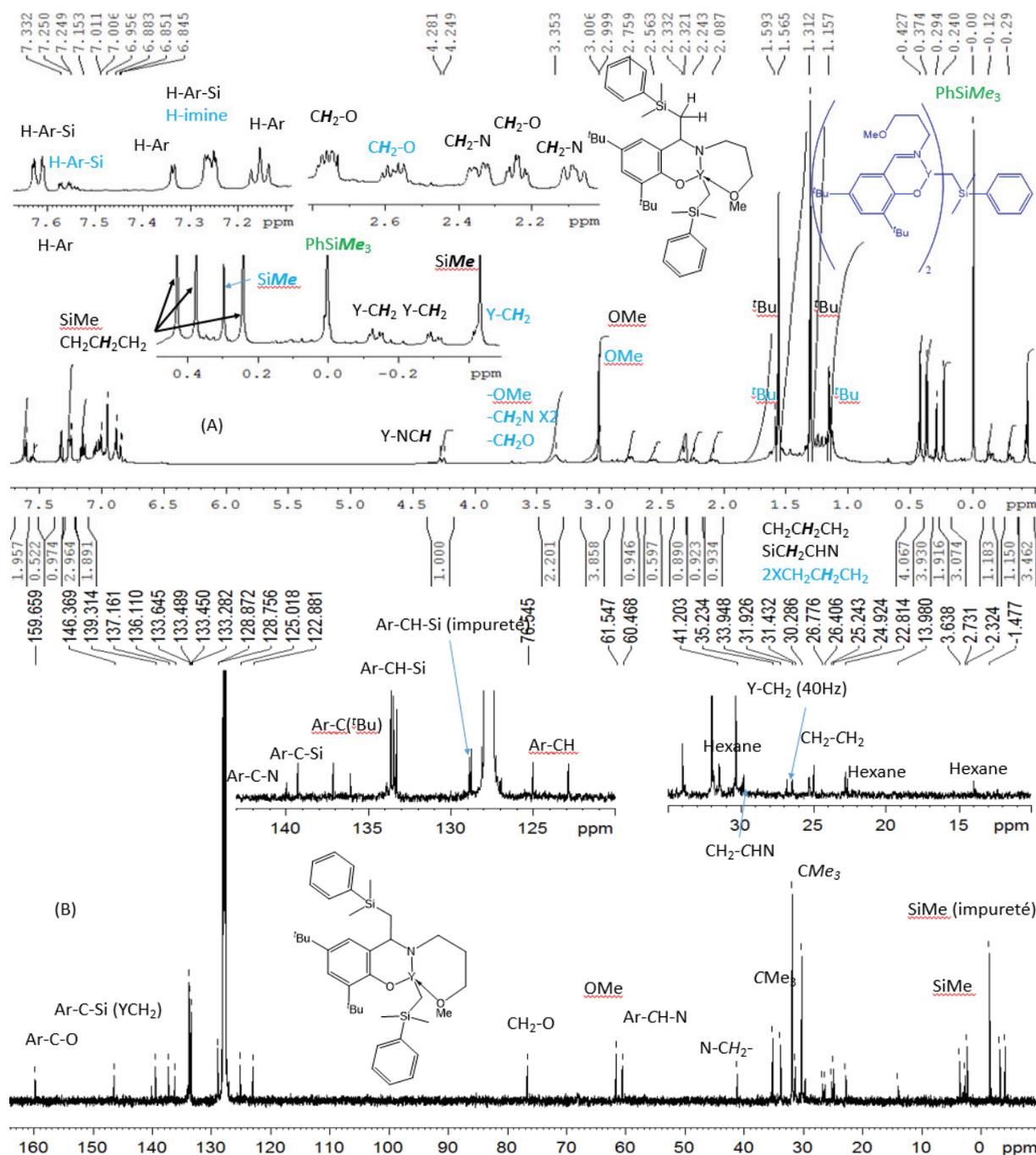
RMN 1H (400 MHz, C_6D_6 , 298K) : 7,76 ppm (dd, 2H, $J = 8Hz$, $J = 1,4Hz$, Si-Ar-H), , 7,33 ppm (d, 1H, $J = 2,5 Hz$, Ar-H), 7,26 ppm (br, 2H, Si-Ar-H), 7,15 ppm (t, 2H, $J = 7Hz$, Ar-H), 7,06-6,8ppm (br,Ar-H), 4,27 ppm (td, 1H, $J = 13Hz$, $J = 3Hz$, NCH), 3,0 ppm (s, 3H, OMe), 2,75 ppm (m, 1H, CH_2O), 2,35 (dd, 1H, $J = 14Hz$, $J = 5Hz$, CH_2O), 2,34 ppm (td, 1H, $J = 10Hz$, $J = 3Hz$, CH_2N), 2,08 (m, 1H, CH_2N), 1,57 ppm (s, 9H, tBu), 1,31 ppm (s, 9H, tBu), 1,6-1,12 ppm (br, 3H, $CH_2CH_2CH_2$ & $SiCH_2CHN$), 0,43 ppm (s, 3H, SiMe), 0,37 ppm (s, 3H, SiMe), 0,46-0,28ppm (br, 1H, $CH_2CH_2CH_2$), -0,13 ppm (m, 1H, YCH_2), -0,30 ppm (m, 1H, $Y-CH_2$), -0,43 (s, 3H, SiMe).

Bis FI d'yttrium (bleu): 7,56 ppm (dd, 2H, $J = 8Hz$, $J = 1,4 Hz$, Si-Ar-H), 7,26 ppm (br, 1H, $HC=N$), 3,35 ppm (br, 3H, OMe), 3,35 ppm (br, 4H - CH_2N), 3,35 ppm (br, 2H, CH_2O), 3,0 ppm (s, 3H, OMe), 2,56 (m, 2H, CH_2O), 1,59 ppm (s, 9H, tBu), 1,16 (s, 9H, tBu), 0,46-0,28ppm (br, 4H, $CH_2CH_2CH_2$), 0,29 ppm (s, 6H, SiMe), -0,42 ppm (br, 2H, YCH_2).

RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K) : 159,6 ppm (Ar-C-O), 146,4 ppm (Ar-C-Si), 140,0 ppm (Ar-C-N), 139,3 ppm (Ar-C-Si), 137,2 ppm (Ar-C- tBu), 136,1 ppm (Ar-C- tBu), 133,6 ppm (Ar-CH-Si), 133,5 ppm (Ar-CH-Si), 133,5 ppm (Ar-C), 133,3 ppm (Ar-C), 128,9 ppm (Ar-C), 128,8 ppm (Ar-C), 128,0 ppm (Ar-C), 127,8 ppm (Ar-C), 127,6 ppm (Ar-C), 125,0 ppm (Ar-C), 122,9 ppm (Ar-C), 76,5 ppm (CH_2-O), 61,5 ppm (OMe), 60,5 ppm (N-CH), 41,2 ppm (N- CH_2), 35,2 ppm (CMe_3), 33,9 ppm (CMe_3), 31,9 ppm (CMe_3), 30,2 ppm (CMe_3), 29,8 ppm (Si CH_2 -CH), 26,5 ppm (d, $J = 40Hz$, $Y-CH_2$), 25,2 ppm ($CH_2CH_2CH_2$), 3,6 ppm (SiMe), 2,7 ppm (SiMe), 2,3 ppm (SiMe), -1,48 ppm (PhSiMe), -3,2 ppm (SiMe), -4,1 ppm (SiMe)
Trace hexane: 31,4 , 24,9 & 14,0 ppm

RMN ^{89}Y (19,6 MHz, C_6D_6 , 298K) : 679,5 ppm **10a**, 754,8 ppm **11a**

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur



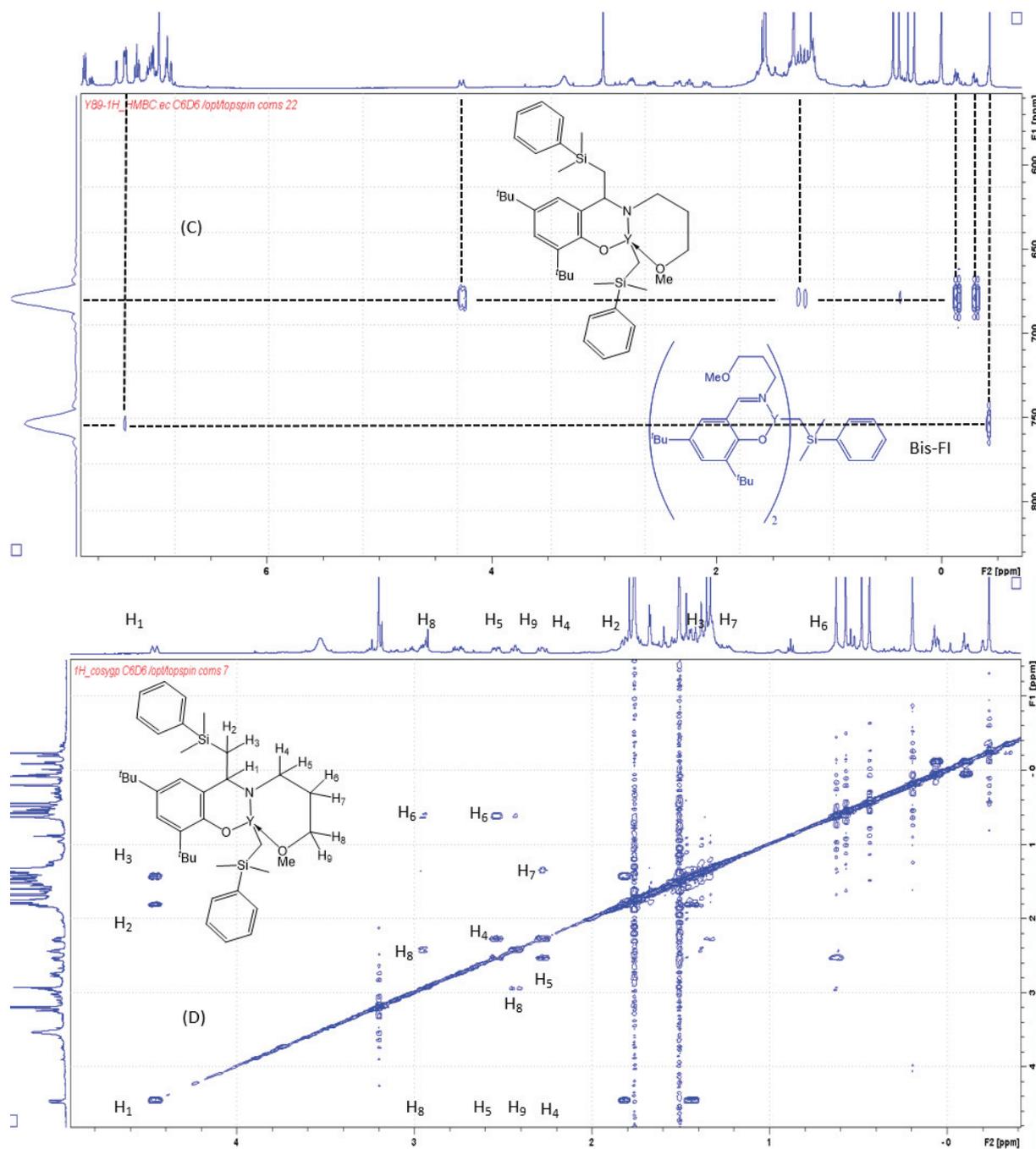


Figure 69 : Spectre RMN 1H (A), ^{13}C (B), 1H - ^{89}Y (C) et COSY (D) du complexe **7c** dans le C_6D_6

Composé	Y	C	H	C/Y	H/Y
Théorique (3 X 10a + 11a)	11,96	65,14	8,36	40,39	62,21
Analysée	12,2	61,27	7,86	37,2	57

Réaction de $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ avec HL^5

Dans un petit tube Schlenk, 200 mg (0,29 mmol) de $Y(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2$ sont mis en suspension dans 5 ml d'hexane. Au-dessus de ce tube de Schlenk, est connectée une ampoule de coulée contenant 135 mg (0,29 mmol) de HL^5 dans 5 ml d'hexane. L'ajout du ligand sur le complexe se fait à $-75^\circ C$ au goutte à goutte, le mélange est agité pendant 1h à $-75^\circ C$. On laisse ensuite agiter de

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

nouveau 1h à 0°C donnant une solution blanche-jaune. On filtre la solution par canule filtrante. Le solide est récupéré et séché sur rampe haut vide. On obtient un solide jaune (48 mg soit un rendement de 14%).

RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆, 298K) : 7,73 ppm (m, 3H, Si-Ar-H), 7,73 ppm (m, 1H, H-imine), 7,28 ppm (br, 8H, P-Ar-H), 7,2-7,1ppm (br, HC=N, H-Ar et Si-Ar-H), 7,00ppm (br, 16H, PPh Si-Ar-H et Ar-H), 3,65 ppm (br, 4H, NCH₂), 1,78 ppm (s, 18H, ^tBu), 1,78 ppm (m, 4H, PCH₂), 1,46 ppm (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 1,33 ppm (s, 18H, ^tBu), 0,47 ppm (s, 6H, SiMe), 0,20 ppm (s, 6H, SiMe), -0,09 ppm (br, 2H, Y-CH₂)

PhSiMe₃: 7,82 ppm, 7,45 ppm et 0,3 ppm

THF : 3,50 ppm (br, 2H, THF), 1,33 ppm (br, 2H, THF)

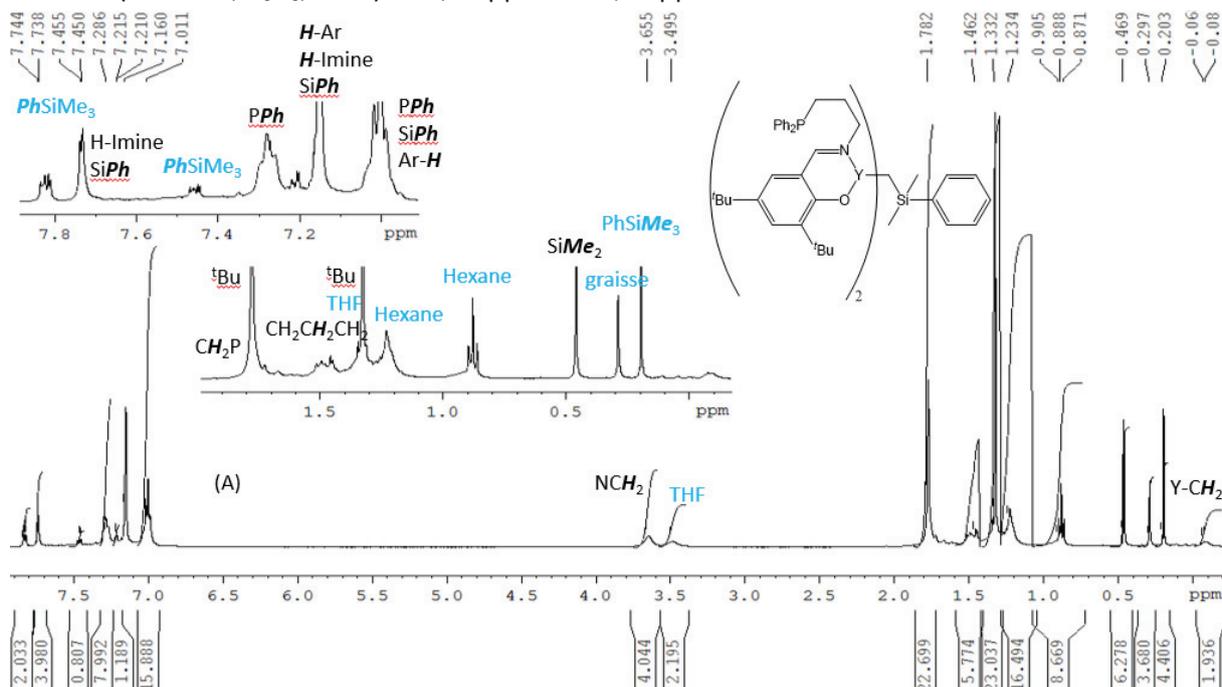
Hexane : 1,23 & 0,89 ppm

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆, 298K) : 173,3 ppm (C=N), 166,7 ppm (Ar-C-O), 147,9 ppm (Ar-C-P), 144,1 ppm (Ar-C-P), 136,5 ppm (Ar-C), 133,6 ppm (Ar-C), 133,3 ppm (Ar-C), 132,8 ppm (Ar-C), 132,7 ppm (Ar-C), 128,4 ppm (Ar-C), 128,3 ppm (Ar-C), 128,3 ppm (Ar-C), 127,8 ppm (Ar-C), 127,6 ppm (Ar-C), 127,1 ppm (Ar-C), 126,9 ppm (Ar-C), 60,4 ppm (N-CH₂), 33,8 ppm (Y-CH₂), 31,6 ppm (CMe₃), 31,4 ppm (CMe₃), 30,1 ppm (CMe₃), 25,2 ppm (d, J =11Hz, YCH₂), 22,7 ppm (CH₂CH₂CH₂), 3,1 ppm (SiMe), 1,0 ppm (SiMe),.

Hexane: 35,5 ppm (CMe₃), 24,9 ppm 14,0 ppm

PhSiMe₃: -1,5 ppm (PhSiMe)

RMN ³¹P (121 MHz, C₆D₆, 298K) : -16,56 ppm & -16,61 ppm



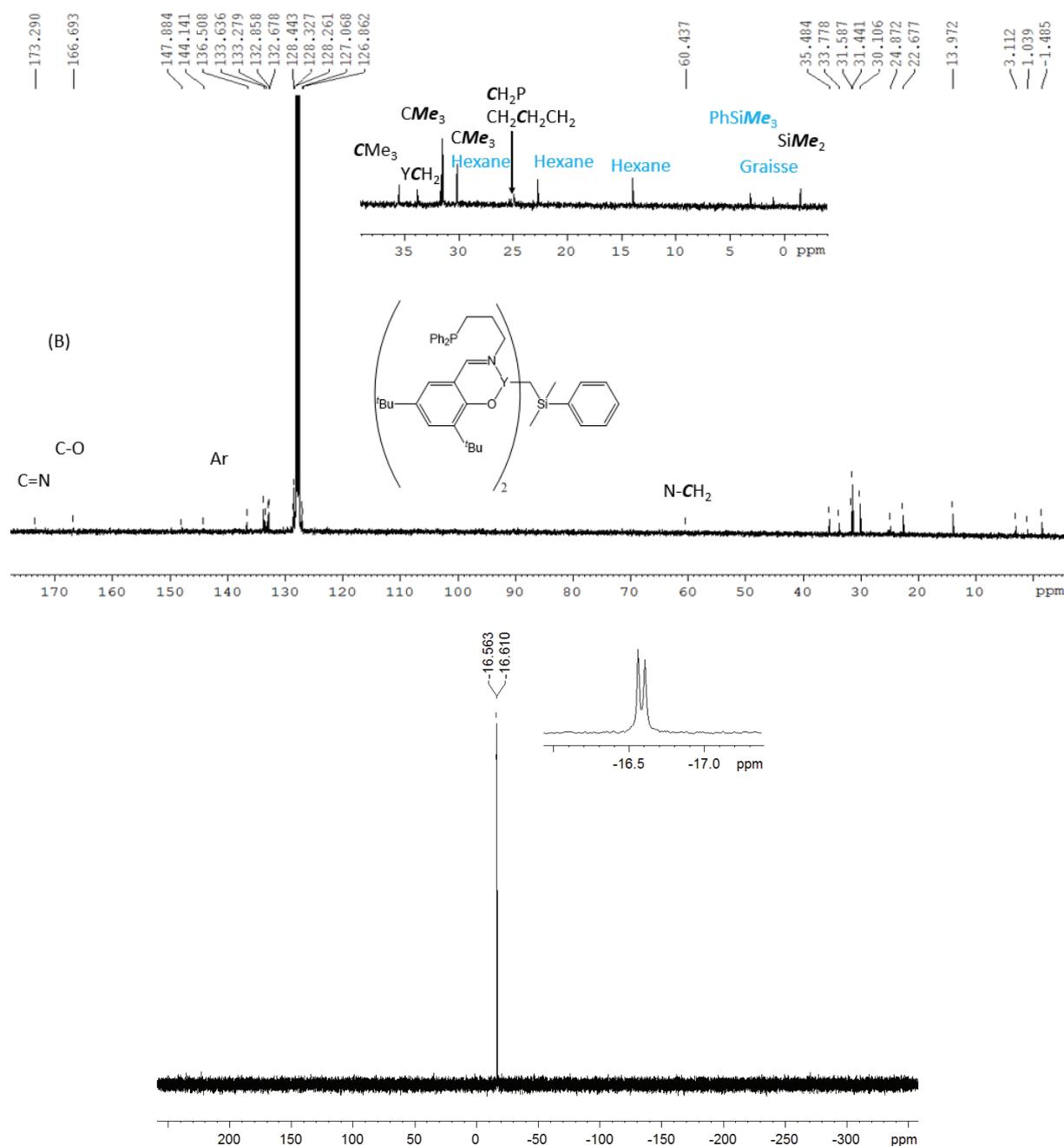


Figure 70 : Spectre RMN ¹H (A), ¹³C (B) et ³¹P (C) du complexe **12a** dans le C₆D₆

Réactivité de Y(1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃)₃ avec différents ligands phénoxy-imine tridentes

Réaction de Y(1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃)₃ avec HL⁴

Dans un petit tube Schlenk, 200 mg (0,31 mmol) de Y(1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃)₃ sont mis en solution dans 5 ml d'hexane. Au-dessus de ce tube de Schlenk, est connectée une ampoule de coulée contenant 94 mg (0,31 mmol) de HL⁴ dans 5 ml d'hexane. L'ajout du ligand sur le complexe se fait à -75°C au goutte à goutte, le mélange est agité pendant 1h à -75°C. On laisse ensuite agiter de nouveau 1h à 0°C

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur

donnant une solution orange et un précipité. Le surnageant est récupéré et séché sur rampe haut vide. On obtient un solide orange 307 mg.

RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆, 298K) : 7,81 ppm (br, 1H, HC=N), 7,60 (d, 1H, J = 2,4 Hz, H-Ar), 7,08 ppm (d, 1H, J = 2,4 Hz, Ar-H), 6,91 ppm (t, 1H, J = 16Hz, CHCHCH), 3,35 ppm (t, 2H, J = 5Hz, CH₂O), 3,1 ppm (br, 4H, CHCHCH), 2,94 ppm (t, 2H, J = 5Hz, N-CH₂), 2,89 ppm (s, 3H, OMe), 1,61 ppm (s, 9H, ^tBu), 1,58-1,38 ppm (br, 2H, CH₂CH₂CH₂), 0,22 ppm (s, 18H, SiMe).

Bis FI d'yttrium : 7,67 ppm (d, 1H, J = 2,5 Hz, Ar-H), 7,15 ppm (td, 1H, J = 16Hz, J = 2Hz), 7,06 ppm (d, 1H, J = 2,5Hz, Ar-H), 3,1 ppm (br, 4H, CH₂O & N-CH₂), 2,89 ppm (s, 3H, OMe), 1,70 ppm (s, 9H, ^tBu), 1,58-1,38 ppm (br, 2H, CH₂CH₂CH₂), 0,28 ppm (s, 9H, SiMe), 0,22 ppm (s, 9H, SiMe).

Y[1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃]₃ : 7,45 ppm (td, 3H, J = 16Hz, J = 2Hz), 3,57 ppm (dd, 6H, J = 16Hz, J = 2Hz), 0,22 ppm

Me₃SiCH₂CHCHSiMe₃ : 6,10 ppm , 5,54 ppm, 1,58-1,38 ppm, 0,12 ppm & -0,03 ppm

Hexane : 1,22 ppm 0,88 ppm

RMN ¹³C (75,4 MHz, C₆D₆, 298K) : 172,0 ppm (H-imine), 162,5 ppm (Ar-C-O) , 159,6 ppm (CHCHCH) , , 138,9 ppm (Ar-C), 138,0 ppm (Ar-C), 137,22 ppm (Ar-C), 130,3 ppm (Ar-C), 130,0 ppm (Ar-C), 123,2 ppm (Ar-C) , 81,5 ppm (CHCHCH), 75,2 ppm (N-CH₂), 61,6 ppm (CH₂O), 61,0 ppm (OMe), 35,7 ppm (CMe₃), 31,9 ppm (CMe₃), 31,7 ppm (CMe₃), 30,6 ppm (CH₂CH₂CH₂), 30,5 ppm (CMe₃), 1,7 ppm (SiMe),

Bis FI d'yttrium : 161,4 ppm (CHCHCH), 129,8 ppm (Ar-C), 129,4 ppm (Ar-C), 62,3 ppm (N-CH₂), 59,1 ppm (CH₂N), 58,2 ppm (CHCHCH), 57,9 ppm (OMe), 34,2 ppm (CMe₃), 34,1 ppm (CMe₃), 32,3 ppm (CMe₃), 28,1 ppm (CMe₃), 1,4 ppm (SiMe),

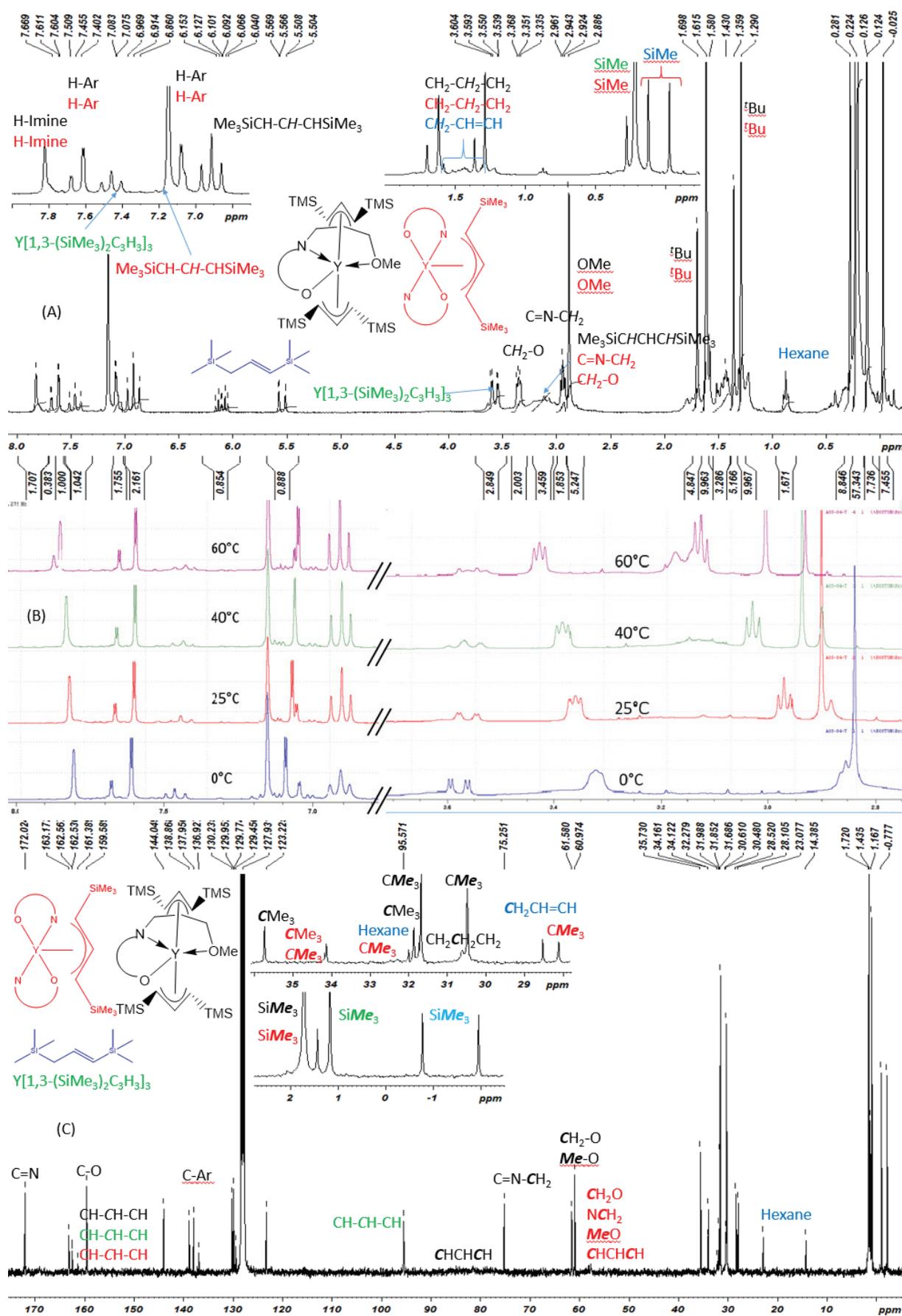
Y(1,3-(SiMe₃)₂C₃H₃)₃ : 163,3 ppm, 95,6 ppm, 1,2 ppm

Me₃SiCH₂CHCHSiMe₃ : 144,1 ppm , 128,2 ppm , 28,5 ppm , -0,8 ppm , -2,0 ppm

Hexane : 32,0 ppm , 23,1 ppm , 14,4 ppm

Composé	%Y	%N	%C	%H	C/Y	H/Y	N/Y
Théorique (1 équivalent 16b , 3 équivalents 15b et 1 équivalent 1b)	11,63	1,83	58,15	9,5	37,1	72,7	1,0
Analysé	11,5	1,63	52,22	9,22	33,3	70,6	0,9

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur



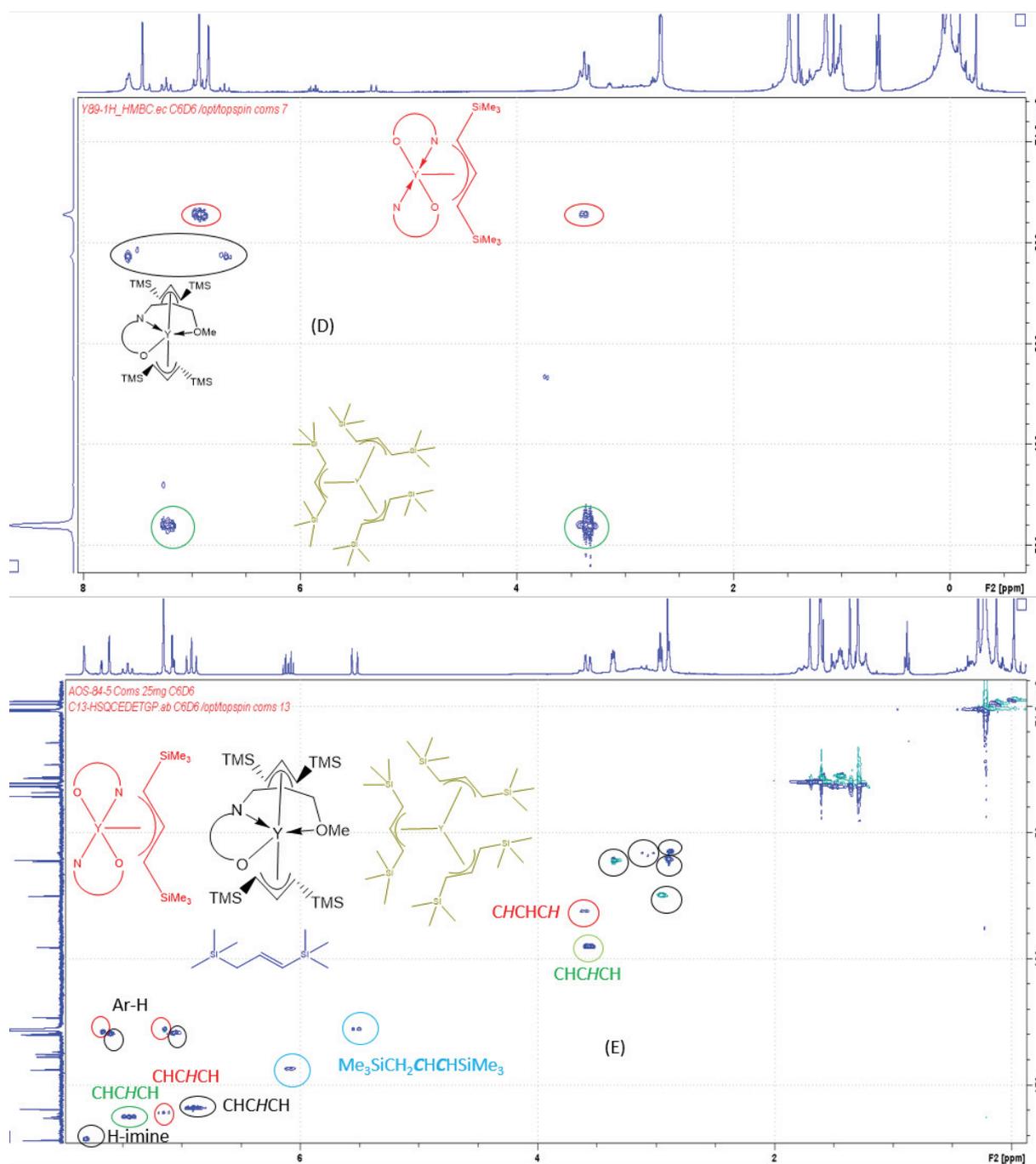


Figure 71 : Spectre RMN ¹H (A), zoom entre 8 et 6 ppm, et 3,8 entre 2,6 ppm (B) à différentes températures (60°C, 40°C, 25°C, 0°C), ¹³C (C), ¹H-⁸⁹Y (D), ¹H-¹³C (E) dans le C₆D₆ du surnageant de la réaction de HL⁴ et **1b**

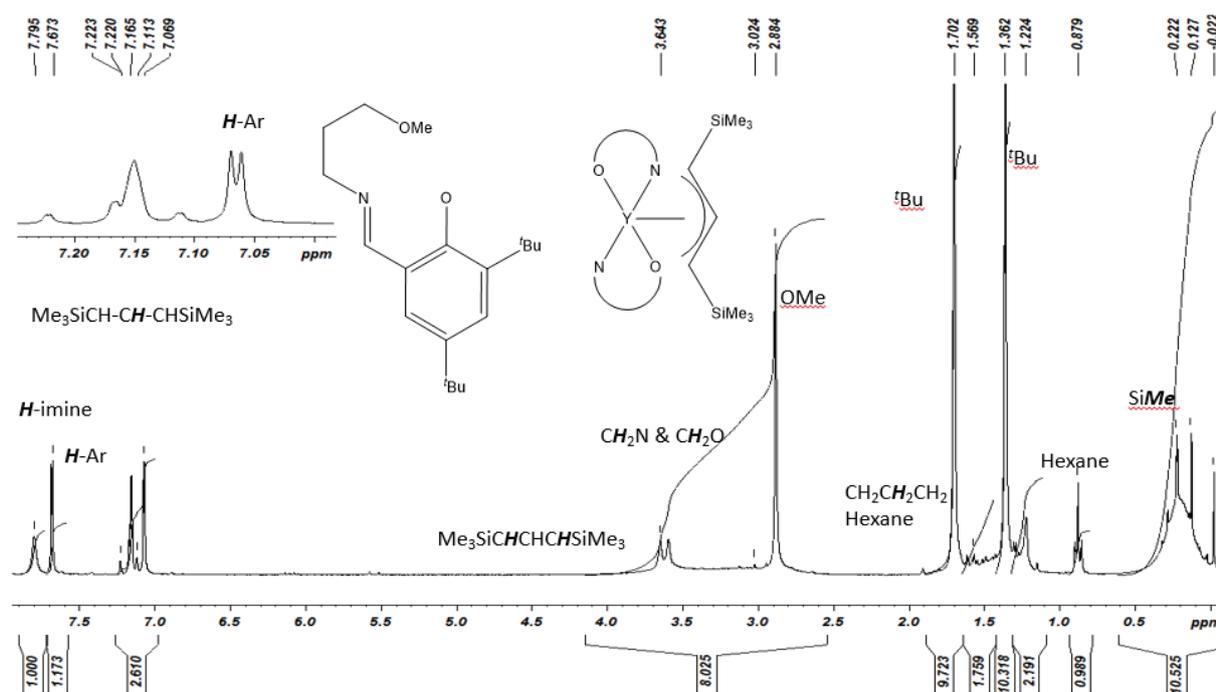


Figure 72 : RMN ^1H du précipité de la réaction entre $\text{Y}(\text{1,3}-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ et HL^4 dans le C_6D_6

Réaction de $\text{Y}(\text{1,3}-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ avec HL^5

Dans un petit tube Schlenk, 200 mg (0,31 mmol) de $\text{Y}(\text{1,3}-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ sont mis en solution dans 5 ml d'hexane. Au-dessus de ce tube de Schlenk, est connectée une ampoule de coulée contenant 135 mg (0,31 mmol) de HL^5 dans 5 ml d'hexane. L'ajout du ligand sur le complexe se fait à -75°C au goutte à goutte, le mélange est agité pendant 1h à -75°C . On laisse ensuite agiter de nouveau 1h à 0°C donnant une solution blanche-jaune. On filtre la solution par canule filtrante. Le solide est récupéré et séché sur rampe haut vide. On obtient un solide jaune (100 mg soit un rendement de 27%).

RMN ^1H (500 MHz, C_6D_6 , 298K): 7,71 ppm (d, 2H, $J = 2,5$ Hz, H-imine), 7,68 ppm (br, 2H, H-Ar), 7,36 ppm (br, 4H, P-Ar-H), 7,20 ppm (td, 1H, $J = 16,5$ Hz, $J = 1,5$ Hz, CHCHCH), 6,98 ppm (br, 14H, P-Ar-H et Ar-H), 3,93 ppm (br, 2H, CHCHCH), 3,51 (br, 4H, NCH_2), 1,93 ppm (br, 4H, CH_2P), 1,76 ppm (s, 18H, ^tBu), 1,53 ppm (br, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,32 ppm (s, 18H, ^tBu), 0,17 ppm (br, 9H, SiMe), 0,07 (br, 9H, SiMe).

Hexane: 1,22 & 0,87 ppm

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCHSiMe}_3$: 6,10 ppm, 5,54 ppm, 1,58-1,38 ppm, 0,12 ppm & -0,03 ppm

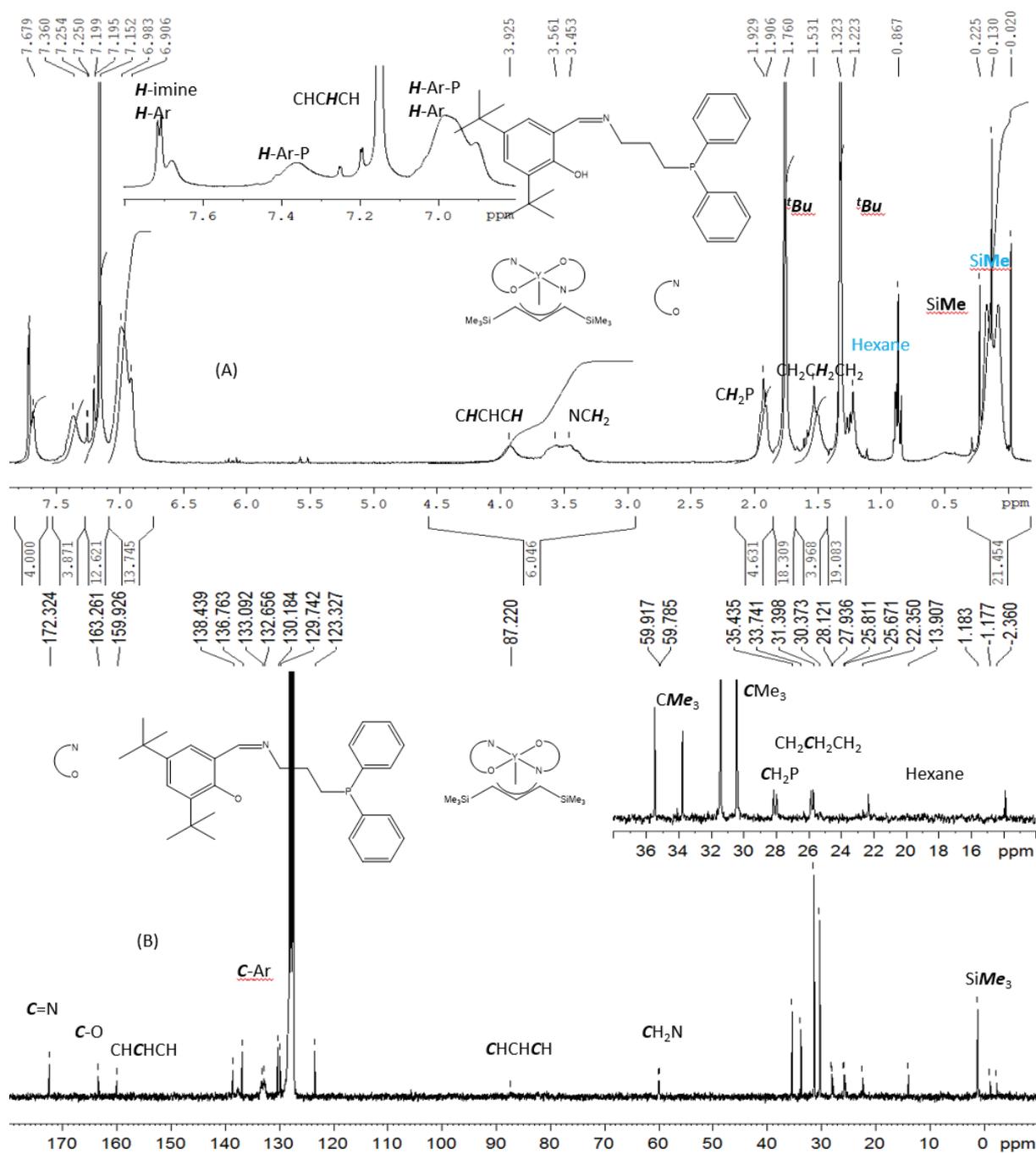
RMN ^{13}C (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K): 172,3 ppm (C=N), 163,3 ppm (CHCHCH), 159,9 ppm (C-O), 138,4 ppm (Ar-C), 136,8 ppm (Ar-C), 133,1 ppm (Ar-C), 132,7 ppm (Ar-C), 130,2 ppm (Ar-C), 129,7 ppm (Ar-C), 123,3 ppm (Ar-C), 87,2 ppm (CHCHCH), 59,9 ppm (C-N), 35,4 ppm (CMe_3), 33,7 ppm (CMe_3), 31,4 ppm (CMe_3), 30,3 ppm (CMe_3), 28,1 ppm (CH_2P), 25,8 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,2 ppm (SiMe)

Hexane: 31,4 ppm, 22,4 ppm, 13,9 ppm

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCHSiMe}_3$: -1,2 ppm, -2,4 ppm

RMN ^{31}P (121 MHz, C_6D_6 , 298K) : -15,35 ppm & -15,44 ppm

Chapitre III : Préparation de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium neutres et cationiques: effet de la structure du ligand et du précurseur



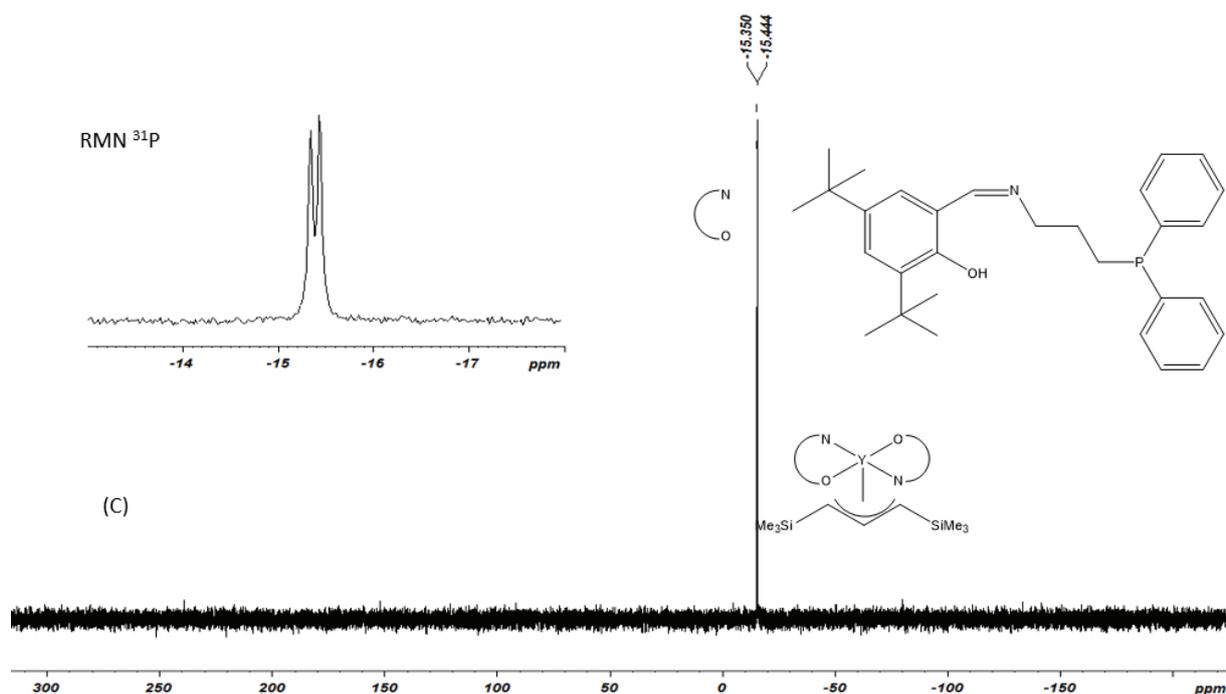


Figure 73 : Spectre RMN ^1H (A), ^{13}C (B) et ^{31}P (C) du complexe **14b** dans le C_6D_6

Composé	%Y	%P	%C	%H	%O	%N	P/Y	C/Y	H/Y	O/Y	N/Y
Théorique 13b	9,68	3,37	62,8	8,67	1,74	1,53	1	48,1	79,71	1	1
Théorique 14b	7,46	5,2	69,6	8,04	2,69	2,35	1,54	53,29	73,92	1,55	1,54
Analysé	8,99	4,5	64,6	7,77	2,55	2,13	1,33	49,5	71,44	1,47	1,4

Références

- (1) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344* (5), 477–493. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(200207\)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1615-4169(200207)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6).
- (2) Han, F.; Teng, Q.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Shen, Q. Influence of Schiff Base and Lanthanide Metals on the Synthesis, Stability, and Reactivity of Monoamido Lanthanide Complexes Bearing Two Schiff Bases. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (6), 2634–2643. <https://doi.org/10.1021/ic102529d>.
- (3) Piers, W. E.; Parvez, M.; McDonald, R. Organometallic Complexes of Scandium and Yttrium Supported by a Bulky Salicylaldimine Ligand. *Organometallics* **2002**, *21* (20), 4226–4240. <https://doi.org/10.1021/om020382c>.
- (4) Ge, S.; Bambirra, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. The 6-Amino-6-Methyl-1,4-Diazepine Group as an Ancillary Ligand Framework for Neutral and Cationic Scandium and Yttrium Alkyls. *Chem. Commun.* **2006**, No. 31, 3320–3322. <https://doi.org/10.1039/B606384E>.
- (5) Paolucci, G.; Bortoluzzi, M.; Bertolasi, V. Reactivity of Yttrium Quinoline–Imine–Phenoxide Complexes Towards Inter- and Intramolecular Alkyl Nucleophilic Attacks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (26), 4126–4132. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800493>.
- (6) Lara-Sanchez, A.; Rodriguez, A.; Hughes, D. L.; Schormann, M.; Bochmann, M. Synthesis, Structure and Catalytic Activity of New Iminophenolato Complexes of Scandium and Yttrium. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663* (1–2), 63–69. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01657-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01657-1).
- (7) Miao, W.; Li, S.; Cui, D.; Huang, B. Rare Earth Metal Alkyl Complexes Bearing N,O,P Multidentate Ligands: Synthesis, Characterization and Catalysis on the Ring-Opening Polymerization of l-Lactide. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (17), 3823–3834. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.05.032>.
- (8) Guo, F.; Nishiura, M.; Li, Y.; Hou, Z. Copolymerization of Isoprene and Nonconjugated α,ω -Dienes by Half-Sandwich Scandium Catalysts with and without a Coordinative Side Arm. *Chemistry – An Asian Journal* **2013**, *8* (10), 2471–2482. <https://doi.org/10.1002/asia.201300599>.
- (9) Guo, F.; Meng, R.; Li, Y.; Hou, Z. Highly Cis-1,4-Selective Terpolymerization of 1,3-Butadiene and Isoprene with Styrene by a C₅H₅-Ligated Scandium Catalyst. *Polymer* **2015**, *76*, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.060>.
- (10) Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Takagi, Y.; Tsuru, K.; Nitabar, M.; Nakano, T.; et al. A Family of Zirconium Complexes Having Two Phenoxy–Imine Chelate Ligands for Olefin Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (28), 6847–6856. <https://doi.org/10.1021/ja0032780>.
- (11) Xu, X.; Chen, Y.; Sun, J. Indenyl Abstraction versus Alkyl Abstraction of [(Indenyl)ScR₂(Thf)] by [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]: Aspecific and Syndiospecific Styrene Polymerization. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (4), 846–850. <https://doi.org/10.1002/chem.200802220>.
- (12) Suzuki, Y.; Kinoshita, S.; Shibahara, A.; Ishii, S.; Kawamura, K.; Inoue, Y.; Fujita, T. Trimerization of Ethylene to 1-Hexene with Titanium Complexes Bearing Phenoxy–Imine Ligands with Pendant Donors Combined with MAO. *Organometallics* **2010**, *29* (11), 2394–2396. <https://doi.org/10.1021/om1003368>.

- (13) Arndt, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. The First Structurally Characterized Cationic Lanthanide–Alkyl Complexes. *Chem. Commun.* **2002**, No. 8, 896–897. <https://doi.org/10.1039/B201613N>.
- (14) Li, T.; Zhang, G.; Guo, J.; Wang, S.; Leng, X.; Chen, Y. Tris(Pyrazolyl)Methanide Complexes of Trivalent Rare-Earth Metals. *Organometallics* **2016**, *35* (10), 1565–1572. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00166>.
- (15) H. Emslie, D. J.; E. Piers, W.; MacDonald, R. Organo-Scandium and -Yttrium Complexes Supported by a Salicylaldiminato Ligand. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 0 (3), 293–294. <https://doi.org/10.1039/B108336H>.
- (16) Emslie, D. J. H.; Piers, W. E.; Parvez, M. Synthesis and Thermal Reactivity of Organoscandium and Yttrium Complexes of Sterically Less Bulky Salicylaldiminato Ligands. *Dalton Trans.* **2003**, No. 12, 2615–2620. <https://doi.org/10.1039/B303097K>.
- (17) Tardif, O.; Kaita, S. Generation of Cationic Indenyl Silylamide Gadolinium and Scandium Complexes [(Ind)Ln{N(SiMe₃)₂}]⁺[B(C₆F₅)₄][–] and Their Reactivity for 1,3-Butadiene Polymerization. *Dalton Trans.* **2008**, No. 19, 2531–2533. <https://doi.org/10.1039/B801707G>.
- (18) Bolton, P. D.; Clot, E.; Adams, N.; Dubberley, S. R.; Cowley, A. R.; Mountford, P. Experimental and DFT Studies of Cationic Imido Titanium Alkyls: Agostic Interactions and C–H Bond and Solvent Activation Reactions of Isolobal Analogues of Group 4 Metallocenium Cations. *Organometallics* **2006**, *25* (11), 2806–2825. <https://doi.org/10.1021/om060096r>.
- (19) Carravetta, M.; Concistre, M.; Levason, W.; Reid, G.; Zhang, W. Rare Neutral Diphosphine Complexes of Scandium(III) and Yttrium(III) Halides. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (24), 12890–12896. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02268>.
- (20) Fryzuk, M. D.; Haddad, T. S.; Rettig, S. J. Phosphine Complexes of Yttrium, Lanthanum, and Lutetium. Synthesis, Thermolysis, and Fluxional Behavior of the Hydrocarbyl Derivatives MR[N(SiMe₂CH₂PMe₂)₂]₂. X-Ray Crystal Structure of [Cyclic] Y[N(SiMe₂CH₂PMe₂)(SiMe₂CH₂PMe₂)]₂[N(SiMe₂CH₂PMe₂)₂]. *Organometallics* **1991**, *10* (6), 2026–2036. <https://doi.org/10.1021/om00052a059>.

Chapitre IV :

Étude des propriétés
catalytiques de complexes
cationiques mono-phénoxy-
imine en polymérisation
d'isoprène et d'éthylène

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons effectué de nombreuses tentatives afin de préparer des complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium. Le premier complexe cationique mono-phénoxy-imine d'yttrium (**4a**) a été ainsi synthétisé et isolé (Schéma 1) après activation par un borate du complexe neutre, **3a**. Le complexe cationique ainsi obtenu sera utilisé en réaction de polymérisation d'éthylène et de diènes-1,3. En effet, très peu de complexes de terres rares isolés par voie organométallique présentent des activités en polymérisation de diènes-1,3 et de l'éthylène. Parmi ces complexes post-cyclopentadiényles, seulement cinq exemples ont été rapportés (Schéma 2).¹⁻⁴ Dans la majorité des cas, la polymérisation est effectuée par des espèces de structures inconnues formées *in situ* par activation avec des borates.

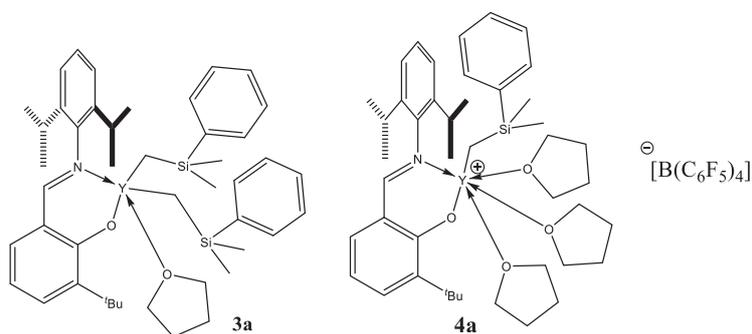


Schéma 1 : Structure des complexes **3a** et **4a**

Nous allons dans un premier temps étudier les performances catalytiques du complexe cationique **4a** en polymérisation de l'isoprène. Nous étudierons l'influence de différents paramètres tels que la température, la nature du co-catalyseur et le ratio co-catalyseur/Y sur l'activité et sur la microstructure des polymères obtenus. Ce catalyseur sera ensuite testé en polymérisation du butadiène.

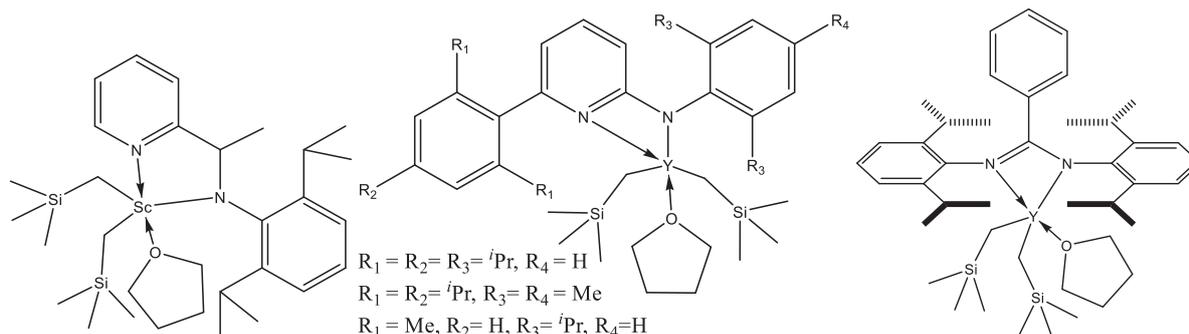


Schéma 2 : Complexes post-Cp actifs à la fois en polymérisation de diènes-1,3 et de l'éthylène

Nous avons choisi, dans ce travail de thèse, d'isoler les complexes cationiques et d'étudier par la suite leurs propriétés catalytiques en réaction de polymérisation afin d'établir une relation structure/activité. En effet, il est difficile de faire une étude systématique et de comprendre les effets de ligands si la cationisation par $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4)_4]$ ou $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4)_4]$ se fait *in situ*, car elle n'entraîne pas forcément la formation du complexe attendu. Par exemple, Chen et al. ont montré sur des complexes bisnéosilyl indényle de scandium que l'abstraction d'un ligand indényle peu encombré avait lieu en présence de l'activateur $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4)_4]$ alors que le ligand néosilyle était déplacé dans le cas d'un ligand indényle très encombré (schéma 3).⁵ La cationisation *in situ* rend difficile d'établir

Chapitre IV : Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène

une relation structure/activité. Dans ce chapitre, nous allons étudier la polymérisation de l'éthylène et de diènes-1,3 par des complexes cationiques produits *in situ* et comparer ainsi leurs performances catalytiques à celles obtenues avec des complexes cationiques isolés **4a**. Les effets sur l'activité et la sélectivité en réaction de polymérisation, de la nature de l'activateur ainsi que de l'ordre d'ajouts des réactifs sur le complexe neutre **3a** seront aussi évalués.

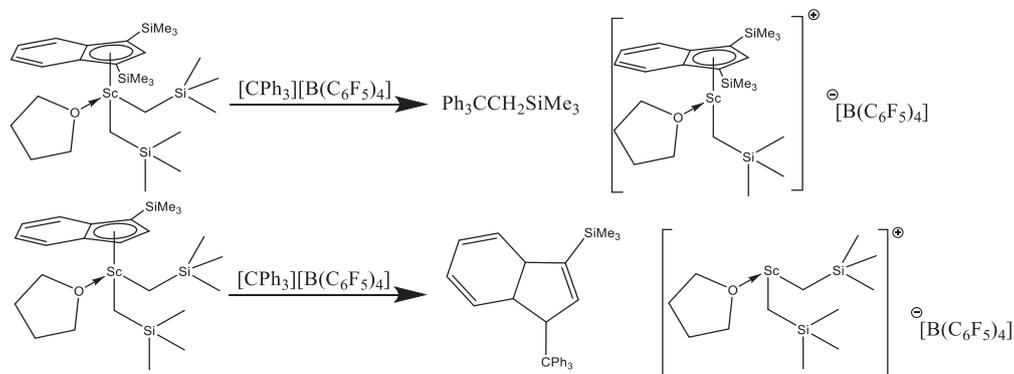


Schéma 3 : Abstraction d'alkyle versus du ligand indényle par $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$

Pour étudier les effets de ligands, nous envisageons dans ce chapitre de synthétiser un nouveau complexe cationique amidinate d'yttrium. Nous pourrions ainsi examiner l'influence des ligands anioniques bidentes phénoxy-imine et amidinate sur l'activité et la stéréosélectivité de la polymérisation de l'isoprène en les comparant aux complexes cationiques homoleptiques bis-alkyle, bis-allyle ou bis-benzyle d'yttrium. Ces derniers nous serviront aussi de référence pour évaluer l'effet du ligand phénoxy-imine en polymérisation.

I Polymérisation de l'isoprène à partir du complexe **4a** $[L^1Y(CH_2SiMe_2Ph)(THF)_3][B(C_6F_5)_4]$

1) Rôle de l'alkylaluminium en polymérisation de l'isoprène

a) Influence du nombre d'équivalents d'alkylaluminium

La polymérisation de l'isoprène a été réalisée dans un tube de Schlenk dans 40 ml de toluène à 30 °C pour un ratio molaire isoprène/Y de 3000 tout en variant le rapport TiBA/Y de 0 à 40. L'ordre d'introduction des réactifs est le même que celui appliqué dans le chapitre 2 avec les complexes **2a-c**.

Tableau 1 : Polymérisation de l'isoprène en présence du complexe **4a** avec différents ratio Al/Y ^a

TiBA/Y	Conversion	3,4/cis-1,4/trans-1,4 ^b	Mn(Đ) ^c	Chaînes/Y ^d
0	-			
3	trace			
10	89%	9/88/3	185 000 (1,03)	0,97
20	87%	9/88/3	108 000 (1,19)	1,62
40	91%	9/88/3	57 000 (1,23)	3,17

Conditions : ^a 40 mL toluène, 30 °C, complexe = 10 μmol, isoprène/Y = 3000, t = 60min ^b Déterminé par RMN ¹H et ¹³C ^c Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF. ^d $Chaîne/Y = \frac{\text{masse polyisoprène}}{\text{nombre de mol de complexe d'yttrium} \times \text{Masse molaire du polyisoprène}}$

Comme le montre le tableau 1, pour le ratio TiBA/Y ≤ 3, le complexe cationique, **4a**, ne présente aucune activité en polymérisation de l'isoprène. Il faut donc atteindre le ratio de 10 pour obtenir une conversion de 89 %. Ce résultat, montre que le TiBA a un rôle important dans le milieu qui consiste à rendre vacant un site de coordination du monomère dans le complexe **4a** par décooordination du THF en formant un adduit (AlⁱBu₃.THF).⁶ On remarque aussi que le ratio Al/Y n'a pas d'influence sur la stéréospécificité du catalyseur. Cependant, le ratio Al/Y a un effet sur les masses molaires. En effet, plus le ratio Al/Y est élevé, plus les masses molaires des polymères obtenus diminuent. Par conséquent le nombre de chaînes par yttrium augmente. On remarque que cette évolution est linéaire (figure 1). Ceci peut s'expliquer par l'échange de chaîne entre le TiBA et l'espèce active.⁷ En effet, le TiBA joue un double rôle au cours de la polymérisation. Il permet à la fois de décoorder le THF et d'échanger les chaînes de polymère avec l'yttrium. Cependant, dans ce cas, cet échange est peu efficace (10% de l'alkylaluminium participent à l'échange de chaîne).

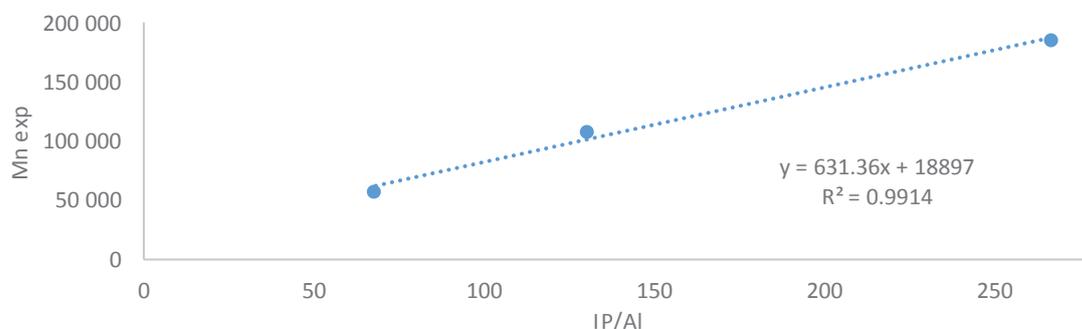


Figure 1 : Courbe d'évolution de Mn vs IP/Al pour la polymérisation de l'isoprène catalysée par **4a**/TiBA à différents rapports Al/Y 10, 20 et 40 (IP= isoprène)

Dans la littérature, Cui et al. ont étudié cette efficacité d'échange en fonction du métal pour la polymérisation de l'isoprène (figure 2) pour le système (Flu-CH₂-Py)M(CH₂SiMe₃)₂(THF) / [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] / AlⁱBu₃ (M/B/Al : 1/1/40).⁷ Ils remarquent que, plus le rayon ionique du métal est important moins l'échange de chaîne est efficace. Un échange de chaîne très efficace (une chaîne de polymère par aluminium) est obtenu dans le cas du lutécium. C'est aussi ce que Sadow et al. ont reporté dans le cas de la polymérisation du butadiène par M(C(SiHMe₂)₃)₃/TiBA/B(C₆F₅)₃ (M: La, Ce Pr & Nd. Al/M = 10 & B/M=1).⁸

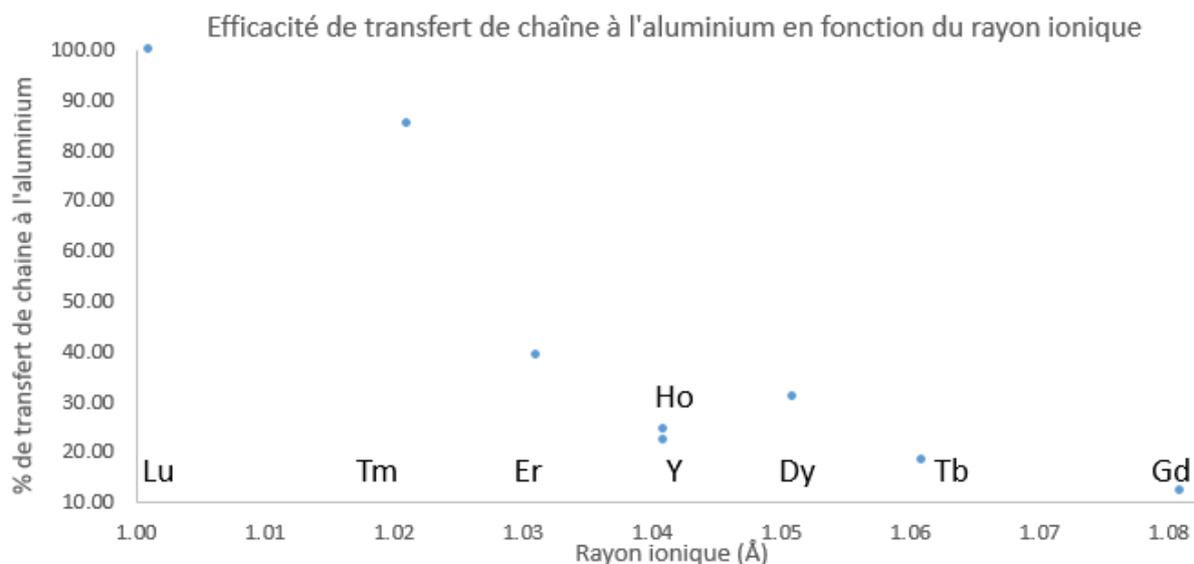


Figure 2 : Efficacité de transfert de chaîne à l'aluminium en fonction du rayon ionique du métal

La formation d'une chaîne de polymère par yttrium est observée pour l'ajout de 10 équivalents de TiBA. De plus, la dispersité pour le catalyseur **4a**/TiBA (Al/Y = 10) est très faible (1,03), ce qui suggère que la polymérisation est contrôlée. Ces conditions de polymérisation vont nous servir de référence pour la suite de l'étude.

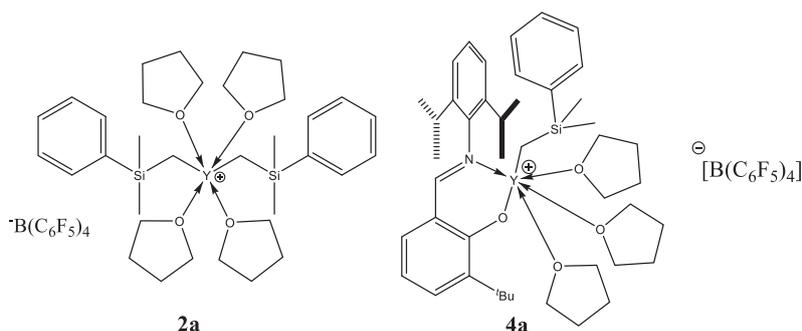


Schéma 4 : Structure des complexes cationiques **2a** et **4a**

Lorsque l'on compare les catalyseurs **4a**/TiBA (Al/Y = 10) à **2a**/TiBA (Al/Y = 10) (cf chapitre 2) en utilisant les mêmes conditions, on observe que l'ajout d'un ligand permanent a permis d'améliorer la stéréospécificité (88% d'unités 1,4-*cis* avec le complexe **4a** versus 71% d'unités 1,4-*cis* pour le complexe **2a**). L'efficacité du catalyseur n'est pas la même (97% avec le complexe **4a** versus 38% avec le complexe **2a**). Ces deux observations montrent bien un effet de ligand sur l'activité et la stéréorégularité du polymère, ce qui montre l'importance d'isoler le complexe mono-phénoxy-imine cationique d'yttrium **4a** pour établir une relation structure-activité.

b) L'influence du type d'alkylaluminium

Nous avons ensuite étudié l'effet de la nature du groupe R du cocatalyseur AlR_3 ou AlR_2X (R = alkyle, H; X = Cl) sur l'activité et la stéréospécificité en remplaçant le TiBA par un autre alkylaluminium afin de déterminer la structure et le mécanisme de la formation de l'espèce active. Nous avons donc testé différents cocatalyseurs (tableau 2). On remarque que le cocatalyseur Et_2AlCl en présence de **4a** ne permet pas la polymérisation de l'isoprène. Ce cocatalyseur est un bon acide de Lewis et peut normalement décoordonner le THF permettant ainsi la coordination du monomère. Cependant, l'utilisation du chlorure de diéthylaluminium avec le complexe d'yttrium pourrait rendre le système inactif par transfert du chlore vers le métal.^{9,10} Nous pouvons aussi noter que le cocatalyseur $AlH_3.NMe_2Et$ n'a pas permis d'accéder à une espèce active pour la polymérisation de l'isoprène.

Tableau 2 : Polymérisation de l'isoprène en présence du complexe **4a** avec différents alkylaluminiums ^a

Alkylaluminium	Conversion	3,4/cis-1,4/trans-1,4 ^b	Mn(Đ) ^c	Chaînes/Y
$Al(CH_2SiMe_3)_3$	-			
Et_2AlCl	-			
$AlH_3.NMe_2Et$	-			
$Al(CH_2CMe_3)_3$	33%	9/75/16	80 000 (1,05)	0,83
$Al(Oct)_3$	63%	9/86/5	104 000 (1,18)	1,2
$(iBu)_2Al-H$	79%	9/88/3	30 000 (1,53)	5,25
TiBA	89%	9/88/3	185 000 (1,03)	0,97

Conditions : ^a 40 mL toluène, 30 °C, t : 60 min, complexe = 10 μmol, Al/Y = 10, isoprène/Y = 3000 ^b Déterminé par RMN ¹H et ¹³C ^c Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF.

De même, $Al(CH_2SiMe_3)_3$, connu pour être un agent alkylant et un acide de Lewis, n'a pas abouti à un système catalytique avec le complexe **4a** pour la polymérisation de l'isoprène. Ce résultat montre qu'il est probable que le complexe $L^1Y-CH_2SiMe_2R^+$ (R : Me ou Ph) portant un fragment $Y-CH_2SiR_3$ ne puisse pas amorcer la polymérisation. Ceci peut s'expliquer par le caractère ionique de la liaison Y-C. Il est donc probable que le cocatalyseur alkylaluminium joue un rôle d'agent de transfert permettant d'échanger les ligands $-CH_2SiMe_2Ph$ du complexe cationique formant ainsi l'espèce active type L^1YR^+ (R = *i*Bu).

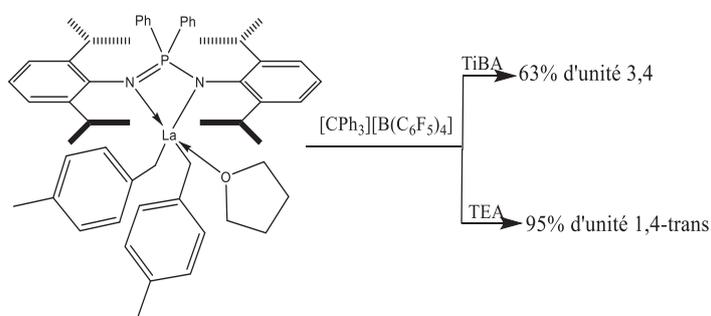


Schéma 5 : Différents exemples montrant l'influence de l'alkylaluminium en polymérisation de l'isoprène

Chapitre IV : Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène

Afin de valider cette hypothèse, $\text{Al}(\text{Oct})_3$ et $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ ont aussi été testés comme cocatalyseurs et ont conduit à une activité modérée en polymérisation d'isoprène. De plus, l'activité dépend fortement de l'encombrement stérique autour de l'aluminium. En effet, une conversion de 33% a été obtenue pour le ligand très encombré néopentyle inférieure à celle obtenue avec le cocatalyseur $\text{Al}(\text{Oct})_3$ (66% de conversion) et TiBA (89%). De plus, cet encombrement stérique influe sur la stéréospécificité de l'espèce active. Avec $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$, nous obtenons 16% d'unités 1,4-*trans* versus 3% d'unités 1,4-*trans* en présence de TiBA. L'influence du cocatalyseur a été discuté dans la littérature (Schéma 5).¹¹ Ces deux constats (effet sur la cinétique et effet sur la stéréospécificité) laissent penser à la formation d'une espèce active bimétallique comme l'a proposé Cui et al. (schéma 6).¹²

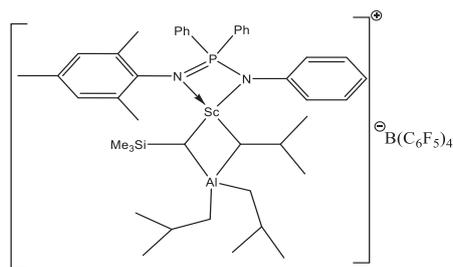


Schéma 6: Structure du complexe **51** bimétallique cationique de scandium

Pour finir, nous avons testé le cocatalyseur $\text{H-Al}(\text{iBu})_2$, en dépit d'une conversion de 79% inférieure à celle observée avec le TiBA (89%), on observe que ce cocatalyseur permet d'obtenir des masses molaires plus faibles, mais tout en conservant la même stéréospécificité. On a donc plus de chaînes de polymères par yttrium (5 chaînes de polymères par yttrium). Ce cocatalyseur est donc plus efficace pour l'échange de chaîne. On peut donc supposer que la transmétallation est plus efficace à partir de l'hydruire d'aluminium. D'autres types de cocatalyseurs ont été testés : ZnEt_2 et OctMgEt . Malheureusement, aucun de ces cocatalyseurs en présence de **4a** dans les mêmes conditions n'ont permis de former du polyisoprène.

c) Analyse des bouts de chaîne

L'utilisation du cocatalyseur $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ suggère que l'amorçage de la polymérisation ne se fait pas dans la liaison $\text{Y-CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$. Nous avons donc fait des analyses de polyisoprène de faibles masses molaires par Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight (MALDI TOF) afin d'identifier l'extrémité des chaînes polyisoprènes. Pour ce faire, nous avons refait la polymérisation dans les mêmes conditions, mais en changeant le ratio IP/Y (IP/Y = 40). Le polymère formé aura ainsi une masse molaire beaucoup plus faible et pourra être analysé par MALDI TOF.

Chapitre IV : Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène

complexe cationique **4a** par la présence des distributions isotopiques caractéristiques de $[\text{Me}_3\text{CCH}_2-(\text{C}_5\text{H}_8)_n\text{H.Ag}^+]$. Nous observons également deux autres distributions minoritaires (en noir et en vert) qui peuvent correspondre à $[\text{C}_4\text{H}_9-(\text{C}_5\text{H}_8)_n\text{H.Ag}^+]$ et $[\text{C}_3\text{H}_7-(\text{C}_5\text{H}_8)_n\text{H.Ag}^+]$, ces signaux peuvent être le résultat de dégradation du polymère lors de l'analyse.

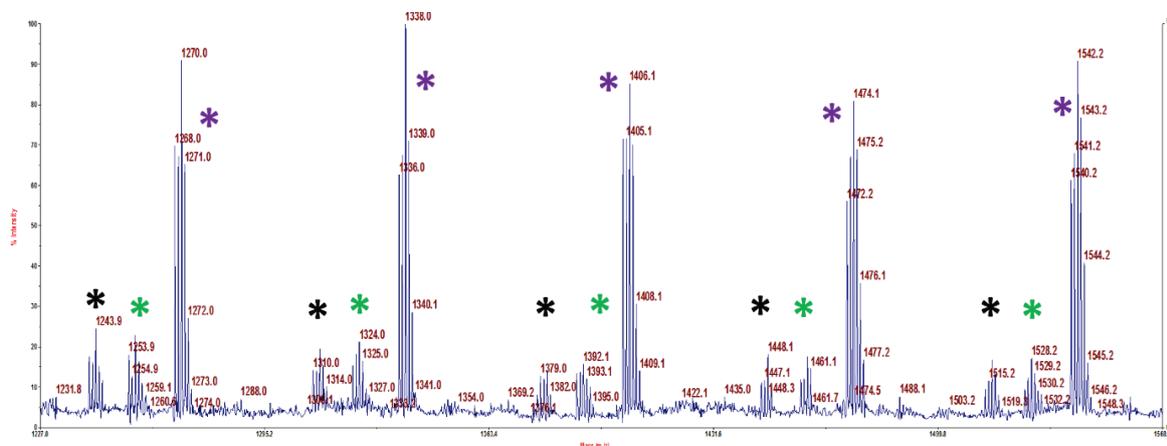


Figure 5 : MALDI-TOF en mode réflectron positif du polyisoprène obtenu avec **4a**/ $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ (Al/Y = 10)

En conclusion, dans le cas de la polymérisation de l'isoprène par le catalyseur **4a**/TiBA (Al/Y = 10), l'amorçage de la polymérisation se fait soit dans la liaison Y-H ou Y- CH_2CHMe_2 . Le faible pourcentage de $\text{HAl}(\text{iBu})_2$ montre que l'insertion dans la liaison Y-H est efficace. Il est dommage que le lot de TiBA soit contaminé par la présence de $\text{HAl}(\text{iBu})_2$ ce qui ne permet pas une étude plus approfondie.

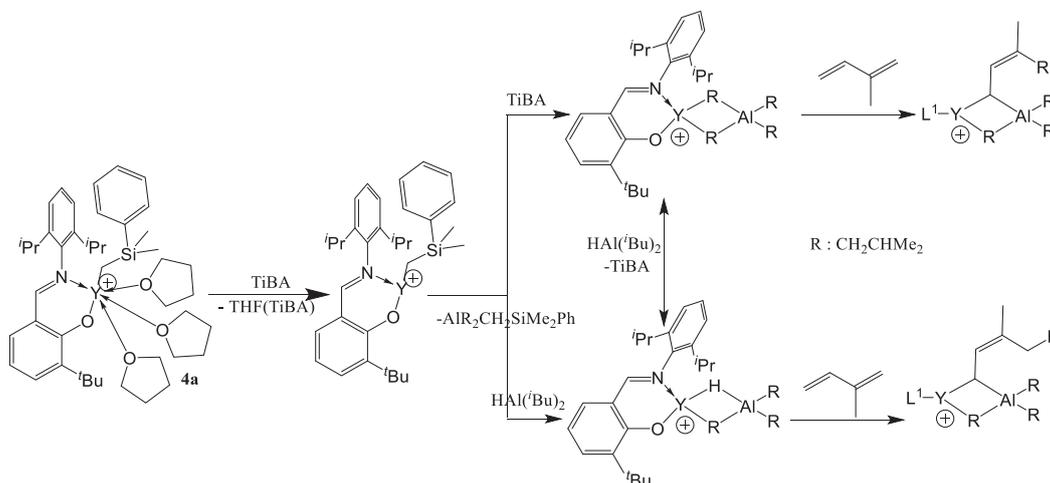


Schéma 7 : Amorçage probable de la polymérisation de l'isoprène par **4a**/TiBA

L'ensemble de ces analyses nous ont permis d'élucider les différentes fonctions que doit avoir le cocatalyseur (schéma 7). Le premier rôle de ce dernier est de décoordonner le THF pour permettre la coordination du monomère.⁶ Cependant, nous avons démontré que la décooordination du THF n'est pas suffisante pour former l'espèce active. En effet, l'utilisation de l'alkylaluminium $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ en excès ne permet pas de former une espèce active en polymérisation d'isoprène. Le

deuxième rôle de l'alkylaluminium est d'échanger le ligand Y-CH₂SiMe₂Ph du complexe **4a** et de former une espèce active portant une liaison yttrium carbone permettant d'amorcer la réaction de polymérisation d'isoprène. En effet, les analyses MALDI-TOF nous ont montré que le bout de chaîne des polymères est constitué majoritairement des groupements alkyles du cocatalyseur. Le troisième rôle de l'alkylaluminium est peut-être de former une espèce hétéro-bimétallique. L'analyse de la microstructure du polyisoprène (Al(CH₂CMe₃)₃ : 16% d'unités 1,4-*trans* versus TiBA : 3% d'unités 1,4-*trans*) et la cinétique sont impactées par la nature de l'alkylaluminium.

2) Effet de la température de polymérisation et étude cinétique

Tableau 3 : Polymérisation de l'isoprène en présence du complexe **4a** à différentes températures ^a

Température	Conversion	3,4/cis-1,4/trans-1,4 ^b	Mn(Đ) ^c	Chaînes/Y
10°C	21%	8/91/1	72 000 (1,13)	0,55
20°C	69%	9/90/1	152 000 (1,02)	0,9
30°C	89%	9/88/3	185 000 (1,03)	0,97
50°C	100%	9/84/7	207 000 (1,09)	0,97

Conditions : ^a 40 mL toluène, t : 60 min, complexe = 10 μmol, TiBA/Y = 10, isoprène/Y = 3000 ^b Déterminé par RMN ¹H et ¹³C
^c Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF.

L'influence de la température sur la polymérisation de l'isoprène a été étudiée avec comme référence le catalyseur **4a**/TiBA (Al/Y = 10 à 30°C) (tableau 3). Comme attendu, la vitesse de la réaction est plus lente à basse température (89% de conversion à 30°C versus 21% de conversion à 10°C en une heure). L'efficacité du catalyseur augmente avec la température (0,55 chaîne de polymère par yttrium à 10°C versus presque une chaîne de polymère par yttrium à partir de 30°C). L'amorçage de la polymérisation est plus lent à basse température. Ceci est confirmé par une dispersité plus élevée observée dans les essais à basse température (1,13 à 10°C versus 1,03 à 30°C). Au niveau de la microstructure des polymères formés, l'augmentation de la température entraîne une faible diminution du taux d'unités 1,4-*cis*. A 50°C, l'espèce active présente une haute stabilité avec une conversion (et une efficacité) proche de 100% et une distribution des masses molaires étroite (Đ = 1,09).

Tableau 4 : Polymérisation de l'isoprène en présence du complexe **4a** à différents temps ^a

Temps (min)	Conversion	3,4/cis-1,4/trans-1,4 ^b	Mn(Đ) ^c	Chaînes/Y
10	29%	9/89/2	67 000 (1,12)	0,9
15	51%	9/89/2	99 000 (1,02)	1,01
20	54%	9/89/2	119 000 (1,13)	0,92
30	67%	9/89/2	162 000 (1,02)	0,83
60	89%	9/88/3	185 000 (1,03)	0,97

Conditions : ^a 40 mL toluène, 30 °C, complexe = 10 μmol, TiBA/Y = 10, isoprène/Y = 3000 ^b Déterminé par RMN ¹H et ¹³C
^c Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF.

Pour comprendre le comportement du catalyseur **4a**/TiBA en réaction de polymérisation de l'isoprène, une étude cinétique a été effectuée à 30°C dans les conditions standards (tableau 4). Une augmentation linéaire des masses molaires en fonction de la conversion (figure 6) est observée et

une faible dispersité est obtenue à tous les temps de polymérisation. Ceci montre que l'amorçage est rapide à 30°C et que la polymérisation est contrôlée. Nous pouvons conclure que la polymérisation avec **4a**/TiBA (Al/Y = 10) est vivante et stéréospécifique (89% d'unités 1,4-*cis*) dans les conditions étudiées.

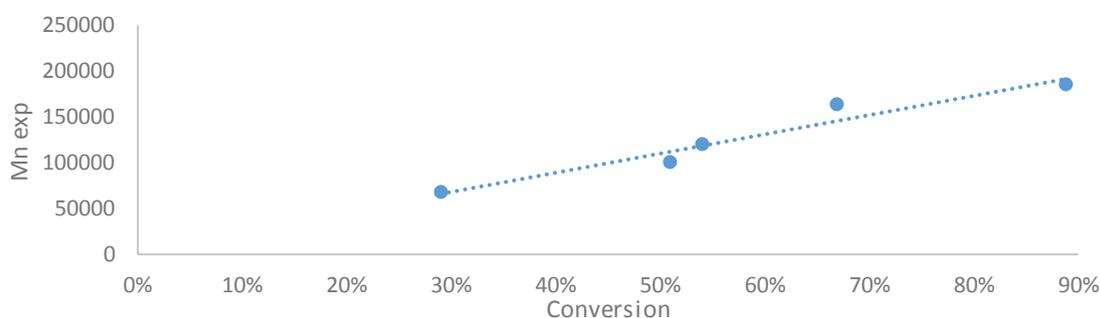


Figure 6 : Courbe de masse molaire vs conversion pour IP polymérisation catalysée par **4a**/TiBA (Al/Y = 10) à différents temps 10, 15, 20, 30 et 60 min

Nous avons tracé l'évolution de $\ln(1/(1-x))$ en fonction du temps (x : taux de conversion). L'obtention d'une droite permet de conclure que l'ordre de la réaction est de 1 (figure 7).

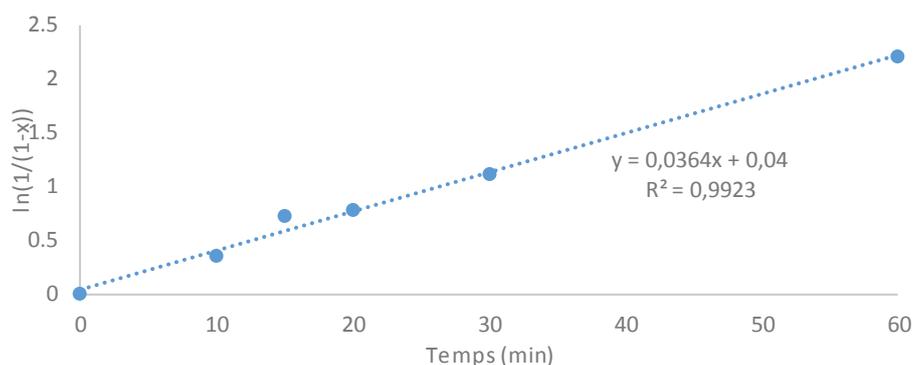


Figure 7 : Courbe de $\ln(1/(1-x))$ vs temps (x est la conversion), pour la polymérisation de l'isoprène catalysée par **4a**/TiBA (Al/Y = 10)

3) Application à la polymérisation du butadiène

Le complexe **4a** a ensuite été testé en polymérisation de butadiène (tableau 5). Nous avons été surpris d'obtenir une masse de polymère deux fois plus importante que celle attendue (4g de butadiène injecté dans le réacteur). Cette différence est due à la présence d'une colonne pour purifier le butadiène en amont (figure 8). La colonne (remplie de zéolithe) est saturée de butadiène, la désorption du butadiène n'a pas été prise en compte d'où ce résultat aberrant. Toutefois, cela atteste d'une très bonne activité du catalyseur **4a**/TiBA en polymérisation du butadiène. Le polymère obtenu est majoritairement 1,4-*cis* (77%). On note que la dispersité reste faible (1,11) caractéristique d'un caractère vivant. Le nombre de chaînes par yttrium est en dessous des 1, ceci est peut-être dû à la présence d'impureté dans le toluène ou le butadiène.

Tableau 5 : Polymérisation de 1,3 diène en présence du complexe **4a**

Monomère	Masse transformé/ conversion	1,2 ou 3,4/1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i> ^c	Mn(Đ) ^d	Chaînes/Y
Butadiène ^a	8,2g	6/77/17	483 000 (1,11)	0,7
Isoprène ^b	1,79 (89%)	9/88/3	185 400 (1,03)	0,97

Conditions : ^a 150 mL toluène, 30 °C, complexe = 25 μmol, Al/Y = 10, buta diène/Y = 3000, t = 2h ^b 40 mL toluène, 30 °C, complexe = 10 μmol, TiBA/Y = 10, isoprène/Y = 3000 ^c Déterminé par RMN ¹H et ¹³C ^d Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF.

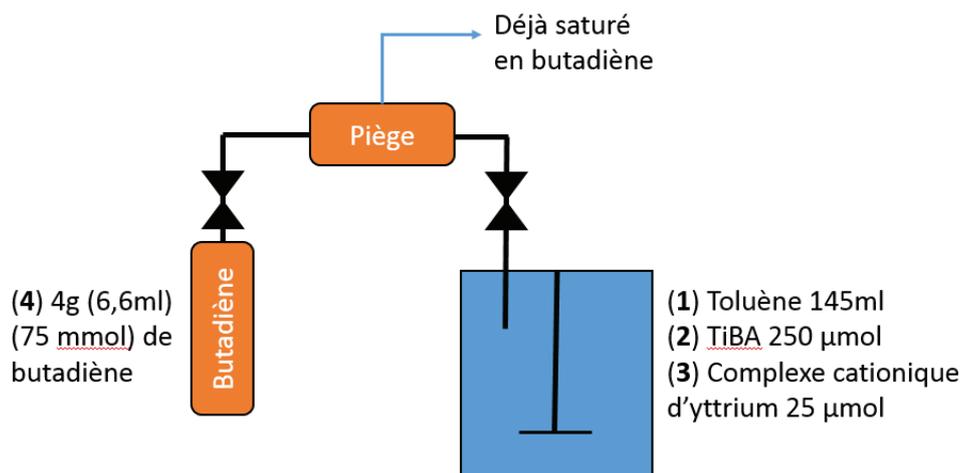


Figure 8 : Protocole utilisé en polymérisation du butadiène

L'utilisation de ces deux monomères (isoprène et butadiène) nous permet d'étudier la différence de réactivité avec le complexe **4a**. Le catalyseur **4a**/TiBA (Al/Y = 10) permet une stéréospécificité 1,4-*cis* plus faible en polymérisation du butadiène (77%) que de l'isoprène (88%). Ceci est caractérisé par l'augmentation du taux d'unités 1,4-*trans*. Cette différence de réactivité entre le monomère isoprène et butadiène a déjà été observée dans la littérature (schéma 8).^{13,14} Cependant, cette différence concernait la formation d'unités 3,4 (ou 1,2) versus la formation d'unités 1,4.

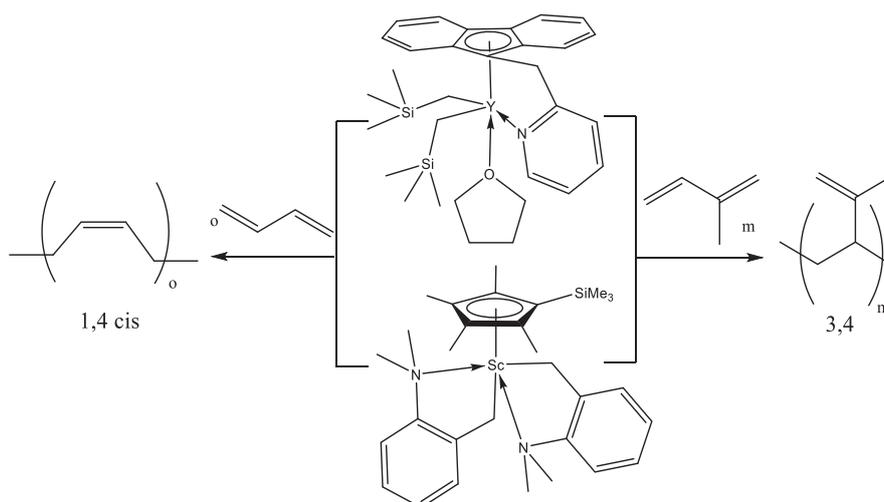


Schéma 8 : Différence de réactivité entre l'isoprène et le butadiène

II Polymérisation de l'isoprène par formation *in situ* du catalyseur à partir du complexe neutre **3a**

1) Comparaison de différents procédés (cationisation *in situ* et système one pot de **3a**)

Nous avons démontré que le complexe **4a** est actif en polymérisation d'isoprène après activation avec un composé alkylaluminium. Nous avons voulu savoir si le complexe neutre **3a** en présence d'un agent cationisant $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et du TiBA était lui aussi actif en polymérisation de diènes-1,3. L'activateur $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ a été préféré à $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, car ce dernier est très peu soluble dans le toluène.

Tableau 6 : Polymérisation de l'isoprène par différents procédés ^a

Complexe	Activateur	Conversion	3,4/1,4-cis/1,4-trans ^d	Mn(Đ) ^e	Chaînes/Y
4a		89%	9/88/3	185 400 (1,03)	0,97
3a ^b	$[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	82%	9/89/2	205 700 (1,09)	0,79
one pot ^c	$[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	69%	9/89/2	276 700 (1,12)	0,5

Conditions : ^a 40 mL toluène, 30 °C, complexe = 10 μmol, TiBA/Y = 10, isoprène/Y = 3000 ^b 40 mL toluène, 30 °C, complexe = 10 μmol, B/Y/TiBA = 1/1/10, isoprène/Y = 3000 ^c 40 mL toluène, 30 °C, utilisation d'une solution équimolaire de HL¹ et $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ après une heure à -75°C, B/Y/TiBA = 1/1/10, isoprène/Y = 3000 ^d Déterminé par RMN ¹H et ¹³C ^e Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF

Nous avons appliqué le même protocole expérimental que dans le chapitre II en utilisant l'ordre d'addition suivante : **(1)** TiBA dans l'isoprène (une nuit), **(2)** ajout de **3a** puis **(3)** injection de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. On note qu'en l'absence de TiBA, aucune activité n'est observée. Le polymère isolé à partir du système tricomposant présente la même microstructure que celui obtenu à partir de **4a**/TiBA (Al/Y = 10). Il semblerait que l'on forme la même espèce active. Le nombre de chaînes par yttrium et la conversion sont plus faibles que pour **4a**/TiBA. La plus faible efficacité peut s'expliquer par le fait que seule une partie de l'yttrium permet de former l'espèce active lors de l'activation *in situ*. En effet, dans le chapitre III, nous avons vu que la cationisation du complexe **3a** dans le C₆D₆ par $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ entraîne la formation du complexe **4a**, mais aussi d'autres complexes cationiques non caractérisés. Cependant, une efficacité de 79% associée à une faible dispersité constituent un résultat très intéressant.

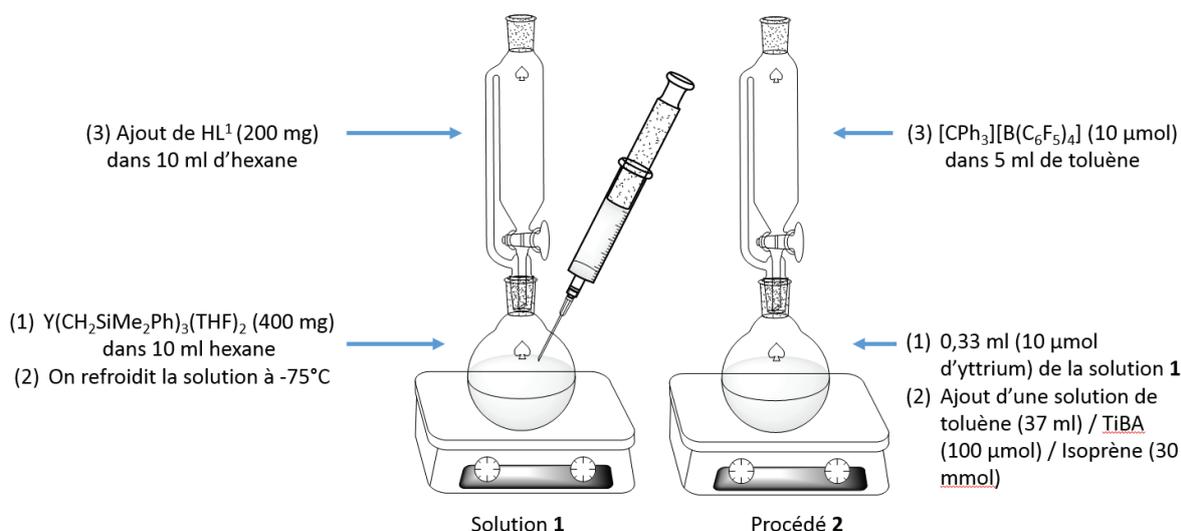


Figure 9 : Procédé mis en place pour la polymérisation one pot

Dans le but de limiter le nombre d'étapes de synthèse du complexe neutre **3a**, nous avons étudié la polymérisation d'isoprène dans les conditions standards en, utilisant la solution obtenue par réaction de HL¹ et de Y(CH₂SiMe₂Ph)₃(THF)₂ à basse température (10 μmol d'yttrium) (figure 9). Le polymère obtenu présente la même microstructure et la même dispersité que celui obtenu par le système **3a**/[CPh₃][B(C₆F₅)₄]/TiBA (Y/B/Al = 1/1/10). La distribution des masses molaires est étroite et le polymère possède la microstructure attendue. Des masses molaires supérieures à celles visées attestent d'une efficacité de 50% en utilisant cette méthode.

2) Étude de l'ordre d'ajout des réactifs

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, un des avantages d'isoler les complexes cationiques est d'éviter les réactions entre l'activateur borate et l'alkylaluminium. La cationisation *in situ* des complexes neutres peut entraîner la formation ou non d'espèces actives suivant l'ordre d'ajout. Cui et al. ont ainsi montré que l'ordre d'ajout de l'activateur et de l'alkylaluminium avait un impact sur l'espèce formée (schéma 9).¹⁵ Ils observent ainsi que la réaction du complexe dikétimine d'yttrium avec [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] entraîne la décoordination du ligand β-diketiminato tandis que la mise en contact du complexe neutre avec le TiBA entraîne la formation d'un complexe hétéropolymétallique. Il a aussi été rapporté dans le cas des ligands de type amidopyridine, un transfert de ligand à l'aluminium.¹⁶

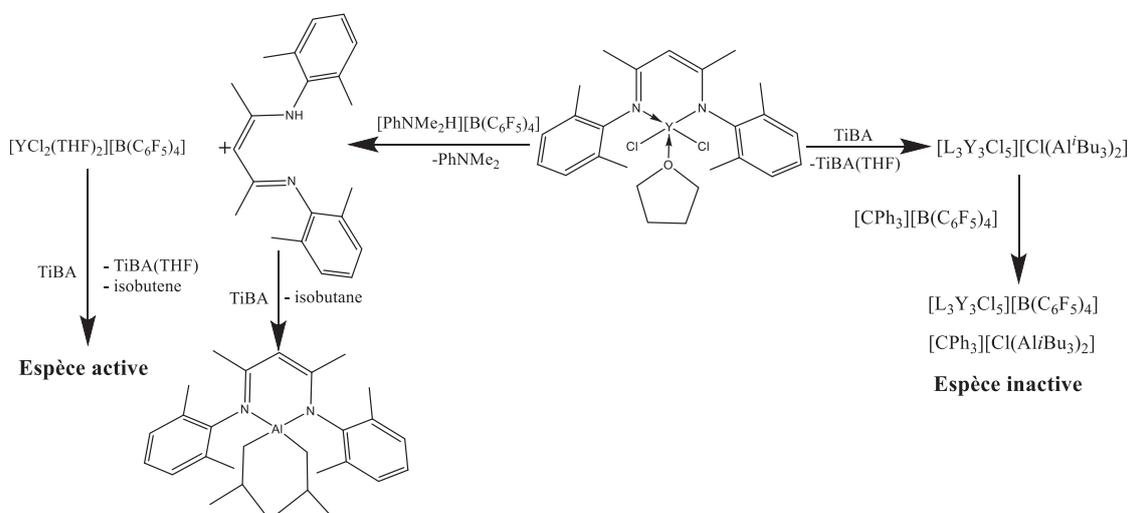


Schéma 9 : Abstraction de ligand dans le cas d'ajout d'un activateur versus formation d'un complexe hétéropolymétallique lors de mise en contact de TiBA

Nous avons donc testé avec le complexe **3a** avec différents ordres d'ajouts de l'activateur et du cocatalyseur (tableau 7). Aucun polymère n'est formé lorsque l'on pré-mélange TiBA-[CPh₃][B(C₆F₅)₄] (entrée 2). En effet, on observe en très peu de temps la décoloration du milieu (passage d'orange foncé à jaune puis à incolore). L'espèce formée ne permet pas d'activer le complexe **3a**.

L'entrée 3 montre que la préparation d'une solution du complexe **3a**/[CPh₃][B(C₆F₅)₄] (Y/B=1) permet d'avoir de meilleurs rendements. La microstructure du polymère obtenue est similaire à celle obtenue à partir de **4a** ou via l'activation *in situ* du mélange **3a**/TiBA/isoprène. Cependant, la masse molaire moyenne en nombre est beaucoup plus faible que celle obtenue dans le cas d'une polymérisation vivante et la dispersité est élevée ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,52$). Ces éléments peuvent être le résultat d'un fort transfert de chaîne de l'yttrium à l'aluminium. En accord avec l'étude RMN ¹H concernant la réaction de **3a** avec [CPh₃][B(C₆F₅)₄] dans le C₆D₆, il est possible que différentes espèces actives aient été formées. Pour finir, la formation d'un pré-mélange **3a**/[PhN(Me)₂H][B(C₆F₅)₄] permet comme dans le cas de l'activateur [CPh₃][B(C₆F₅)₄] de former du polyisoprène de plus faible masse molaire avec une dispersité élevée (entrée 1 versus entrée 4). Cette différence est peut-être le résultat de la formation de plusieurs espèces actives. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'ajout de l'activateur sur le complexe **3a** dans un solvant apolaire permet de former différents complexes en plus du complexe cationique **4a**. Les différences observées pourraient s'expliquer par la présence de plusieurs types d'espèces actives dont l'une d'entre elle aurait un transfert de chaînes plus efficace avec l'alkylaluminium.

Tableau 7 : Polymérisation de l'isoprène à partir du complexe **3a**^a

Entrée	Méthode	Activateur	Conversion	3,4/1,4- cis/1,4-trans	Mn(\bar{M}_n) ^b	Chaînes/Y
1	(1) TiBA (2) isoprène (3) Y (4) C ⁺	C	82%	9/89/2	205 700 (1,09)	0,79
2	(1) C ⁺ (2) TiBA (3) Y (4) isoprène	C	0			
3	(1) TiBA (2) isoprène (3) C ⁺ - Y	C	86%	10/90/0	54 000 (1,52)	3,2
4	(1) TiBA (2) isoprène (3) N ⁺ - Y	N	85%	12/88/0	88 900 (1,64)	1,9

Conditions : ^a 40 mL toluène, 30 °C, complexe = 10 μmol Al/Y = 10 et B/Y = 1 (C : [CPh₃][B(C₆F₅)₄] ; N : [PhN(Me)₂H][B(C₆F₅)₄]). Isoprène/Y = 3000 ^b Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF ^b Déterminé par RMN ¹H et ¹³C.

3) Étude de complexes bis-phénoxy-imine d'yttrium (**14b**) en polymérisation d'isoprène

Comme nous l'avons déjà mentionné, notre objectif était de synthétiser des complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium cationiques portant un fragment Y-R (R = alkyle) pour la polymérisation de diènes-1,3 et d'éthylène. Par exemple, le complexe cationique **4a** est obtenu par protonation du complexe neutre **3a** par un ammonium borate. Une autre méthode, pour accéder à ces complexes cationiques monoalkyle, peut aussi être envisagée et consiste en l'activation par des borates les complexes bis-phénoxy-imine monoalkyle d'yttrium (schéma 10). Toutefois, cette réaction peut s'accompagner de la formation d'un complexe cationique dépourvu de liaison métal carbone nécessaire pour l'insertion de l'isoprène et l'obtention du polyisoprène.

Chapitre IV : Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène

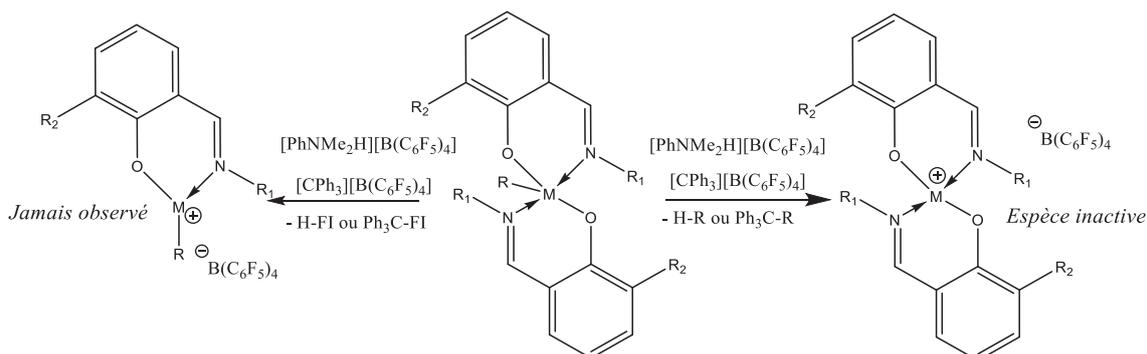


Schéma 10 : Différentes voies d'activations d'un complexe organométallique bis-phénoxy-imine de terre rare

Cependant, cette stratégie a été rapportée par Zhou et Wang et al. qui ont réussi à former des catalyseurs cationiques actifs en polymérisation de l'isoprène à partir de complexe bi-ligandé (schéma 11).¹⁷ Ainsi, un complexe bis-amidinate neutre d'erbium activé par les borates, $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ou $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, ne présente aucune activité en polymérisation d'isoprène. Cependant, en présence de l'activateur $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et du TIBA, il permet d'obtenir une stéréospécifique 3,4 (comme les complexes mono-amidinate de terres rares). L'utilisation du TMA permet d'obtenir une stéréosélectivité 1,4-*cis*, expliquée par la décooordination du ligand amidinate par le TMA formant ainsi une espèce cationique 1,4-*cis* stéréospécifiques.¹⁸ Dans le cas des complexes bis-amidinate de terres rares, il est donc probable que l'espèce active soit issue d'une décooordination d'au moins un ligand dans le cas des catalyseurs 3,4 stéréospécifiques et de la décooordination des deux ligands dans le cas des catalyseurs 1,4-*cis* stéréospécifiques (schéma 11).

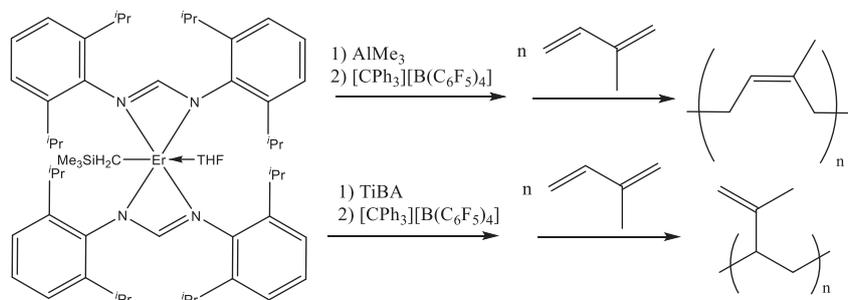


Schéma 11 : Différence de réactivité d'un complexe bis-amidinate d'erbium en polymérisation d'isoprène

A partir de ces résultats de la littérature, nous avons supposé que le complexe bis-phénoxy-imine **14b** (schéma 12) pourrait présenter une activité en polymérisation d'isoprène après son activation avec un mélange de TIBA ($\text{Al}/\text{Y} = 10$) et de $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{Y}/\text{B} = 1$). Mais malheureusement, nous n'avons pas observé, dans ces conditions, la formation du polyisoprène. Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique des ligands FI autour du métal qui empêche probablement l'approche du TIBA et le déplacement d'un ligand phénoxy-imine donnant ainsi à une espèce cationique mono-FI après activation avec le borate.

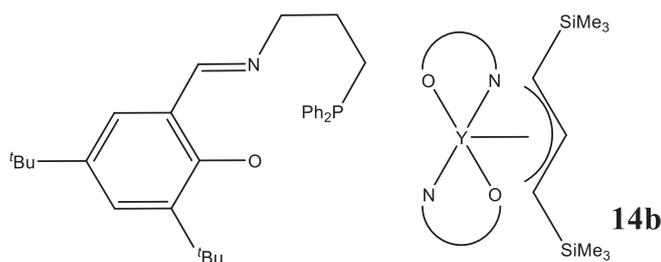


Schéma 12 : Structure du complexe **14b**

III Préparation d'un complexe amidinate cationique d'yttrium et son application en polymérisation de l'isoprène

Pour mettre en évidence l'effet de ligand que peut apporter la coordination de la phénoxy-imine sur le complexe d'yttrium en polymérisation de l'isoprène, nous avons synthétisé un nouveau complexe cationique d'yttrium portant un ligand amidinate (**18a**). Nous pourrions ainsi établir une relation structure/activité en comparant les propriétés catalytiques en polymérisation de diènes-1,3 des catalyseurs obtenus à partir d'un complexe dépourvu de ligand (**1-2a**) et de deux complexes portant des ligands différents (FI vs amidinate) (**3-4a** et **17a-18a**). Le choix du ligand amidinate est lié au fait que la mise en œuvre des complexes amidinate neutres en polymérisation de l'isoprène permet d'obtenir une stéréosélectivité 3,4 et non 1,4-*cis* comme dans le cas de **4a** (schéma 13).⁴ Par ailleurs, les catalyseurs amidinate d'yttrium ont montré de très fortes activités en polymérisation de l'éthylène. Néanmoins, aucun complexe amidinate cationique n'a été mis en œuvre en polymérisation d'oléfines.³⁴

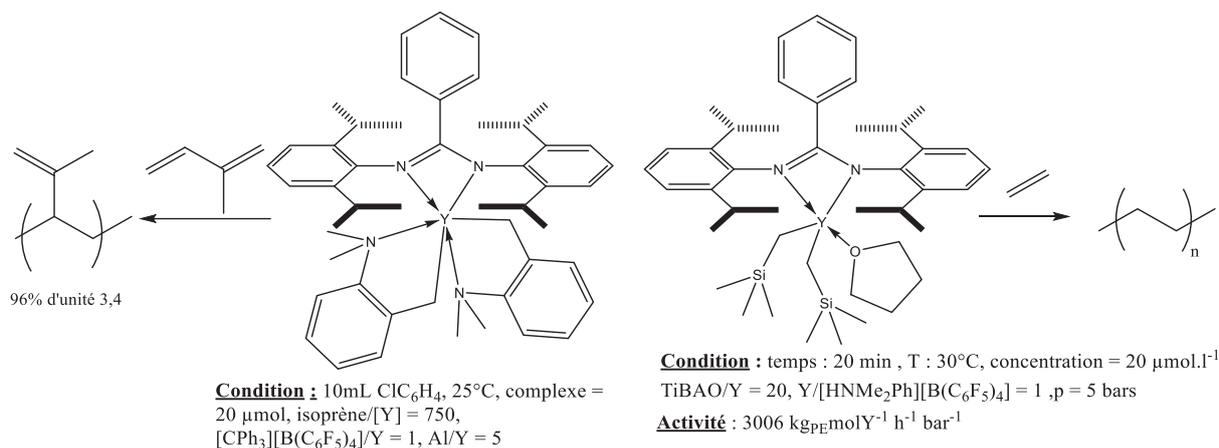


Schéma 13 : Exemples de réactivité de complexes amidinate d'yttrium en polymérisation d'isoprène et de l'éthylène.^{4 34}

1) Synthèses de nouveaux complexes cationiques amidinate d'yttrium **18a**

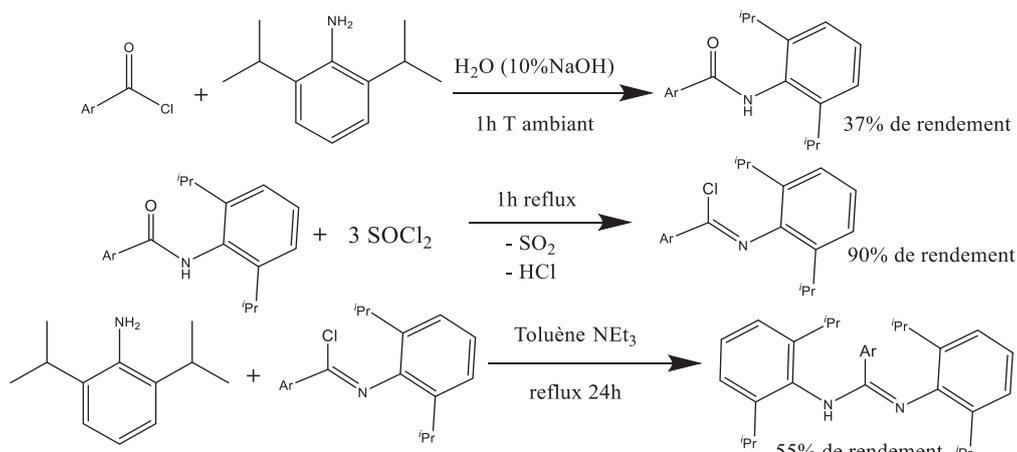


Schéma 14 : Voie de synthèse du ligand amidinate

La synthèse du ligand amidinate se fait en 3 étapes (schéma 14) selon une voie de synthèse décrite dans la littérature.¹⁹ Le ligand amidinate a été caractérisé par RMN ¹H.

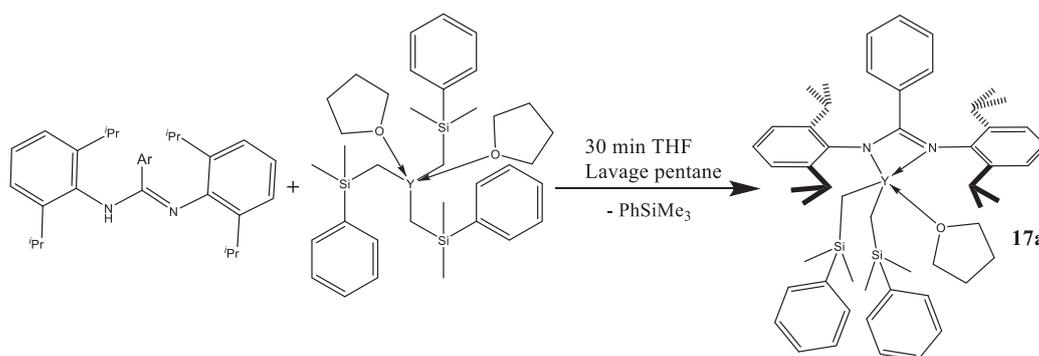


Schéma 15 : Voie de synthèse du complexe **17a**

Nous avons ensuite synthétisé un nouveau complexe amidinate neutre **17a** avec un rendement de 44% selon le protocole expérimental décrit par Hessen et al. (schéma 15).²⁰ Le complexe **17a** a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et 2D ¹H-⁸⁹Y (figure 10). En RMN ¹H à 0,06 ppm, on observe le couplage proton-yttrium ($J_{HY} = 3\text{Hz}$) caractéristique du groupement YCH_2 . L'intégration des protons à 3,6 ppm (4H) caractéristiques des protons CH du fragment isopropyl ($CHMe_2$) et des protons méthylène YCH_2SiMe_3 à 0,06 ppm montre qu'il y a un seul ligand amidinate coordonné à l'yttrium. La RMN ¹³C présente un signal sous forme de doublet à 36,1 ppm avec une constante de couplage carbone-yttrium de $J_{YC} = 40\text{Hz}$ caractéristiques du carbone méthylène lié à l'yttrium (YCH_2SiMe_3). La RMN 2D ¹H-⁸⁹Y confirme que seulement les protons du groupement $-CH_2SiMe_2Ph$ couplent avec l'yttrium. Une analyse élémentaire a aussi été effectuée pour caractériser ce nouveau complexe (tableau 8). Cette analyse est en accord avec la RMN ¹H, et la structure proposée et le spectre avec coordination d'une molécule de THF à l'yttrium.

Tableau 8 : Analyse élémentaire du composé **17a** (les ratio sont donnés en mole)

Composé	% C	% H	% N	% Y	C/Y	H/Y	N/Y
Théorique 17a	70,79	8,18	3,12	9,89	53,09	73,61	2,01
Analysé	69,71	8,16	3,17	9,73	53,14	74,64	2,07

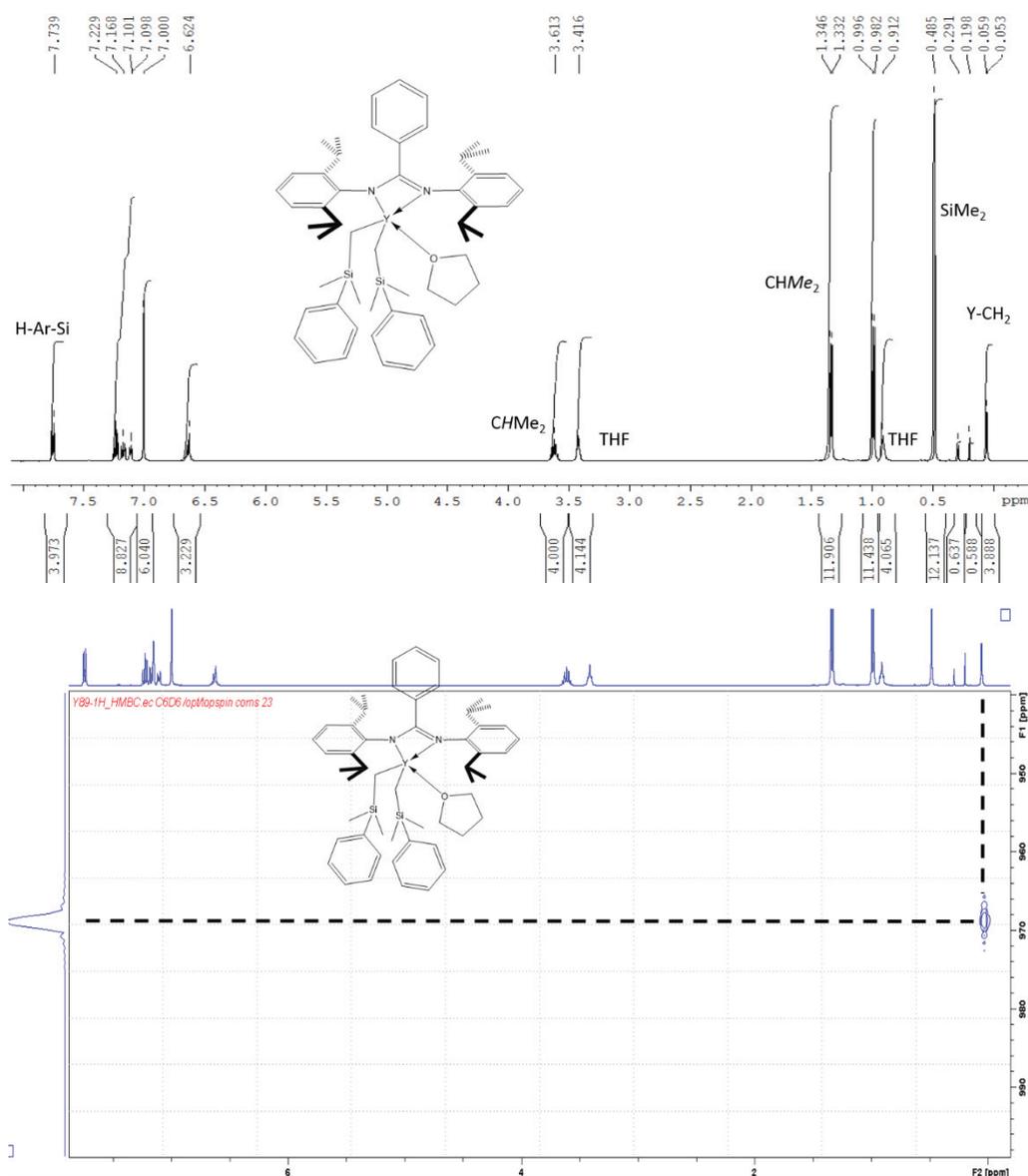


Figure 10 : RMN ^1H et 2D $^1\text{H} / ^{89}\text{Y}$ du complexe **17a** dans le C_6D_6 à 298K

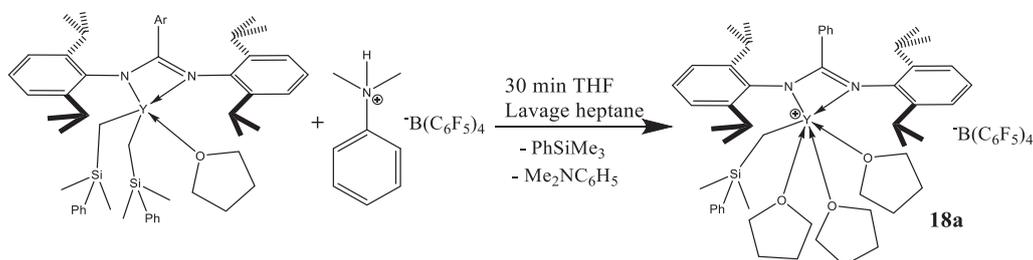


Schéma 16 : Voie de synthèse du complexe cationique **18a**

Le complexe **17a** a été converti en espèce cationique en suivant le même protocole utilisé pour la formation des cations **2a-c** et **4a** (Schéma 16). Le rendement de la réaction est de 55%. Le complexe a été analysé par RMN ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F et ^{89}Y (INEPT, INEPT couplé proton et 2D ^{89}Y - ^1H) (figure 11-12). Le spectre RMN ^1H nous montre la présence de quelques impuretés (le solvant de lavage, l'hexane) et le sous-produit de la réaction de protonolyse (PhSiMe_3). A 0,07 ppm, on observe

Chapitre IV : Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène

un doublet caractéristique des protons méthylènes en α du silicium avec une constante de couplage yttrium-proton de $J_{HY}^2 = 3\text{Hz}$. La valeur de l'intégrale du groupement silyl-méthyle (YCH_2) correspond à la moitié de la valeur des groupements $CHMe_2$, on a donc bien un seul groupement silyl-méthyle coordonné sur l'yttrium. La RMN ^1H nous permet de calculer une valeur de l'intégrale de 12 des protons à 3,6 ppm caractéristiques des protons en α de l'oxygène des ligands THF libres, correspondant à 3 molécules de THF coordonnées au métal. En RMN ^{13}C , on observe une constante de couplage carbone-yttrium un peu plus importante que pour le complexe neutre ($J_{YC} = 43\text{ Hz}$ versus 40 Hz pour **17a**).

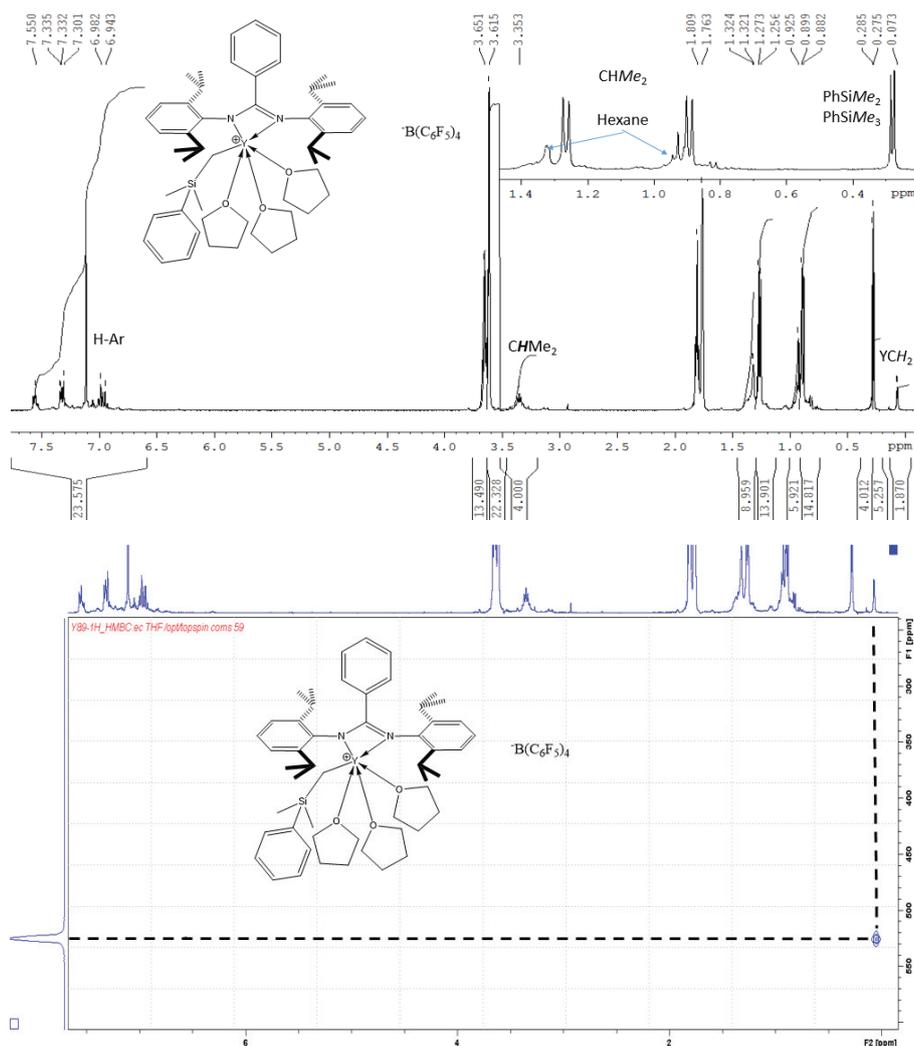


Figure 11 : RMN ^1H et 2D $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ du complexe **18a** dans le THF- d_8 à 298K

Le spectre INEPT couplé proton nous montre un triplet à 526,1 ppm (figure 12). La multiplicité est en accord avec la structure du complexe : seulement 2 protons venant du groupement $-CH_2SiMe_2Ph$ couplent avec l'yttrium. L'intensité plus faible du signal central est caractéristique de l'INEPT. Une analyse élémentaire a été aussi effectuée. Cette analyse confirme la structure du complexe cationique **18a** avec 3 THF coordonnés sur l'yttrium (Tableau 9).

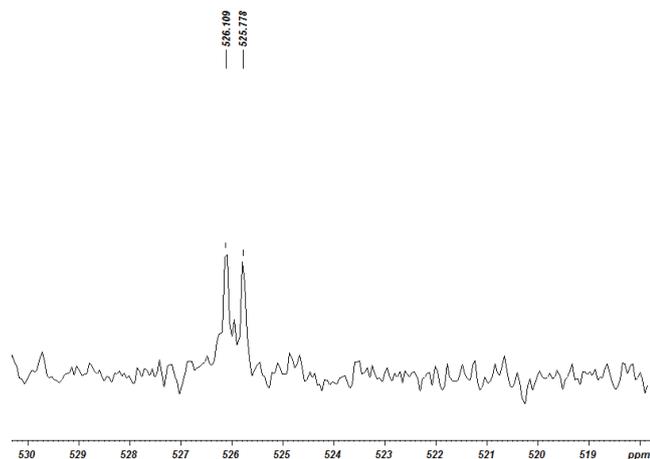


Figure 12 : INEPT couplet proton du complexe **18a** dans THF- d_8 à 298K

Ces deux nouveaux complexes (**17a** et **18a**), pourront être comparés aux complexes **1-4a** en polymérisation de l'isoprène et de l'éthylène. Cela nous permettra d'évaluer l'influence d'un ligand permanent sur le fonctionnement de l'espèce active.

Tableau 9 : Analyse élémentaire du composé **18a** (les ratio sont donnés en mole)

Composé	% C	% H	% N	% Y	C/Y	H/Y	N/Y
Théorique 18a	58,02	4,87	1,78	5,65	76,16	76,71	2
Analysé	57,39	4,88	1,79	5,67	75,07	76,6	2,01

2) Polymérisation de l'isoprène

Le complexe **18a** a été testé en polymérisation de l'isoprène (tableau 10). On observe une très grande différence de stéréospécificité entre les différents complexes **2a**, **4a**, et **18a** (figure 13). Comme déjà discuté, le système **4a**/TiBA est plus stéréospécifique 1,4-*cis* que le système **2a**/TiBA. Le complexe **18a** en présence de TiBA permet d'obtenir un haut taux d'unités 3,4 (91%) en accord avec la littérature. Ce résultat démontre bien que la modification du ligand anionique bidentate permet de modifier la stéréospécificité du catalyseur : passer d'un ligand phénoxy-imine à un ligand amidinate permet de modifier la microstructure du polymère en passant ainsi de 89% d'unités 1,4-*cis* (FI) à 91% d'unités 3,4 (amidinate).

Tableau 10 : Polymérisation de l'isoprène en présence des complexes **4a**, **18a** et **2a**^a

Complexe	Conversion	3,4/1,4- <i>cis</i> /1,4- <i>trans</i>	Mn (Đ)	Chaînes/Y
4a	89%	9/88/3	185 400 (1,03)	0,97
18a	89%	91/4/5	176 900 (1,07)	1,01
2a	92%	25/71/4	477 000 (1,57)	0,38

Conditions : ^a 40 mL toluène, 30 °C, complexe = 10 μmol, TiBA/Y = 10, isoprène/Y = 3000, t = 60 minutes ^c Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF ^d Déterminé par RMN ¹H et ¹³C.

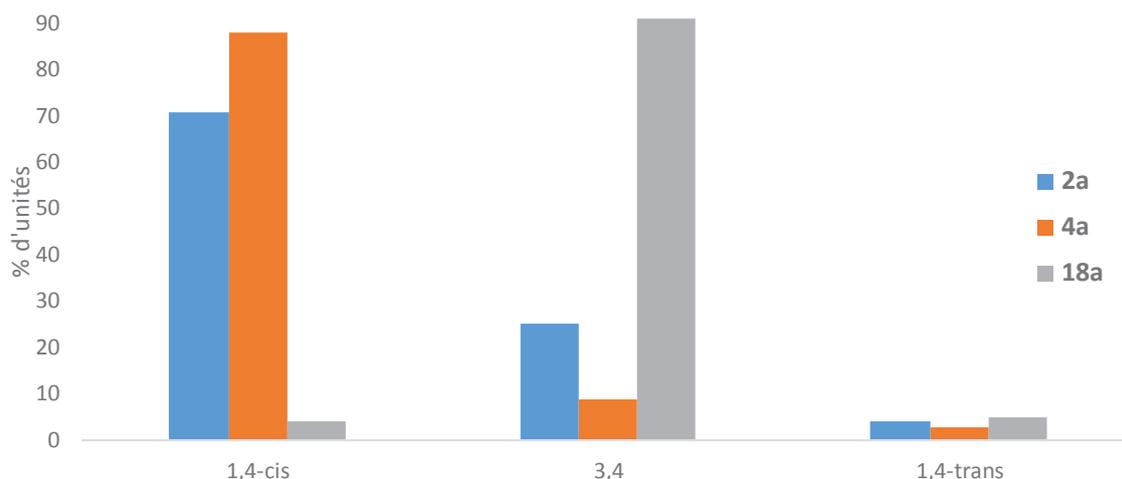


Figure 13 : Stéréospécificité des pré-catalyseurs **2a**, **4a** et **18a** en polymérisation de l'isoprène

L'utilisation de ce catalyseur **18a**/TiBA (Al/Y = 10) permet comme pour le catalyseur **4a**/TiBA (Al/Y = 10) d'avoir une efficacité de 100% à l'inverse du catalyseur **2a**/TiBA (Al/Y = 10). De plus, la dispersité est faible ($\mathcal{D} = 1,07$), ces deux observations montrent le caractère vivant de la polymérisation.

Le complexe neutre **17a** a été également utilisé en polymérisation d'isoprène en présence $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ et de TiBA (tableau 11) dans les mêmes conditions que les systèmes **1-3a**/ $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ /TiBA (Y/B/Al = 1/1/10). Le polymère formé possède la même microstructure que le complexe **18a**/TiBA. Ce résultat montre que, comme dans le cas des complexes **3a-4a**, la même espèce active est formée *in situ*. La dispersité est faible ($\mathcal{D} = 1,2$) et l'efficacité est légèrement supérieure à 100%. Ces deux caractéristiques laissent supposer le caractère vivant de la polymérisation. L'efficacité proche de 100% semble indiquer que dans le cas du complexe **17a**, chaque yttrium participe à la polymérisation de l'isoprène. Il est donc probable que contrairement au complexe neutre **3a**, l'activation entraîne uniquement la formation d'une seule espèce cationique et active en polymérisation.

Tableau 11 : Polymérisation de l'isoprène en présence des complexes **3a**, **1a** et **17a**^a

Complexe	Activateur	Conversion	3,4/1,4-cis/1,4-trans ^c	Mn (\mathcal{D}) ^b	Chaînes/Y
3a	$[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	82%	9/89/2	205 700 (1,09)	0,79
1a	$[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	90%	27/66/7	122 300 (1,86)	1,12
17a	$[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	84%	91/4/5	150 800 (1,19)	1,11

Conditions : ^a 40 mL toluène, 30 °C, complexe = 10 μmol Al/Y = 10 et B/Y = 1. Isoprène/Y = 3000, t = 60 minutes. ^b Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF ^c Déterminé par RMN ¹H et ¹³C.

L'utilisation de complexe neutre ou de son homologue cationique pour la polymérisation de l'isoprène n'entraîne pas de changement de la stéréospécificité du catalyseur (formation majoritaire d'unités 3,4 pour les complexes amidinate et formation d'unités 1,4-cis pour les complexes phénoxy-imine). L'espèce active est donc la même, quel que soit le complexe utilisé (sous forme neutre ou cationique). Cependant, l'efficacité d'un complexe neutre est souvent moindre.

IV Polymérisation de l'éthylène avec les catalyseurs amidinate et phénoxy-imine d'yttrium

1) Utilisation de complexes neutres (7c)

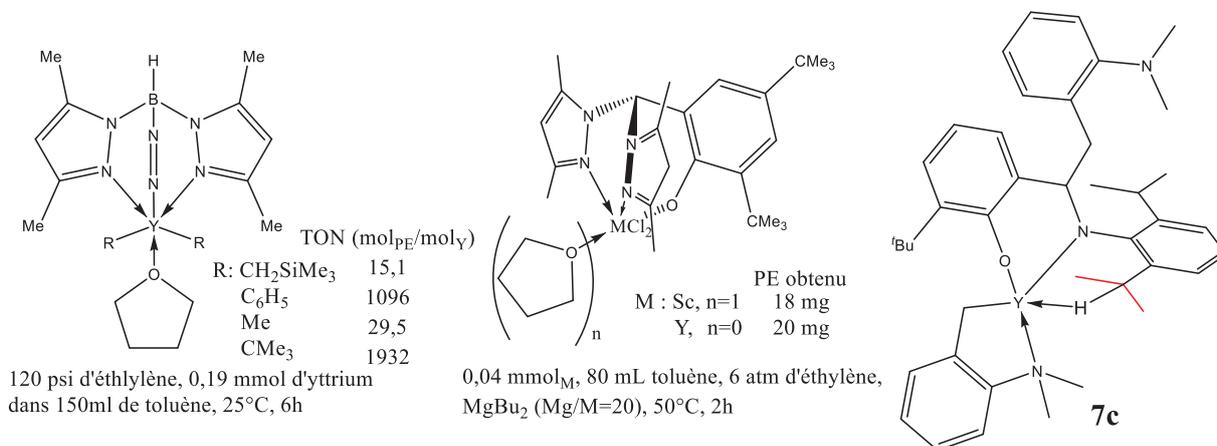


Schéma 17 : Exemple de complexes neutres de terres rares testés en polymérisation de l'éthylène

A l'inverse de la polymérisation de diène-1,3, il existe très peu de catalyseurs neutres de terres rares actifs en polymérisation de l'éthylène (schéma 17).^{21,22} Très souvent ces complexes neutres sont inactifs.^{23,24} Nous avons voulu tester le complexe phénoxy-amido **7c** en polymérisation de l'éthylène. Ce complexe en présence ou en l'absence de TiBA est inactif. De même, le complexe **3a** a aussi été testé sans activateur borate. Aucun polymère n'a été obtenu.

2) Utilisation des catalyseurs cationiques

a) Formation du complexe cationique *in situ*

Les complexes **3a** et **17a** ont été testés en polymérisation de l'éthylène (tableau 12) en présence de TiBA (Al/Y=50) et de [CPh₃][B(C₆F₅)₄]. Le protocole appliqué est le même que pour les complexes neutres homoleptiques (**1a-c**) : (1) ajout du complexe neutre dans une solution de toluène-TiBA (2) mise en pression du réacteur à 3 bars d'éthylène à 30°C (3) ajout de l'activateur borate dissous dans 4 ml de toluène (4) réacteur chauffé à 50°C sous pression de 5 bars d'éthylène.

Tableau 12 : Polymérisation de l'éthylène en présence des complexes **3a** **1a** **17a** et **8c**^a

Complexe	μmol de complexe	Al/Y	Masse produit	Activité Kg bar ⁻¹ h ⁻¹ mol ⁻¹	Đ	Mn (g/mol)
1a	3	50	-			
3a	3	50	-			
17a	3	50	0,73g	97,1	1,79 (1,08) ^c	13 000 (1 900)

Conditions : ^a 60 mL toluène, 50 °C, p = 5 bars t = 30 min, ajout de 4mL d'une solution contenant [CPh₃][B(C₆F₅)₄] (B/Y=1) sur la solution contenant TiBA et le complexe d'yttrium à 30°C sous pression d'éthylène ^b Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique ^c distribution bimodale

Chapitre IV : Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène

Les deux systèmes **3a**/TiBA/[CPh₃][B(C₆F₅)₄] (Y/B/Al = 1/1/50) et **1a**/TiBA/[CPh₃][B(C₆F₅)₄] (Y/B/Al = 1/1/50) ne présentent aucune activité en polymérisation de l'éthylène. Ce résultat montre que l'utilisation d'un complexe mono-phénoxy-imine neutre d'yttrium ne permet pas de former une espèce active en polymérisation de l'éthylène. Cependant, la présence du ligand amidinate dans le complexe neutre **17a** donne, en présence de TiBA (Al/Y=50) et [CPh₃][B(C₆F₅)₄], une espèce active en polymérisation de l'éthylène.

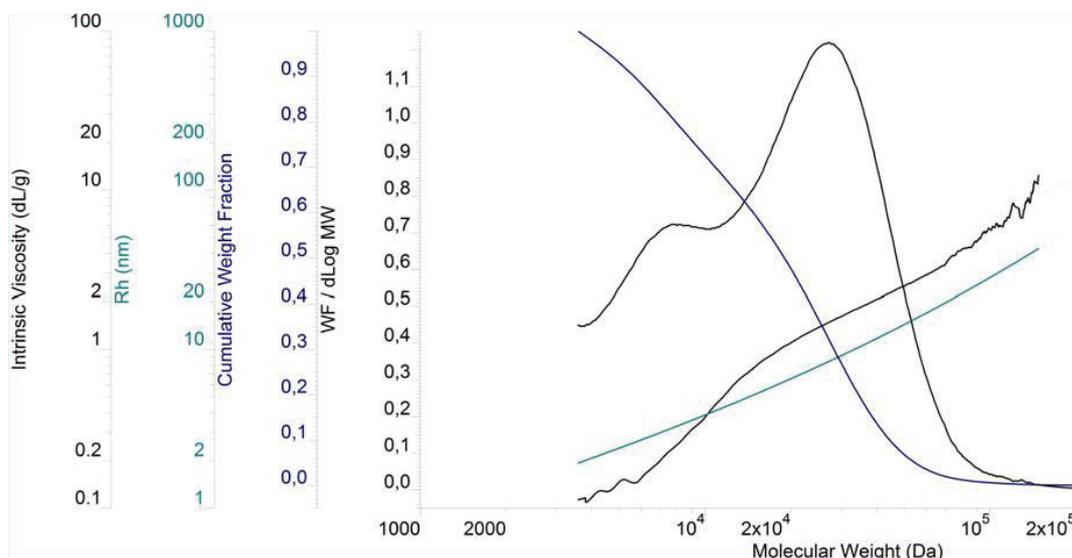
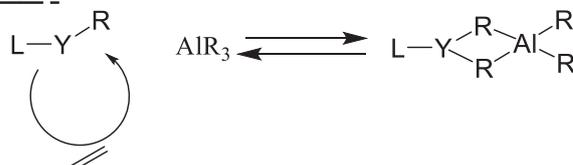


Figure 14 : SEC haute température du polyéthylène obtenu à partir du complexe **17a**

La distribution des masses molaires est bimodale avec une population de polymères de faibles masses molaires et une population de hautes masses molaires. Nous pensons que cette bimodalité est due à un transfert de chaîne avec l'alkylaluminium comme dans le cas des complexes cationiques **2a-c** (schéma 18). La précipitation des chaînes de PE (fraction de faible masse molaire) liées à l'aluminium implique une perte de contrôle, car il n'y a plus d'agent de transfert. On forme alors une seconde fraction de plus haute masse molaire.

Avant précipitation :



Précipitation de AlR_3 = faible masse molaire

Après précipitation :

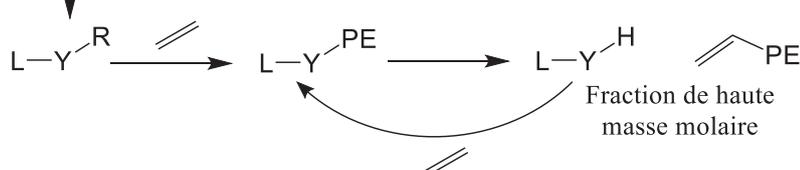


Schéma 18 : Mécanisme de formation des hautes et faibles masses molaires de PE

b) Utilisation des complexes cationiques

Les complexes cationiques **4a** et **18a** ont été ensuite testés en polymérisation de l'éthylène (tableau 13). Le même protocole expérimental que celui du chapitre 2 a été appliqué (tableau 13) : (1) le complexe cationique est mis en suspension dans une solution toluène TiBA (2) le réacteur est mis sous pression d'éthylène (5 bars) à 50°C. Ces deux complexes cationiques (**4a** et **18a**) en présence de TiBA sont actifs en polymérisation d'éthylène alors que les complexes neutres correspondants ne présentent aucune activité en présence de TiBA et $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$. Ce résultat démontre une fois de plus, l'avantage d'isoler les complexes cationiques pour leur utilisation en catalyse de polymérisation. Ainsi par cette démarche, nous avons pu développer le premier complexe cationique mono-phénoxy imine d'yttrium **4a** actif en polymérisation d'éthylène en présence du TiBA.

Tableau 13 : Polymérisation de l'éthylène en présence des complexes **18a**, **2a** et **4a**^a

Complexe	Masse produite	Activité Kg bar ⁻¹ h ⁻¹ molY ⁻¹	Đ	Mn (g/mol) ^b
2a	0,50 g	13,3	10,8 ^c	5 000 (25 000 & 2 700)
4a	2,3g	61,3	11,7 (3,5 & 1,4) ^c	7 600 (46 000 & 4 000)
18a	1,43g	38	10,7 (2,8 & 1,6) ^c	5 800 (63 300 & 3 700)

Conditions : ^a 60 mL toluène, 50 °C, complexe = 15 µmol, Al/Y = 10 p = 5 bars t = 30 min. ^b Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique ^c distribution bimodale

Les polymères obtenus présentent de nouveau une distribution bimodale des masses molaires (figure 15). Nous attribuons de nouveau la formation des faibles masses molaires à la précipitation des chaînes de PE. La présence d'un ligand permanent (phénoxy-imine ou amidinate) permet de former des espèces plus actives. Il est donc probable que l'ajout d'un ligand permanent puisse stabiliser l'espèce active.

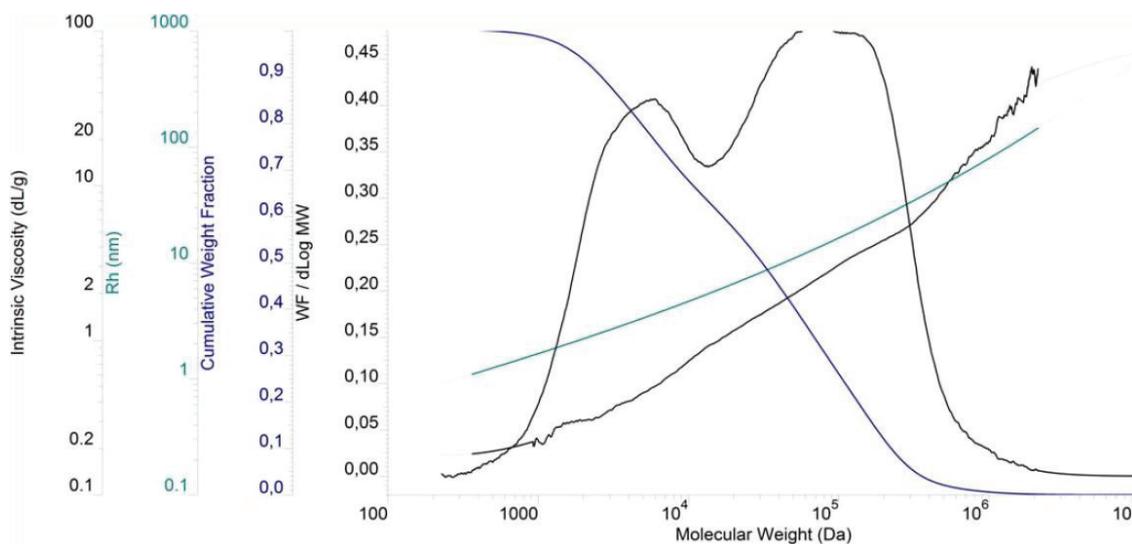


Figure 15 : SEC du polyéthylène obtenu avec le catalyseur **4a**/TiBA (Al/Y=10)]

4a est un rare exemple de catalyseur de terre rare à la fois actif en polymérisation de l'éthylène et de diènes conjugués.

Remarque : Bridgestone a breveté un catalyseur mono-FI bis-amidure de néodyme activé par MAO²⁵⁻

c) Variation du ratio aluminium/yttrium et du type d'alkylaluminium

Nous avons fait varier le ratio Al/Y pour le complexe **18a** et ainsi observer une variation des populations des polyéthylènes de faibles et de hautes masses molaires (tableau 14). Les masses molaires diminuent lorsque le ratio Al/Y augmente. Ces résultats sont en accord avec le modèle proposé (schéma 18). En effet, plus la concentration en alkylaluminium augmente dans le milieu, plus l'on va favoriser l'échange de chaînes par rapport à l'insertion du monomère.

Tableau 14 : Polymérisation de l'éthylène en présence des complexes **18a** avec différents ratios Al/Y^a

Complexe	μmol de complexe	Al/Y	Masse produit	Activité Kg bar ⁻¹ h ⁻¹ molY ⁻¹	Đ	Mn (g/mol)
18a	15	10	1,43g	38	10,7 (2,8 & 1,6)	5 800 (63 300 & 3 700)
18a	15	20	1,74g	46,4	5,9 (6,9 & 1,1)	3 900 (25 200 & 2 600)
18a	15	40	0,73g	19,5	12,0 (2,8 & 1,6)	2 200 (16 800 & 700)
18a	5	50	1,08g	144	4,1 (1,01)	25 100 (3 000)

Conditions : ^a 60 mL toluène, 50 °C, p = 5 bars t = 30 min. ^b Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique ^c distribution bimodale

Un autre alkylaluminium, le TiBAO (^tBu₂AlOAl^tBu₂) a été aussi envisagé afin d'une part de se rapprocher des conditions de polymérisation utilisées par Hessen et al. et d'autre part, de comparer les performances catalytiques de nos catalyseurs à ceux du complexe amidinate d'yttrium décrit par le même groupe qui montrent des activités remarquables (3000 kg_{PE}mol_Y⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹). Malheureusement, les tests avec différents complexes (**3-4a** et **17-18a**) n'ont pas permis la formation de polyéthylène. Cela est peut-être dû à la différence de structure du TiBAO utilisé par Hessen et al..²⁸ En effet, ces auteurs ont obtenu le TiBAO par une réaction d'hydrolyse contrôlée du TiBA selon un procédé similaire à la synthèse du MAO alors que dans notre cas nous avons utilisé le TiBAO commercial.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu montrer que le précatalyseur **4a** présente une bonne activité en polymérisation de l'éthylène et de diènes-1,3 en présence de TiBA. Ce qui constitue le premier exemple de complexe mono-phénoxy-imine cationique d'yttrium décrit dans la littérature actif pour la polymérisation des diènes-1,3 et de l'éthylène. Nous avons aussi démontré une nouvelle fois l'avantage d'isoler les complexes cationiques d'yttrium. Le complexe **3a** en présence de TiBA et de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ne permet pas de former une espèce active en polymérisation de l'éthylène et il donne une activité plus faible en polymérisation de l'isoprène comparé au complexe cationique **4a**. En effet, l'utilisation d'un complexe neutre augmente le nombre de possibilités de réactions secondaires entre l'alkylaluminium, l'activateur et le complexe d'yttrium. Par exemple, nous avons ainsi montré que la mise en contact du TiBA et $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ne permet pas d'activer le complexe **3a** pour former une espèce active en polymérisation de l'isoprène.

Une étude approfondie de l'impact du type d'alkylaluminium utilisé en combinaison avec **4a** nous a permis de connaître son rôle lors de la polymérisation de l'isoprène. Ce cocatalyseur permet de décoordonner le THF, libérant ainsi un site de coordination pour le monomère. Nous avons ensuite démontré que l'alkylaluminium doit d'alkyler le complexe cationique. En effet, nous n'observons pas de distributions isotopiques caractéristiques de la présence d'un groupement $-\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ en bout de chaîne du polyisoprène par analyse MALDI-TOF quel que soit l'alkylaluminium utilisé. Pour finir, nous avons démontré l'échange de chaîne entre le TiBA et le complexe d'yttrium. Plus le rapport Al/Y est élevé, plus le nombre de chaînes par yttrium augmente. Cependant, le TiBA est faiblement efficace pour le transfert de chaîne (10%) à l'inverse de $\text{HAL}(\text{iBu})_2$ (50%). Pour finir, grâce à l'étude cinétique, nous pouvons affirmer que la polymérisation est vivante avec le catalyseur **4a**/TiBA (Al/Y=10) et que l'ordre de la réaction est de un. La température influe sur l'amorçage de la réaction et sur la cinétique de la réaction.

Deux nouveaux complexes amidinate d'yttrium (**17-18a**) ont été synthétisés et isolés. Nous avons pu comparer différents complexes (**1-4a** et **17-18a**) en polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène. Un effet de ligand est observé en polymérisation de l'isoprène. Les précatalyseurs **1-2a** sont peu stéréospécifiques tandis que les précatalyseurs **3-4a** permettent d'obtenir un haut taux d'unités 1,4-*cis* et les précatalyseurs **17-18a** permettent d'obtenir une stéréospécificité 3,4.

En polymérisation de l'éthylène, on observe que le complexe neutre **17a**, en présence de TiBA et de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ permet de former une espèce active à l'inverse des autres complexes neutres (**1a-c** et **3a**). Les complexes cationiques possédant un ligand permanent (**4a** et **18a**) ont une activité plus importante que le complexe homoleptique cationique **2a**. Pour l'ensemble des catalyseurs, une distribution bimodale a été observée. Elle a été attribuée à du transfert de chaîne à l'aluminium.

Partie expérimentale

d) Procédure générale

Toutes les synthèses de complexes organométalliques ont été réalisées sous atmosphère inerte en utilisant des tubes de Schlenk en une boîte à gants. Les solvants THF et le THF- d_8 ont été purifiés par distillation sur du sodium/benzophénone puis dégazés avant utilisation. L'hexane, le pentane et le toluène (et le C_6D_6) ont été purifiés par distillation sur NaK puis dégazés. $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$, $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ a été utilisé sans purification. N,N-*o*-diméthyl-*o*-toluidine, N-(2,6-diisopropylphényl)benzamide, chlorure de thionyle et TiBAO (10 wt %) (Aldrich) ont été utilisés sans autre purification. L'isoprène (Aldrich) est séché sur CaH_2 pendant 48 heures puis distillé avant d'être utilisé.

Synthèse du ligand amidinate

Synthèse du synthon N-(2,6-diisopropylphényl)benzamide

30 ml (0,15 mol) de 2,6-diisopropylaniline sont ajoutées dans une solution basique (24 g de NaOH dissous dans 240 ml d'eau distillée). Le chlorure de benzoyle (20ml, 0,16 mol) est ensuite ajouté. On laisse réagir une heure à température ambiante sous agitation. Le précipité formé est récupéré par filtration. Le solide est lavé 3 fois à l'eau distillée puis une fois à l'éthanol. On obtient 11,51 g de produit, soit un rendement de 37%.

RMN 1H (300 MHz, C_6D_6 , 298K) : 7,95 ppm (m, 2H, Ar-H), 7,6-7,24 ppm (br, 6H, Ar-H), 3,17 ppm (m, 2H, $CHMe_2$), 1,25 ppm (d, $J = 6$ Hz, 12H, $CHMe_2$)

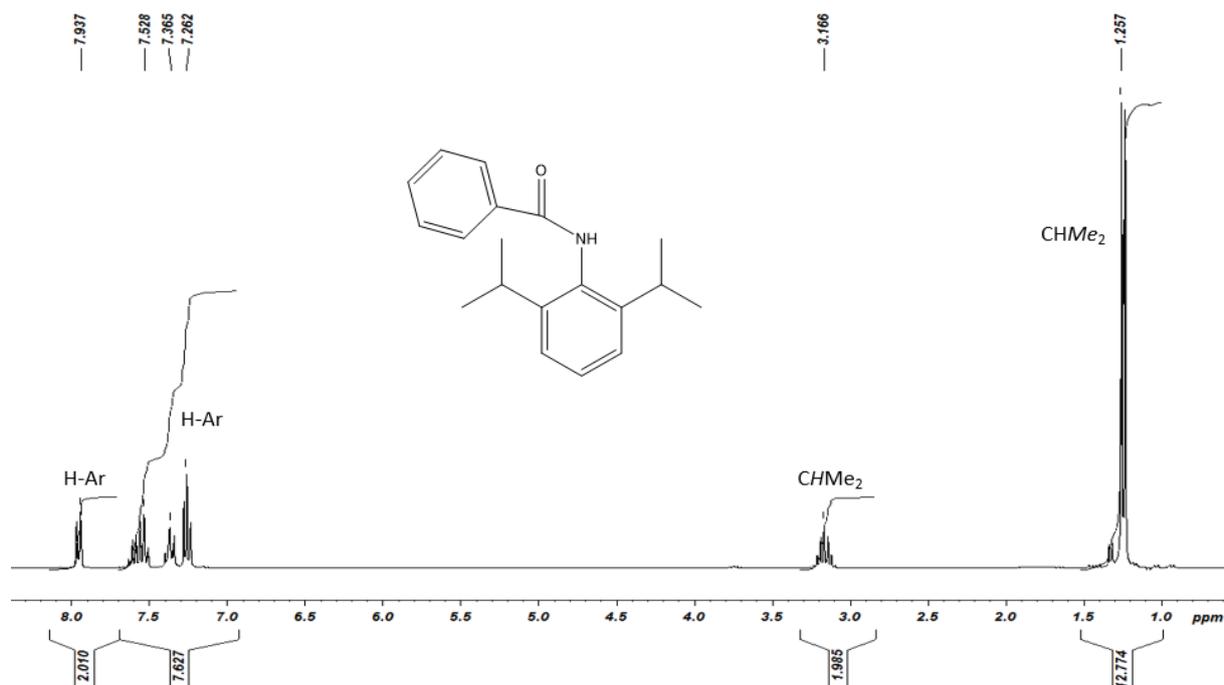


Figure 16 : spectre RMN 1H du synthon N-(2,6-diisopropylphényl)benzamide dans le C_6D_6

Synthèse du synthon du chlorure de N-(2,6-diisopropylphényl)benzimidoyl

Sous atmosphère inerte, 8,6 ml (0,12 mol) de chlorure de thionyle sont ajoutés sur le solide 11,51 g (0,04 mol) de N-(2,6-diisopropylphényl)benzamide. On laisse réagir une heure à reflux. Le produit est distillé sous haut vide 10^{-5} mbar à 180°C . On obtient 10,2 g du produit soit un rendement de 90%.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298K) : 8,25 ppm (m, 2H, Ar-H), 7,54 ppm (m, 3H, Ar-H), 7,22 ppm (br, 3H, Ar-H), 2,85 ppm (sept, $J = 7\text{Hz}$, 2H, CHMe_2), 1,26 ppm (d, $J = 7\text{Hz}$, 6H), 1,20 ppm (d, $J = 7\text{Hz}$, 6H).

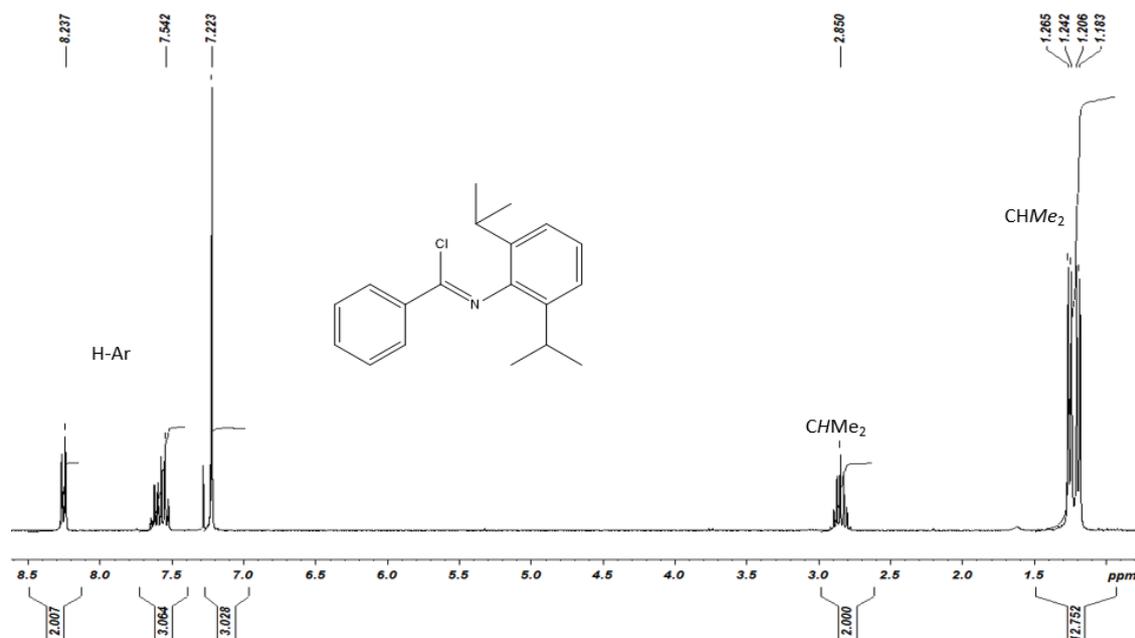


Figure 17 : spectre RMN ^1H du synthon chlorure de N-(2,6-diisopropylphényl)benzimidoyl dans le C_6D_6

Synthèse du synthon N,N'-bis(2,6-diisopropylphényl)benzimidamide

Sous atmosphère inerte, 1,5 g (5 mmol) de N-(2,6-diisopropylphényl)benzimidoyl chloride sont mélangés avec 0,885 g (5 mmol) de 2,6-diisopropylaniline dans 10 ml de toluène. On laisse agiter la solution à reflux une journée. La phase organique est lavée avec de l'eau distillée (2 X 10 ml). La solution organique est ensuite séchée sur MgSO_4 puis filtrée. Pour finir, le solvant est évaporé sous haut vide 10^{-5} mbar. 1,227 g de solide sont récupérés soit un rendement de 55%.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298K) : 7,44-6,91 ppm (br, 11H), 5,74 ppm (s, 1H, NH), 3,18 ppm (sept, $J = 7\text{Hz}$, 2H, CHMe_2), 3,09 ppm (sept, $J = 7\text{Hz}$, 2H, CHMe_2), 1,29 ppm (d, $J = 7\text{Hz}$, 6H), 1,17 ppm (d, $J = 7\text{Hz}$, 6H), 0,92 ppm (d, $J = 7\text{Hz}$, 6H), 0,81 ppm (d, $J = 7\text{Hz}$, 6H).

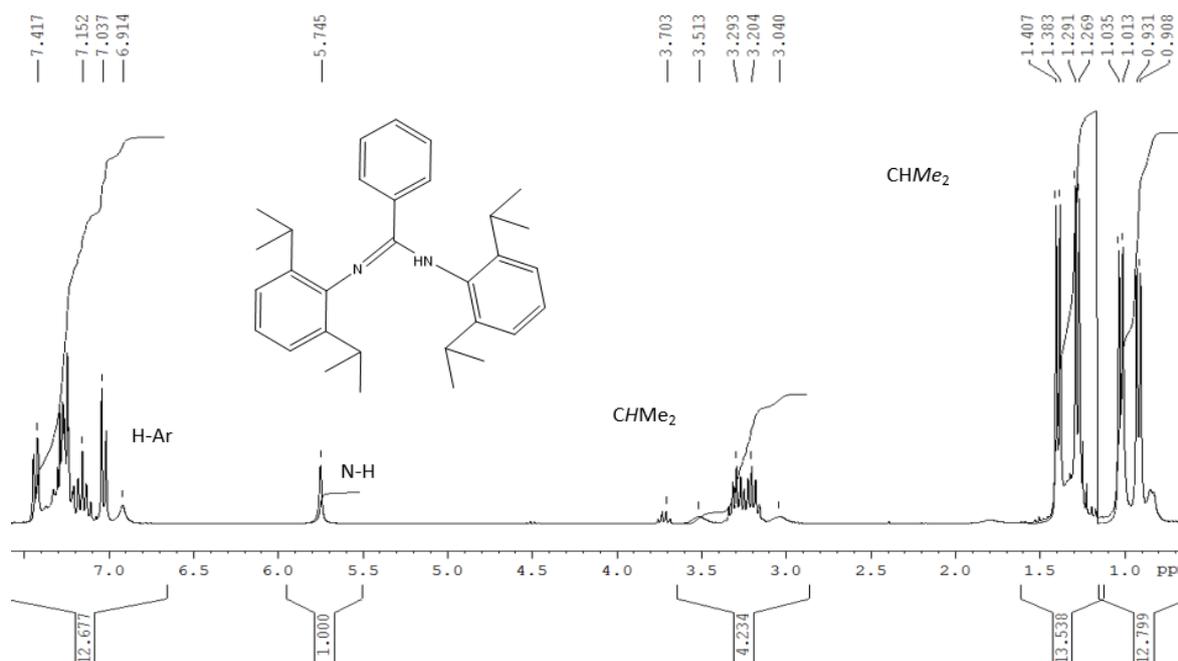


Figure 18 : spectre RMN ^1H du synthon N,N'-bis(2,6-diisopropylphényl)benzimidamide dans le C_6D_6

Synthèse de 17a

Une solution de $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$ (0,4g, 0,59mmol) dans 30 ml d'hexane a été ajoutée sur le réactif N,N'-bis(2,6-diisopropylphényl)benzimidamide (0,26g, 0,59 mmol) à température ambiante. La solution est agitée pendant trois heures, puis le volume de la solution est réduit jusqu'à 10 ml. La solution est refroidie à -30°C pendant une nuit formant ainsi des cristaux blancs du produit (0,254 g, 0,28 mmol, 48% de rendement).

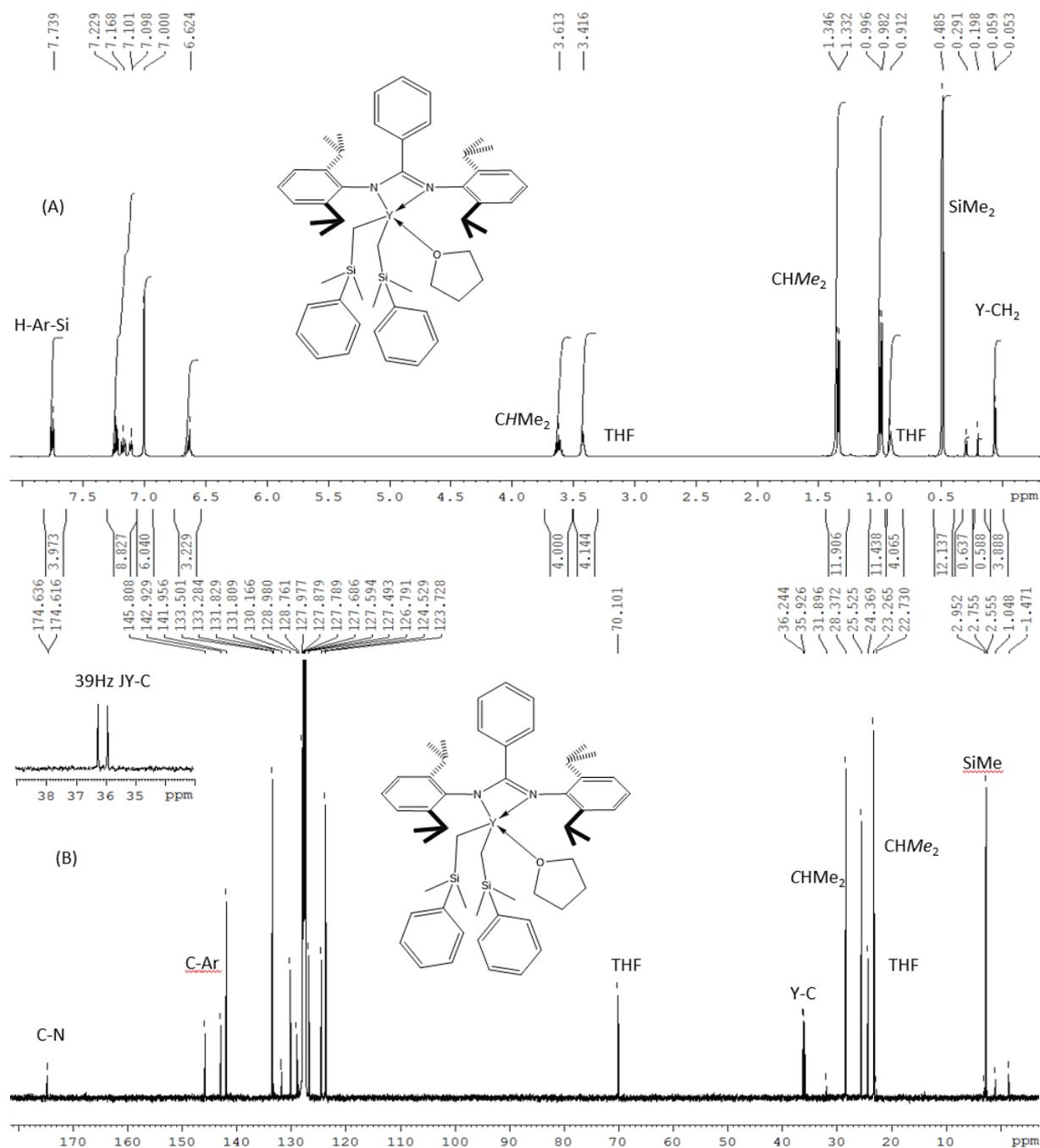
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298K): 7,74 ppm (m, 4H, *H*-Ar Si), 7,25-7,09 (br, 8H, *H*-Ar), 7,00 ppm (s, 6H, *H*-Ar), 6,62 ppm (m, 3H, *H*-Ar), 3,61 ppm (sept, $J = 7$ Hz, 4H, CHMe_2), 3,42 ppm (m, 4H, THF), 1,34 ppm (d, $J = 7$ Hz, 12H, CHMe_2), 0,99 ppm (d, $J = 7$ Hz, 12H, CHMe_2), 0,91 ppm (m, 4H, THF), 0,49 ppm (s, 12H, SiMe_2), 0,06 ppm (d, $J_{\text{HY}} = 3$ Hz, YCH_2)

^{13}C RMN (75,4 MHz, C_6D_6 , 298K): 174,6 ppm (d, $J_{\text{CY}} = 3$ Hz, $\text{C}=\text{N}$), 145,8 ppm (C Ar), 142,9 ppm (C Ar), 141,9 ppm (C Ar), 142,0 ppm (C Ar), 133,5 ppm (C Ar), 131,8 (C Ar), 130,2 ppm (C Ar), 129,0 ppm (C Ar), 128,0 ppm (C Ar), 127,8 ppm (C Ar), 127,6 ppm (C Ar), 126,8 ppm (C Ar), 124,5 ppm (C Ar), 123,7 ppm (C Ar), 70,1 ppm (THF), 36,1 ppm (d, $J_{\text{YC}} = 40$ Hz, YCH_2), 28,4 ppm (CHMe_2), 25,5 ppm (CHMe_2), 24,4 ppm (CHMe_2), 23,2 ppm (THF), 2,8 ppm (SiMe_2)

^{89}Y RMN (19,6 MHz, C_6D_6 , 298K) : 968,9 ppm

Composé	% C	% H	% N	% Y	C/Y	H/Y	N/Y
Théorique 17a	70,79	8,18	3,12	9,89	53,09	73,61	2,01
Analysé	69,71	8,16	3,17	9,73	53,14	74,64	2,07

Chapitre IV : Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène



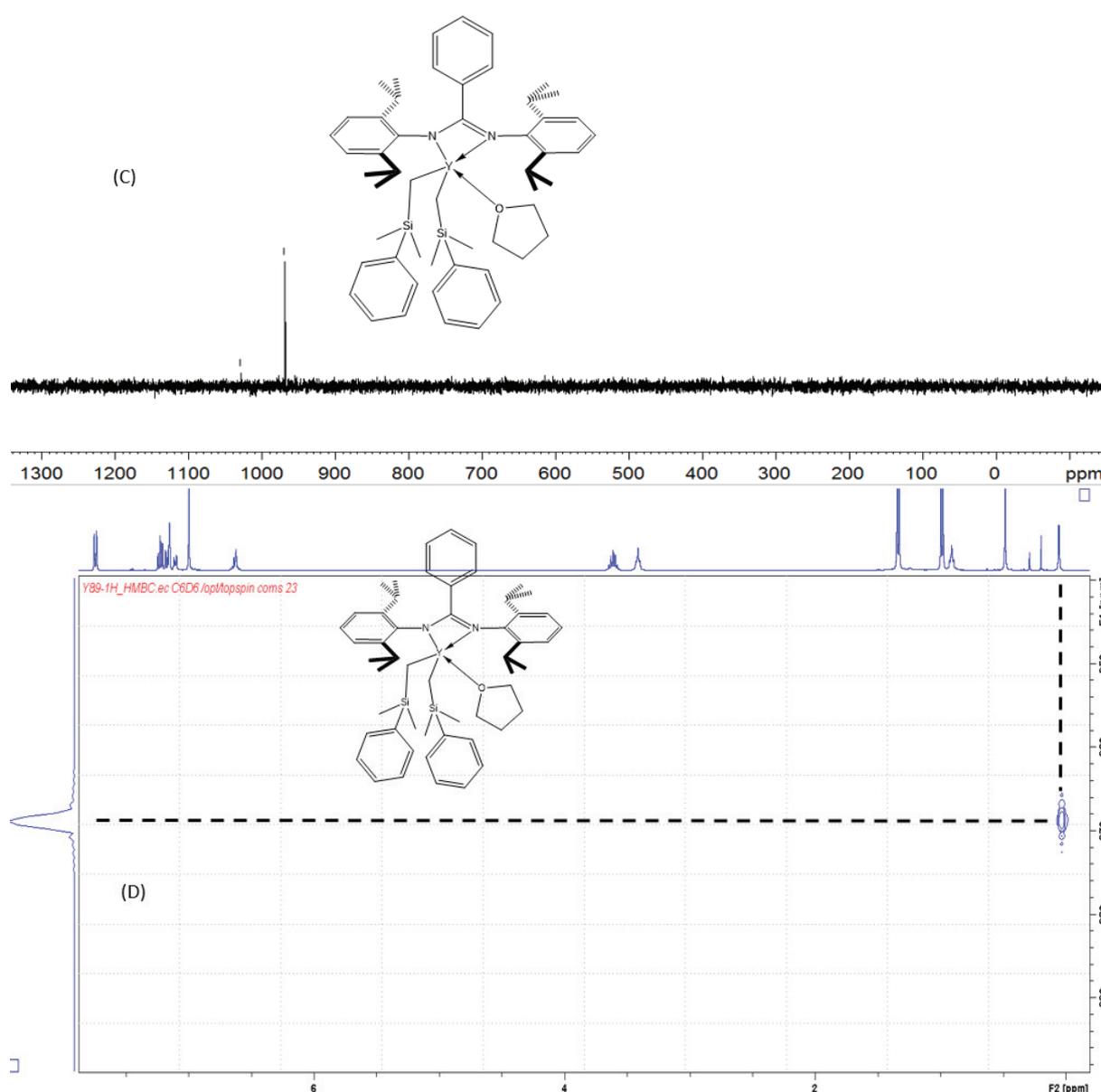


Figure 19 : Spectre RMN ^1H (A), ^{13}C (B), ^{89}Y INEPT (C) & HMBC $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ (D) de **17a** dans le C_6D_6 (298K)

Synthèse du complexe **18a**

Une solution $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (178 mg 0,22 mmol) dans 4 ml de THF a été ajoutée sur une solution de 4 ml de THF contenant **17a** (200 mg 0,22 mmol). Le mélange est agité pendant 30 minutes à température ambiante. Une partie du THF est ensuite évaporé ($\frac{3}{4}$ du volume) et 10 ml de pentane sont ajoutés. La suspension est refroidie pendant 1h à -30°C et deux phases apparaissent, la phase supérieure est retirée et 10 ml de pentane sont de nouveau ajoutés. La solution est refroidie une heure à -30°C , le solvant est retiré. L'huile/solide est séchée sous haut vide à 10^{-5} mbar. On obtient un solide jaune **18a** (200 mg, 0,12 mmol, 56% rendement).

^1H NMR (400 MHz, THF-d_8 , 298K): 7,60 ppm (m, 3H, *H*-Ar), 7,32 (m, 4H, *H*-Ar), 7,11 ppm (s, 6H, *H*-Ar), 6,97 ppm (m, 3H, *H*-Ar), 3,65 ppm (m, 12 H, THF coordinated), 3,35 ppm (sept, $J = 7$ Hz, 4H, CHMe_2), 1,80 ppm (m, THF coordinated), 1,26 ppm (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, CHMe_2), 0,89 ppm (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, CHMe_2), 0,28 ppm (s, 6H, SiMe_2), 0,07 ppm (d, $J_{\text{HY}} = 3$ Hz, 2H, Y- CH_2)

Chapitre IV : Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène

1,32 – 0,93 ppm (pentane trace); 0,28 ppm (PhSiMe₃ trace);

¹³C RMN (75,4 MHz, THF-d₈, 298K) : 177,7 ppm (C=N), 149,5 ppm (C₆F₅), 147,1 ppm (C₆F₅), 144,6 ppm (N-C Ar), 142,5 ppm (N-C Ar), 141,6 ppm (C Ar & C₆F₅), 139,3 ppm (C₆F₅), 137,4 ppm (C₆F₅), 135,1 ppm (C₆F₅), 133,1 ppm (C Ar), 133,0 (C Ar), 128,1 ppm (C Ar), 127,4 ppm (C Ar), 126,8 ppm (C Ar), 125,3 ppm (C Ar), 124,2 ppm (C Ar), 38,3 ppm (d, J_{YC} = 43 Hz, YCH₂), 28,2 ppm (CHMe₂), 25,4 ppm (CHMe₂), 22,9 ppm (CHMe₂), 1,9 ppm (SiMe₂)

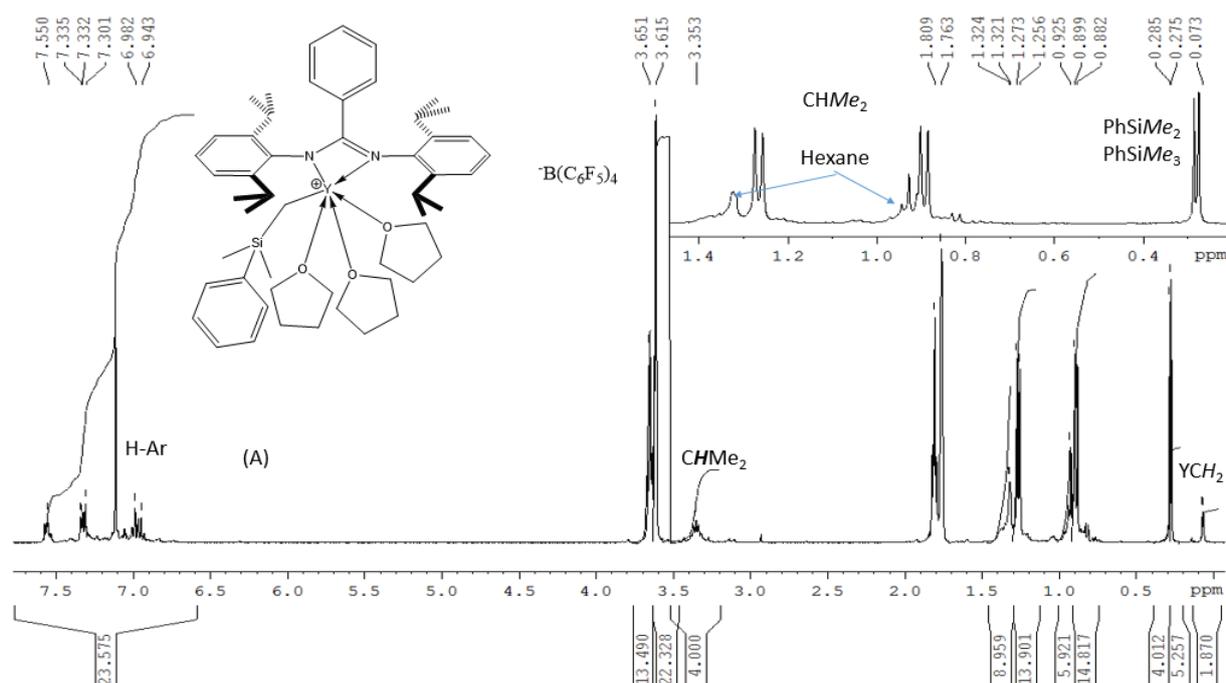
31,5 – 22,5 – 13,4 ppm (pentane trace); 7,40 – 7,22 – 7,05 – -2,1 ppm (PhSiMe₃ trace)

¹⁹F RMN (THF-d₈, 298K) : -132,7 ppm (br, 2F), -165,0 ppm (t, J = 20 Hz, 1F), -168,5 ppm (t, J = 18 Hz, 2F)

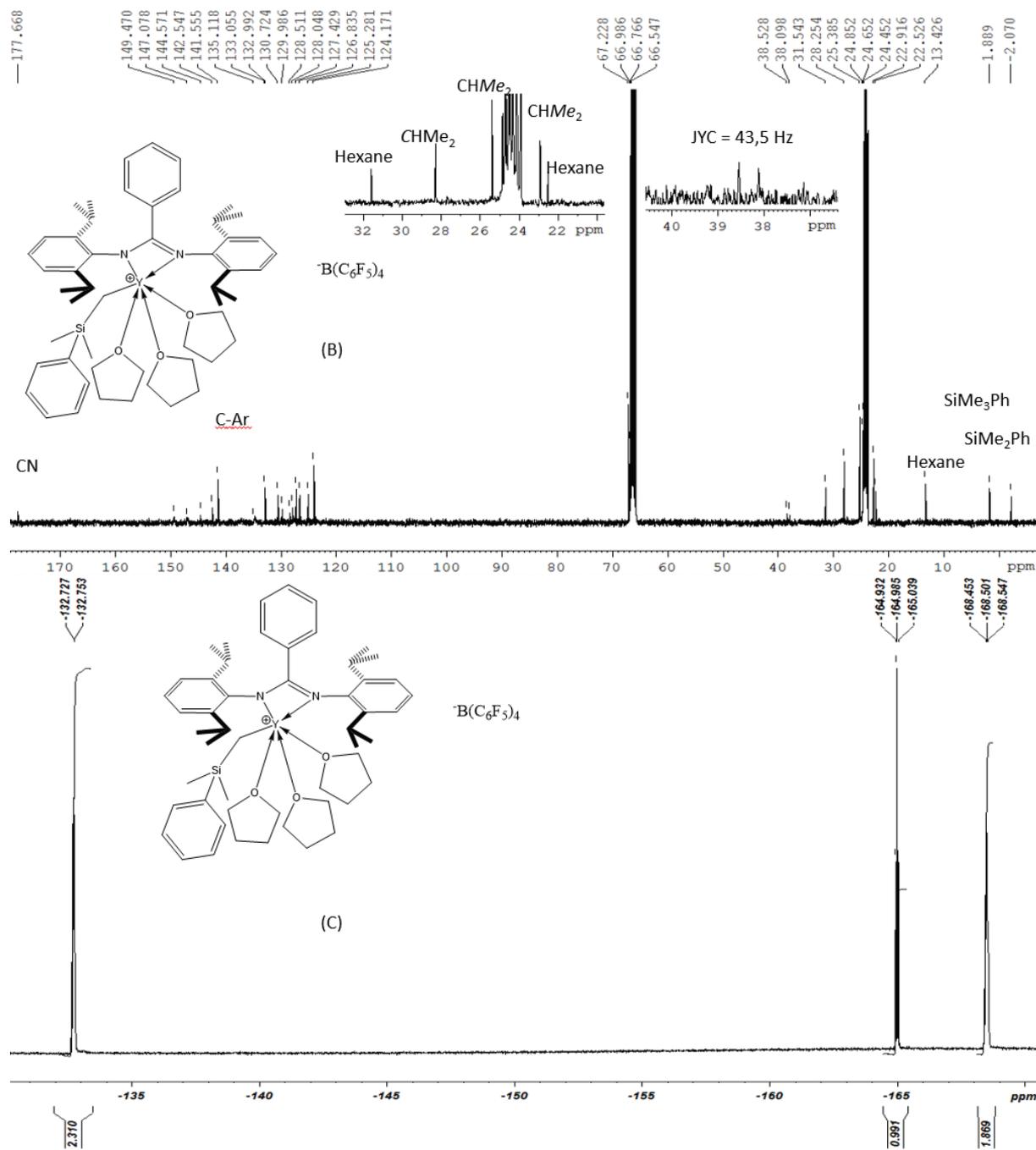
¹¹B RMN (THF-d₈, 298K) : -16,6 ppm

⁸⁹Y RMN (19,6 MHz THF-d₈, 298K) : 525,9 ppm

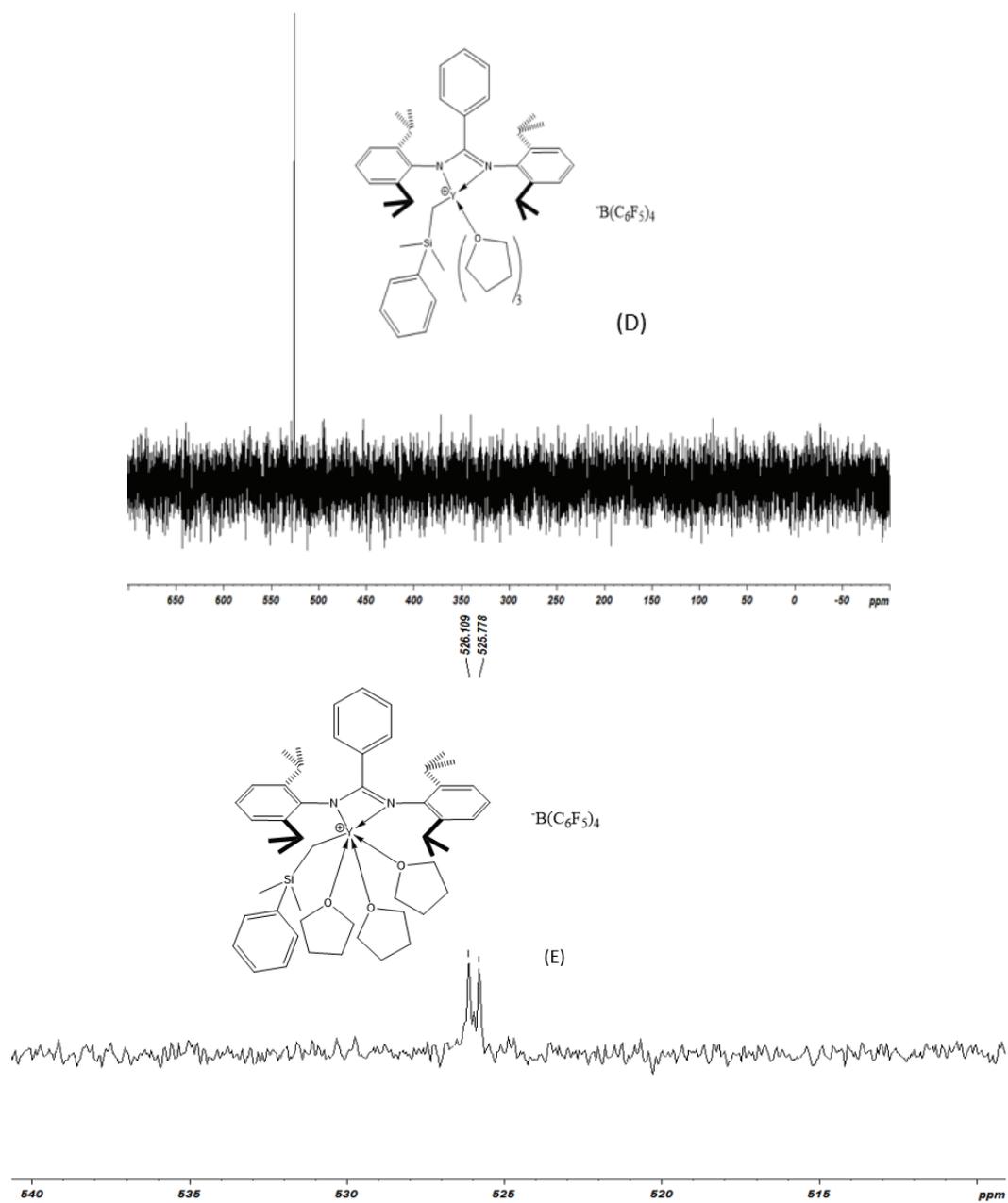
Composé	% C	% H	% N	% Y	C/Y	H/Y	N/Y
Théorique 18a	58,02	4,87	1,78	5,65	76,16	76,71	2
Analysé	57,39	4,88	1,79	5,67	75,07	76,6	2,01



Chapitre IV : Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène



Chapitre IV : Étude des propriétés catalytiques de complexes cationiques mono-phénoxy-imine en polymérisation d'isoprène et d'éthylène



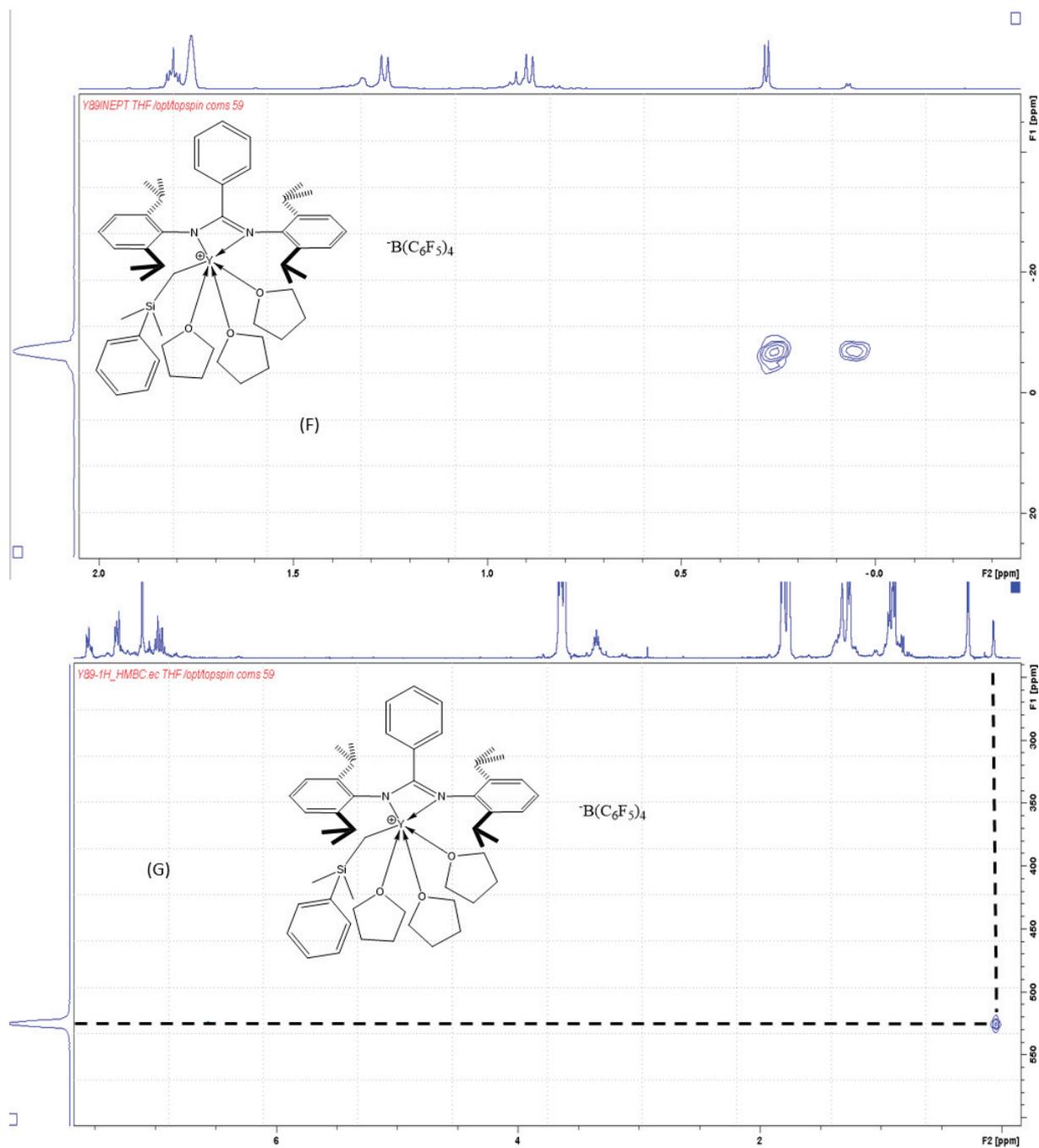


Figure 20. Spectre ^1H (A), ^{13}C (B), ^{19}F (C), INEPT ^{89}Y (D), INEPT ^{89}Y couplé proton (E), ^1H - ^{29}Si (F) et HMBC $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ (G) de **18a** dans le THF- d_8

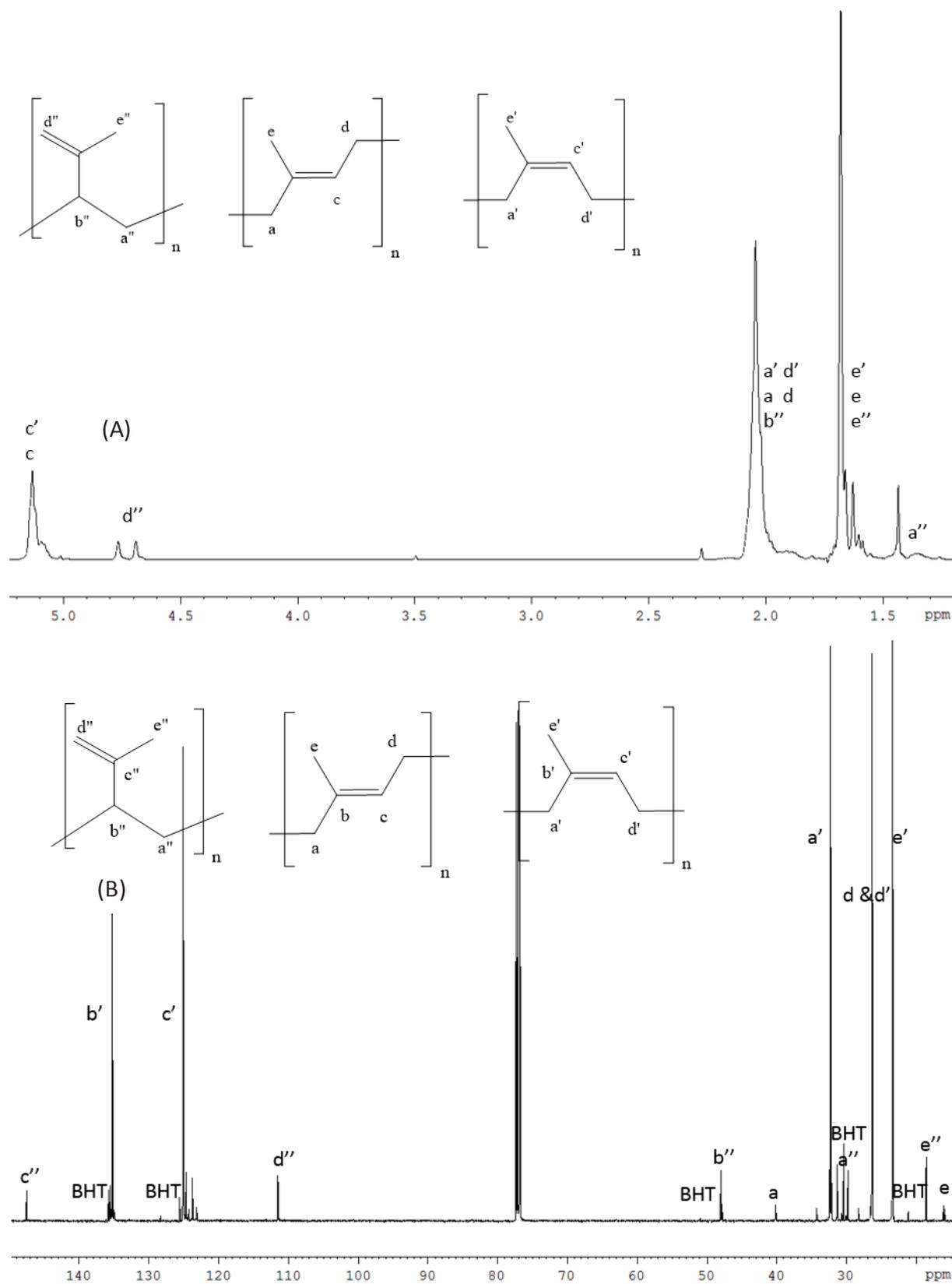


Figure 21. Spectre RMN ^1H (A) & ^{13}C (B) du polyisoprène obtenu par **4a**/TiBA (Al/Y=10, 60 min, 30°C) dans le CDCl_3

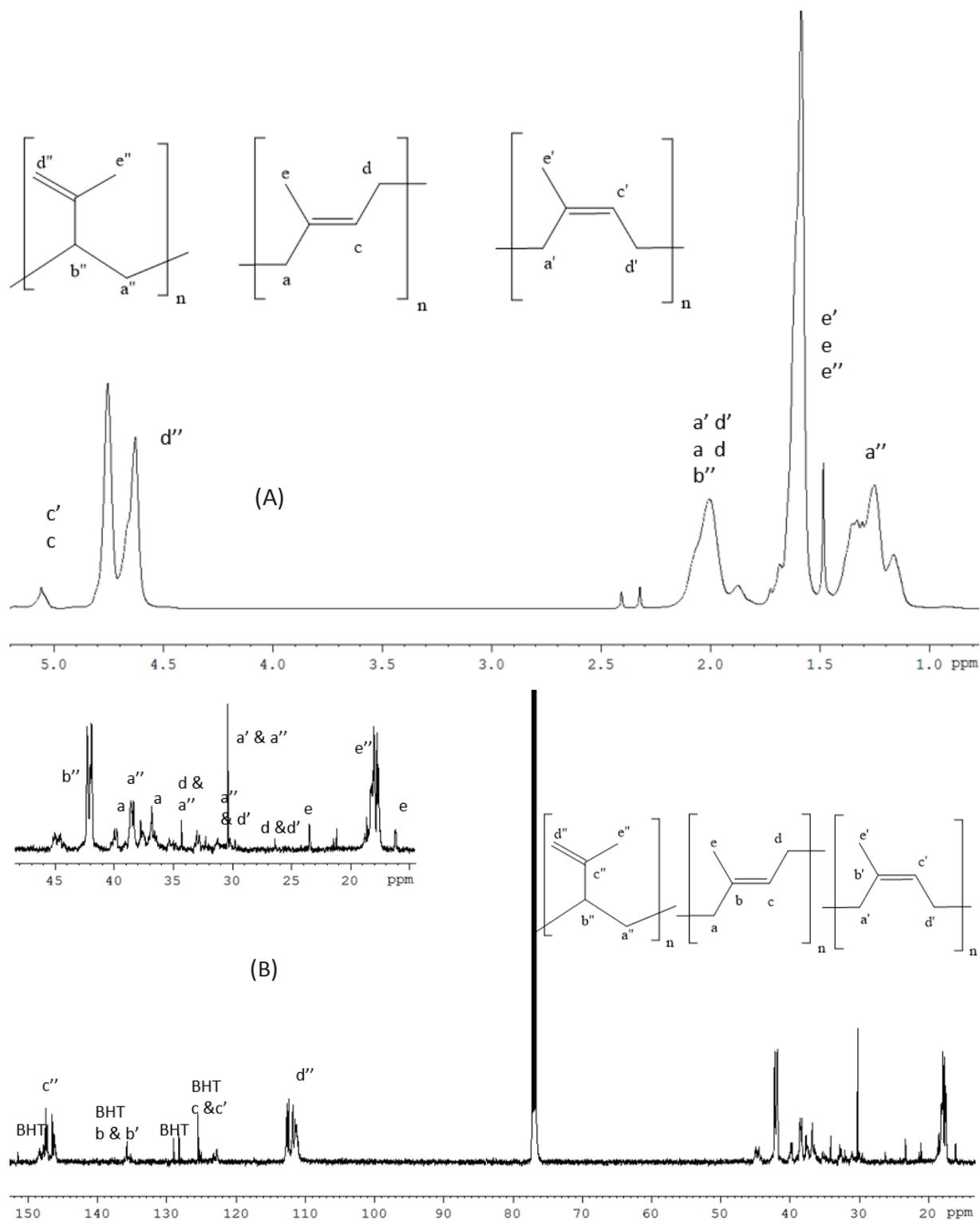


Figure 22. Spectre RMN ¹H (A) & ¹³C (B) du polyisoprène obtenu par **18a**/TiBA (Al/Y=10, 60 min, 30°C) dans le CDCl₃

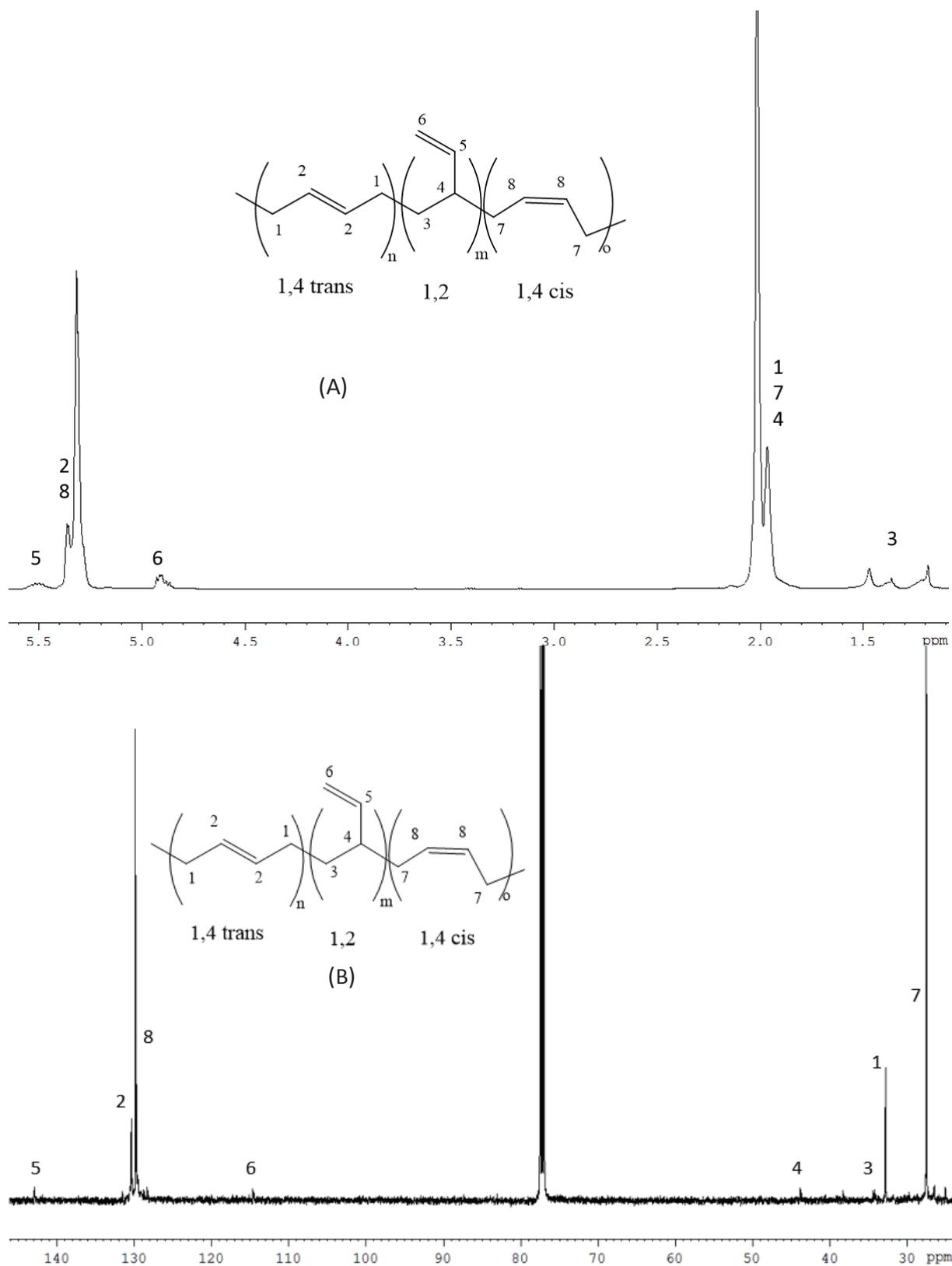


Figure 23 : Spectre RMN ^1H (A) & ^{13}C (B) du polybutadiène obtenu par **4a**/TiBA (Al/Y=10) dans le CDCl_3

Références

- (1) Döring, C.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. Aminopyridinate-Stabilized Lanthanoid Complexes: Synthesis, Structure and Polymerization of Ethylene and Isoprene. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (18), 2853–2860. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000097>.
- (2) Jian, Z.; Cui, D. Rare-Earth Metal Bis(Alkyl)s That Bear a 2-Pyridinemethanamine Ligand: Dual Catalysis of the Polymerizations of Both Isoprene and Ethylene. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (8), 2367. <https://doi.org/10.1039/c1dt11890k>.
- (3) Bambirra, S.; Bouwkamp, M. W.; Meetsma, A.; Hessen, B. One Ligand Fits All: Cationic Mono(Amidinate) Alkyl Catalysts over the Full Size Range of the Group 3 and Lanthanide Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (30), 9182–9183. <https://doi.org/10.1021/ja0475297>.
- (4) Zhang, L.; Nishiura, M.; Yuki, M.; Luo, Y.; Hou, Z. Isoprene Polymerization with Yttrium Amidinate Catalysts: Switching the Regio- and Stereoselectivity by Addition of AlMe₃. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (14), 2642–2645. <https://doi.org/10.1002/anie.200705120>.
- (5) Xu, X.; Chen, Y.; Sun, J. Indenyl Abstraction versus Alkyl Abstraction of [(Indenyl)ScR₂(Thf)] by [Ph₃C] [B(C₆F₅)₄]: Aspecific and Syndiospecific Styrene Polymerization. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (4), 846–850. <https://doi.org/10.1002/chem.200802220>.
- (6) Li, X.; Wang, X.; Tong, X.; Zhang, H.; Chen, Y.; Liu, Y.; Liu, H.; Wang, X.; Nishiura, M.; He, H.; et al. Aluminum Effects in the Syndiospecific Copolymerization of Styrene with Ethylene by Cationic Fluorenyl Scandium Alkyl Catalysts. *Organometallics* **2013**, *32* (5), 1445–1458. <https://doi.org/10.1021/om3011036>.
- (7) Liu, B.; Cui, D. Regioselective Chain Shuttling Polymerization of Isoprene: An Approach To Access New Materials from Single Monomer. *Macromolecules* **2016**, *49* (17), 6226–6231. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00904>.
- (8) Schmidt, B. M.; Pindwal, A.; Venkatesh, A.; Ellern, A.; Rossini, A. J.; Sadow, A. D. Zwitterionic Trivalent (Alkyl)Lanthanide Complexes in Ziegler-Type Butadiene Polymerization. *ACS Catal.* **2019**, *9* (2), 827–838. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04025>.
- (9) Jende, L. N.; Hollfelder, C. O.; Maichle-Mössmer, C.; Anwander, R. Rare-Earth-Metal Allyl Complexes Supported by the [2-(N,N-Dimethylamino)Ethyl]Tetramethylcyclopentadienyl Ligand: Structural Characterization, Reactivity, and Isoprene Polymerization. *Organometallics* **2015**, *34* (1), 32–41. <https://doi.org/10.1021/om500725g>.
- (10) Meermann, C.; Törnroos, K. W.; Nerdal, W.; Anwander, R. Rare-Earth Metal Mixed Chloro/Methyl Compounds: Heterogeneous–Homogeneous Borderline Catalysts in 1,3-Diene Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (34), 6508–6513. <https://doi.org/10.1002/anie.200604829>.
- (11) Liu, B.; Sun, G.; Li, S.; Liu, D.; Cui, D. Isoprene Polymerization with Iminophosphonamide Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes: Influence of Metal Size on the

Regio- and Stereoselectivity. *Organometallics* **2015**, *34* (16), 4063–4068.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00502>.

(12) Li, S.; Miao, W.; Tang, T.; Dong, W.; Zhang, X.; Cui, D. New Rare Earth Metal Bis(Alkyl)s Bearing an Iminophosphonamido Ligand. Synthesis and Catalysis toward Highly 3,4-Selective Polymerization of Isoprene. *Organometallics* **2008**, *27* (4), 718–725.
<https://doi.org/10.1021/om700945r>.

(13) Liu, B.; Wang, X.; Pan, Y.; Lin, F.; Wu, C.; Qu, J.; Luo, Y.; Cui, D. Unprecedented 3,4-Isoprene and Cis-1,4-Butadiene Copolymers with Controlled Sequence Distribution by Single Yttrium Cationic Species. *Macromolecules* **2014**, *47* (24), 8524–8530.
<https://doi.org/10.1021/ma5019654>.

(14) Guo, F.; Meng, R.; Li, Y.; Hou, Z. Highly Cis-1,4-Selective Terpolymerization of 1,3-Butadiene and Isoprene with Styrene by a C₅H₅-Ligated Scandium Catalyst. *Polymer* **2015**, *76*, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.060>.

(15) Li, D.; Li, S.; Cui, D.; Zhang, X. β -Diketiminato Rare-Earth Metal Complexes. Structures, Catalysis, and Active Species for Highly Cis-1,4-Selective Polymerization of Isoprene. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2186–2193. <https://doi.org/10.1021/om100100r>.

(16) Döring, C.; Kempe, R. Synthesis and Structure of Aminopyridinato-Stabilized Yttrium and Lanthanum Amides and Their Reactivity towards Alkylaluminium Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009** (3), 412–418. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800934>.

(17) Guo, L.; Zhu, X.; Zhou, S.; Mu, X.; Wei, Y.; Wang, S.; Feng, Z.; Zhang, G.; Deng, B. Rare-Earth Alkyl Complexes Supported by Formamidinate Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity for Isoprene Polymerization. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (18), 6842–6847.
<https://doi.org/10.1039/C4DT00242C>.

(18) Yu, X.; You, Q.; Zhou, X.; Zhang, L. Isoprene Regioblock Copolymerization: Switching the Regioselectivity by the in Situ Ancillary Ligand Transmetalation of Active Yttrium Species. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4465–4472.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00600>.

(19) Nijhuis, C. A.; Jellema, E.; Sciarone, T. J. J.; Meetsma, A.; Budzelaar, P. H. M.; Hessen, B. First-Row Transition Metal Bis(Amidinate) Complexes; Planar Four-Coordination of FeII Enforced by Sterically Demanding Aryl Substituents. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (11), 2089–2099. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500094>.

(20) Bambirra, S.; Leusen, D. van; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. Yttrium Alkyl Complexes with a Sterically Demanding Benzamidinate Ligand: Synthesis, Structure and Catalytic Ethene Polymerisation. *Chem. Commun.* **2003**, No. 4, 522–523.
<https://doi.org/10.1039/B208502J>.

(21) Long, D. P.; Bianconi, P. A. A Catalytic System for Ethylene Polymerization Based on Group III and Lanthanide Complexes of Tris(Pyrazolyl)Borate Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (49), 12453–12454. <https://doi.org/10.1021/ja962169b>.

(22) Paolucci, G.; Bortoluzzi, M.; Milione, S.; Grassi, A. Scandium and Yttrium Complexes of a Heteroscorpionate [N,N,O]-Donor-Set Ligand: Synthesis, Characterization

and Catalytic Activity in Ethylene Polymerization. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362 (12), 4353–4357. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.01.020>.

(23) Cai, C.-X.; Toupet, L.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J.-F. Synthesis, Structure and Reactivity of New Yttrium Bis(Dimethylsilyl)Amido and Bis(Trimethylsilyl)Methyl Complexes of a Tetradentate Bis(Phenoxide) Ligand. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683 (1), 131–136. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00513-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00513-8).

(24) Motolko, K. S. A.; Emslie, D. J. H.; Jenkins, H. A. Yttrium and Aluminum Alkyl Complexes of a Rigid Bis-Anilido NON-Donor Ligand: Synthesis and Hydroamination Catalysis. *Organometallics* **2017**, 36 (8), 1601–1608. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00156>.

(25) Qin, Z.; Luo, S.; Dickstein, J. S. Lanthanide Complex Catalyst And Polymerization Method Employing Same. US2014031503 (A1), January 30, 2014.

(26) Luo, S.; Qin, Z. Organometallic Catalyst Complex and Polymerization Method Employing Same. WO2014052957 (A1), April 3, 2014.

(27) Luo, S.; Qin, Z. Organometallic Catalyst Complex And Polymerization Method Employing Same. US2015259361 (A1), September 17, 2015.

(28) VAN BAAR, J., F.; SCHUT, P. A.; HORTON, A. D.; DALL'OCCO, T.; VAN KESSEL, G., M. Catalyst System For Olefin Polymerization. WO200035974, December 15, 1998.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le but de cette thèse a été d'étudier la synthèse de nouveaux complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium pour la polymérisation de l'éthylène et de diènes-1,3 (schéma 1). Pour y parvenir, nous avons choisi la voie organométallique. Une étude bibliographique nous a montré que c'est la voie de synthèse qui est la plus utilisée pour obtenir des pré-catalyseurs de terres rares. Dans un premier temps, nous avons synthétisé trois différents précurseurs neutres portant des ligands de type silylméthyle **1a**, allyle **1b** et benzyle **1c** (schéma 2). Nous disposons ainsi d'une gamme de précurseurs organométalliques offrant un grand degré de liberté pour isoler de nouveaux composés de l'yttrium.

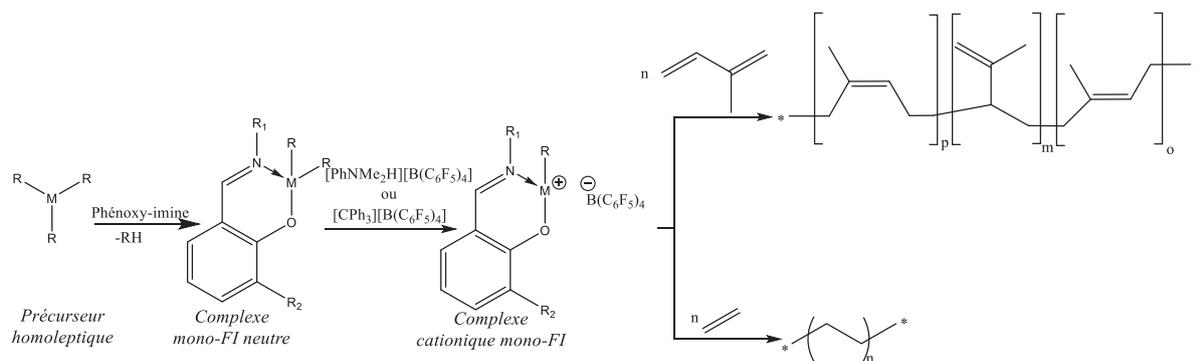


Schéma 1 : Synthèse de complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium et utilisation en polymérisation de l'éthylène ou de diène-1,3

Etant donné que de complexes cationiques de terres rares ont été isolés et utilisés en polymérisation de l'éthylène et de diènes-1,3, nous avons préparé trois nouveaux complexes cationiques de l'yttrium (**2a-c**). Ces composés sont actifs en polymérisation de l'isoprène après activation par le TiBA. Leur fonctionnement a été comparé aux catalyseurs obtenus à partir des précurseurs neutres (**1a-c**) activés par un borate ($B/Y = 1$) et du TiBA. L'utilisation de pré-catalyseurs neutres ou cationiques n'influe pas sur la microstructure du polyisoprène. En ce qui concerne la polymérisation de l'éthylène, les catalyseurs **1a-c**/TiBA/ $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ ($Y/Al/B=1/10/1$) sont inactifs ce qui n'est pas le cas des catalyseurs **2a-c**/TiBA ($TiBA/Y=10$). Ce résultat démontre l'avantage d'isoler les complexes cationiques avant de les mettre en œuvre en polymérisation.

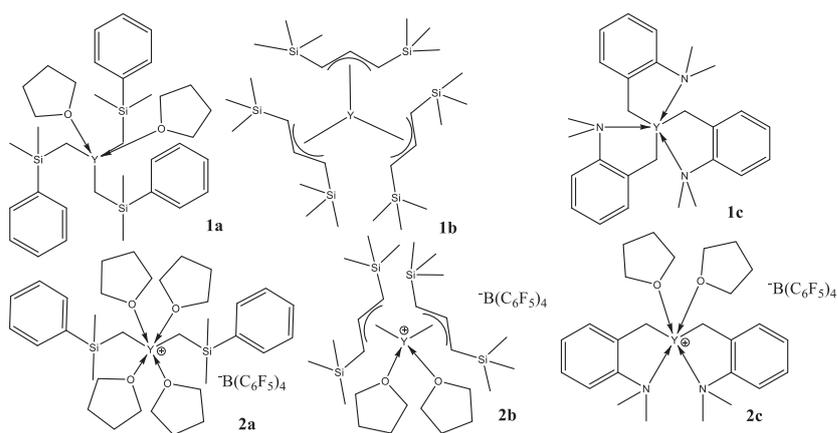


Schéma 2 : Différents complexes organométallique homoleptiques d'yttrium neutre, et cationiques synthétisés pendant de cette thèse

Conclusion générale

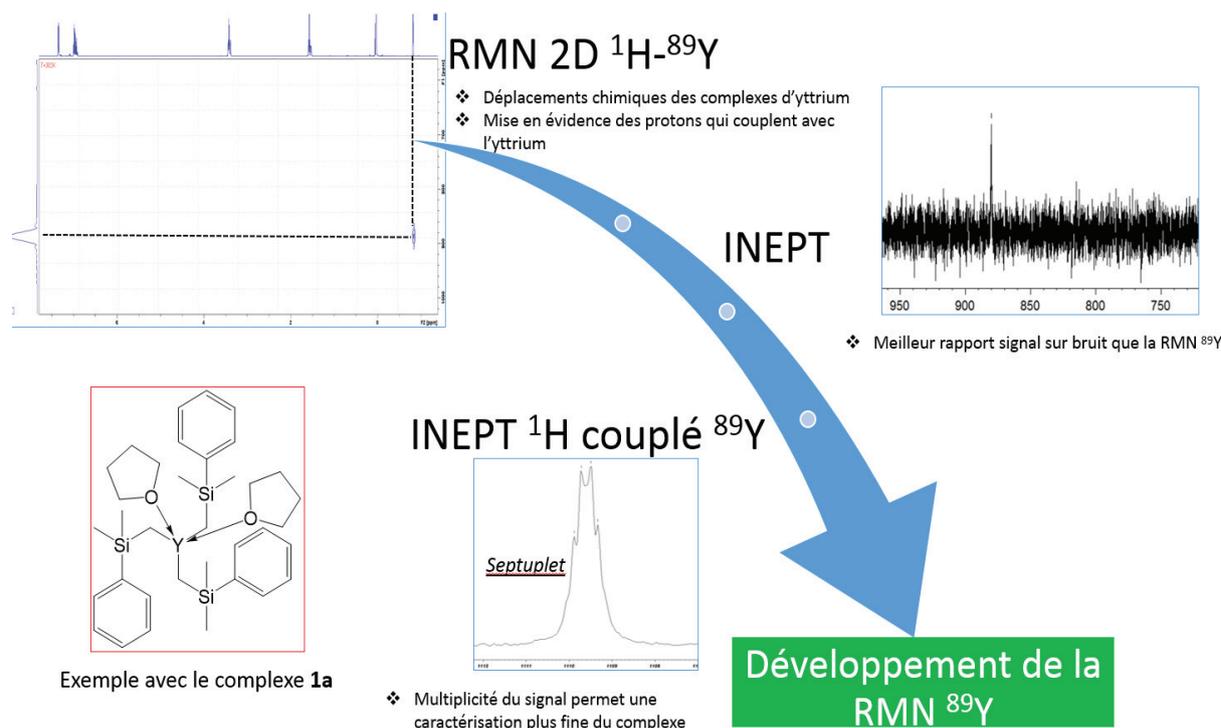


Figure 1 : Ensemble des différentes possibilités offertes par la RMN de l'yttrium ^{89}Y

Ces différents complexes nous ont servi à développer la RMN de l'yttrium au C2P2. L'yttrium 89 est un métal ayant un spin $\frac{1}{2}$ avec une abondance de 100 %. C'est un candidat idéal pour une étude RMN pour mieux caractériser les complexes basés sur cet élément. Nous sommes ainsi les premiers à développer, grâce à l'aide du CCRMN, l'INEPT de l'yttrium. L'INEPT de l'yttrium permet d'amplifier le rapport signal sur bruit et ainsi de réduire le temps d'analyse passant de 24-48 h à 30 min (figure 1). Cette technique a été approfondie par le développement de l'INEPT couplé proton. Elle permet grâce à la multiplicité du signal, une caractérisation plus fine des complexes d'yttrium.

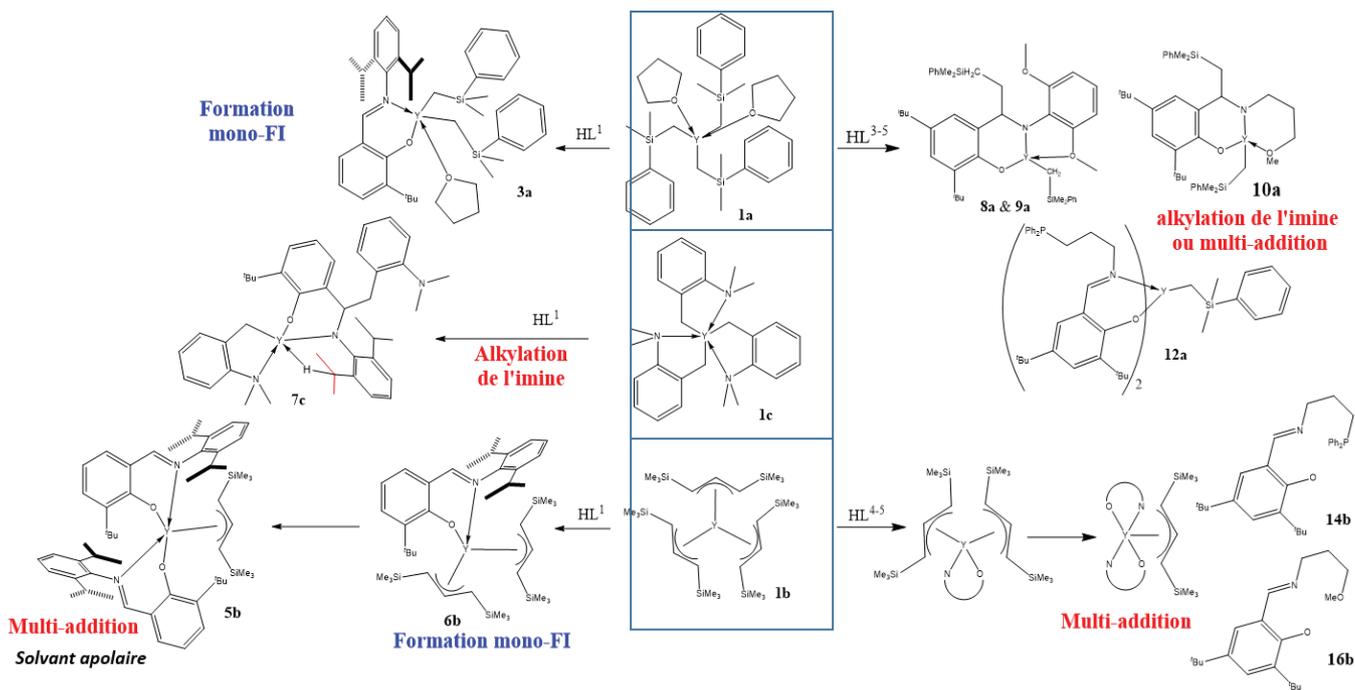


Schéma 3 : Bilan des différents complexes obtenus après addition de phénoxy-imine sur des complexes neutres homoleptiques d'yttrium

Conclusion générale

Nous avons ensuite effectué différentes réactions de protonolyse entre les 3 précurseurs neutres et cinq ligands phénoxy-imine afin d'isoler des complexes mono-phénoxy-imine (schéma 3). La caractérisation des différents produits de réaction entre un précurseur et une phénoxy-imine est souvent compliquée. En effet, on peut observer la formation de différents complexes lors de la réaction. Ces complexes sont issus de réactions secondaires, telles que la multiaddition ou l'alkylation de l'imine. L'utilisation de la RMN de l'yttrium nous a permis de mieux caractériser les espèces formées au cours de la réaction de protonolyse. Nous avons identifié treize complexes d'yttrium et pu isoler quatre d'entre eux (schéma 3). Parmi ces derniers, un seul est un complexe mono-phénoxy-imine d'yttrium (**3a**).

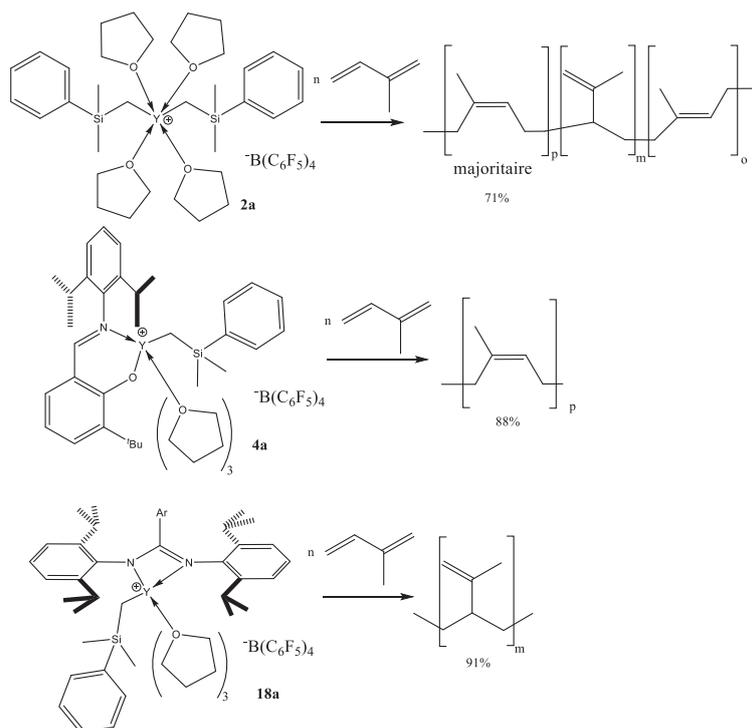


Schéma 4 : Effet du ligand permanent sur la stéréospécificité du catalyseur en polymérisation d'isoprène

La réaction de **3a** avec $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, a permis d'isoler le nouveau complexe cationique **4a**, nous permettant ainsi de nous rapprocher de l'espèce active en polymérisation. Le complexe **4a**, activé par un alkylaluminium conduit à la polymérisation stéréospécifique 1,4-cis de l'isoprène. De plus, les études de l'évolution des masses molaires et de la cinétique de polymérisation ont montré que la polymérisation est vivante avec le catalyseur **4a**/TiBA ($\text{Al}/\text{Y}=10$) et que l'ordre de la réaction est de un. La température de polymérisation influe sur l'amorçage de la réaction et sur la vitesse de la réaction. Un bon contrôle de la polymérisation est observé jusqu'à 50°C. Nous avons aussi voulu étudier l'effet du cocatalyseur sur le complexe **4a** en polymérisation de l'isoprène. Ce cocatalyseur permet de décoordonner le THF, libérant ainsi un site de coordination pour le monomère. Nous avons ensuite démontré que l'alkylaluminium doit alkyler le complexe cationique (schéma 5). En effet, nous avons ainsi observé que l'amorçage de la polymérisation ne se fait pas dans la liaison métal-néosilyle. Cela a été démontré par analyse de spectrométrie de masse MALDI-TOF du polymère dans le cas d'une polymérisation de l'isoprène avec une faible quantité de monomères ($\text{isoprène}/\text{Y}=40$). Nous avons aussi démontré l'échange de chaînes entre le TiBA et le complexe d'yttrium. Plus le rapport Al/Y est élevé, plus le nombre de chaînes par yttrium augmente.

Conclusion générale

Cependant, le TiBA est faiblement efficace pour le transfert de chaîne (10 %) à l'inverse de $\text{HAl}(\text{iBu})_2$ (50 %).

Afin de mieux évaluer l'effet du ligand de la phénoxy-imine sur le fonctionnement du catalyseur, un nouveau complexe mono-amidinate cationique **18a** a été synthétisé. Les différents complexes cationiques **2a**, **4a** et **18a** en présence de 10 équivalents de TiBA ont été testés en polymérisation de l'isoprène (schéma 4). On observe ainsi un effet du ligand permanent sur la stéréospécificité du catalyseur. Le ligand phénoxy-imine permet d'augmenter la stéréospécificité 1,4-cis (71 % d'unités 1,4-cis avec le complexe **2a** contre 88 % d'unités 1,4-cis avec le complexe **4a**) tandis que le ligand amidinate apporte une stéréospécificité 3,4 au catalyseur (91% d'unité 3,4 avec le catalyseur **18a**/TiBA ($\text{Al}/\text{Y}=10$)).

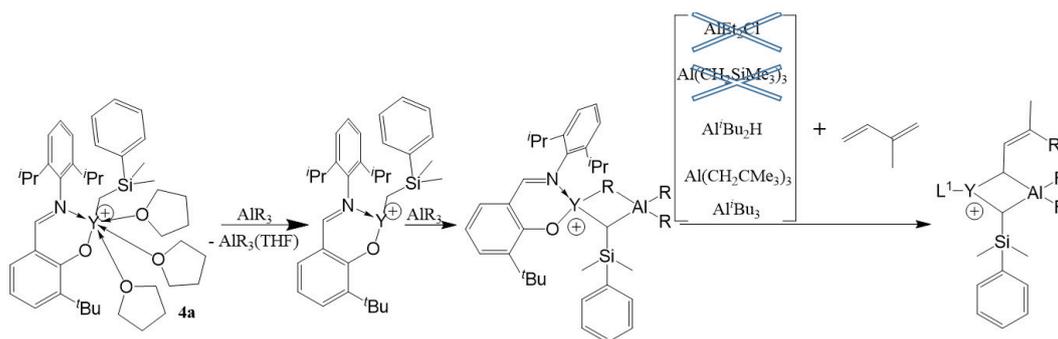


Schéma 5 : Amorçage probable de la polymérisation de l'isoprène par **4a**/ AlR_3

L'ensemble de ces précatalyseurs (**2a**, **4a** et **18a**) en présence de TiBA sont actifs en polymérisation de l'éthylène. Les complexes cationiques possédant un ligand permanent (**4a** et **18a**) ont une activité plus importante que le complexe homoleptique cationique **2a**. Ce résultat souligne l'impact d'un ligand permanent sur le comportement d'un catalyseur d'yttrium. Pour l'ensemble des catalyseurs, une distribution bimodale a été observée. Elle a été attribuée à un transfert de chaîne à l'aluminium. On observe que le complexe neutre **17a** en présence de TiBA et de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ permet de former une espèce active à l'inverse des autres complexes neutres (**1a-c** et **3a**).

Perspectives

Nous avons observé que la voie organométallique entraînait la formation de complexes non désirés tels que des complexes phénoxy-amido d'yttrium ou bis-phénoxy-imine. Ci-dessous, quelques pistes à envisager pour l'obtention de complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium sont décrites.

Utilisation de réactions transmétallation

Les résultats du chapitre 4 nous ont démontré que la présence d'un groupement alkyle de type $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{R}$ ne permet pas l'insertion d'un monomère diène-1,3. De plus, la liaison métal-carbone peut être obtenue en ajoutant du TiBA qui va alkyler le complexe cationique. Il est donc intéressant de se pencher sur l'obtention de nouveaux complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium par transmétallation.

Comme nous l'avons observé dans le premier chapitre, la formation de complexes phénoxy-imine de terres rares par la voie chlorure se révèle très difficile, car les complexes $\text{M}(\text{Cl})_3(\text{THF})_n$ sont peu réactifs. Cependant, les complexes $\text{M}(\text{I})_3(\text{THF})_n$ sont plus réactifs que leurs homologues

Conclusion générale

chlorures. Ces complexes sont de plus en plus utilisés dans la formation de nouveaux complexes de coordination (schéma 6).^{1,2} Il serait donc intéressant de tester le complexe $Y(I)_3(THF)_{3,5}$ avec différents iminophénolate de potassium. Un des avantages du complexe $Y(I)_3(THF)_{3,5}$ est une très bonne solubilité dans les solvants organiques.

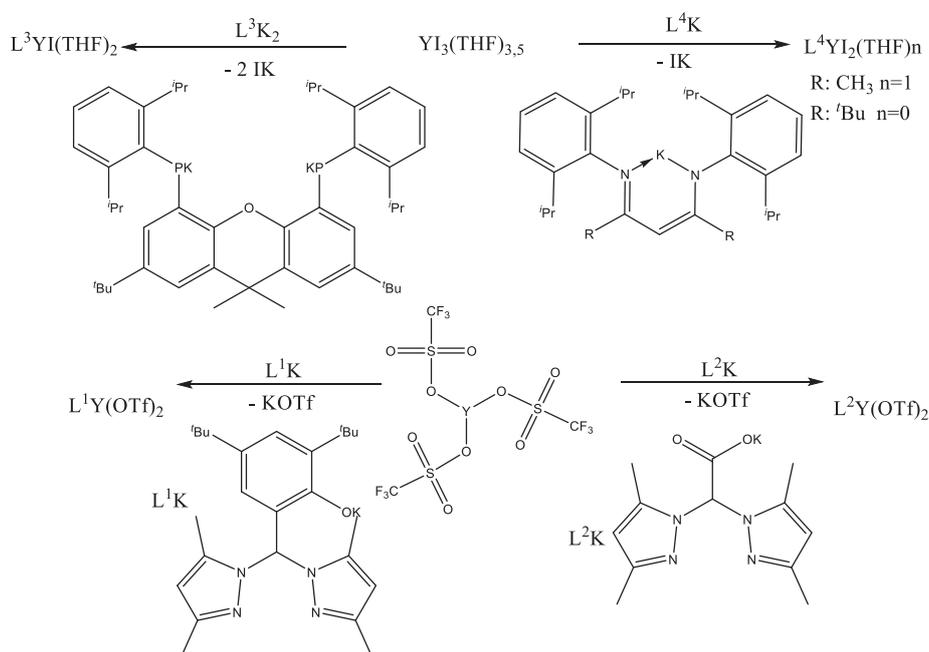


Schéma 6 : Exemples d'utilisation de précurseurs inorganiques pour la synthèse de complexes d'yttrium

Les complexes triflates de terres rares sont de plus en plus utilisés pour la formation de nouveaux complexes (schéma 6). Ces précurseurs, comme les complexes tris-halogénure, sont peu réactifs et permettent ainsi un meilleur contrôle de l'addition des ligands phénoxy-imine (limitant ainsi la multiaddition). Ces précurseurs pourront aussi être envisagés pour former de nouveaux complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium.

Utilisation de précurseurs hétéroleptiques

Il existe très peu de complexes hétéroleptiques de terres rares utilisés pour la synthèse de complexes organométalliques (Schéma 7).³ Les auteurs de cette publication ont démontré que le complexe $[Y(Bn)_2(I)(THF)_3]$ est stable à température ambiante et ils n'observent pas de redistribution des ligands. Ces complexes peuvent être très intéressants pour la synthèse de complexes mono-phénoxy-imine de terres rares. On peut aussi envisager la formation de complexes de type YRX_2 . Ce type de complexe pourra ainsi facilement réagir avec une phénoxy-imine et éviter la multi-addition.

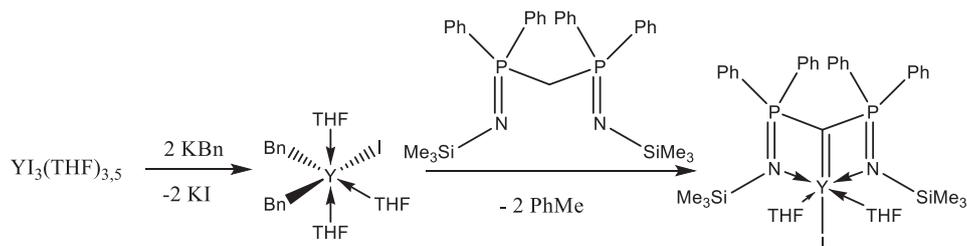


Schéma 7 : Exemple d'utilisation d'un complexe hétéroleptique d'yttrium

Synthèses de phénoxy-imine plus encombré stériquement

Une autre stratégie peut être discutée, la synthèse de nouveaux ligands phénoxy-imine. Il est probable que si l'on change le proton de l'imine par un groupement plus stériquement encombrant, nous pourrions ainsi limiter l'alkylation de l'imine. Cependant, à ma connaissance très peu de dérivés acétylphénol sont disponibles dans le commerce. La synthèse de ces ligands demandera donc plus d'étapes.

Référence:

- (1) Motolko, K. S. A.; Emslie, D. J. H.; Jenkins, H. A.; Britten, J. F. Potassium and Yttrium Complexes of a Rigid Bis-Phosphido POP-Donor Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (22), 2920–2927. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700430>.
- (2) Kenward, A. L.; Piers, W. E.; Parvez, M. Low-Coordinate Organoyttrium Complexes Supported by β -Diketiminato Ligands. *Organometallics* **2009**, *28* (10), 3012–3020. <https://doi.org/10.1021/om900082d>.
- (3) Mills, D. P.; Wooles, A. J.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. Heteroleptic $[M(CH_2C_6H_5)_2(I)(THF)_3]$ Complexes (M = Y or Er): Remarkably Stable Precursors to Yttrium and Erbium T-Shaped Carbenes. *Organometallics* **2009**, *28* (23), 6771–6776. <https://doi.org/10.1021/om9007949>.

Annexe

a) Tests catalytiques

Procédure type de polymérisation de l'isoprène

Précurseur cationique (exemple représentatif)

2 mL d'une solution de TiBA (50 mM) sont ajoutés dans 38 mL de toluène, puis 2 g (30 mmol) d'isoprène sont ajoutés. La solution est agitée pendant une nuit. Cette solution a été versée dans un tube de Schlenk contenant 15 mg (0,01 mmol) de $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Le mélange est agité à 30 °C pendant une heure. Après le temps imparti, la réaction est stoppée par l'ajout de méthanol et le polymère précipite par un grand ajout de méthanol contenant du BHT. Le polymère est séché sous vide dynamique à 70 °C pendant 3 heures.

Précurseur neutre (exemple représentatif)

2 mL d'une solution de TiBA (50 mM) sont ajoutés dans 33 mL de toluène, puis 2 g (30 mmol) d'isoprène sont ajoutés. La solution est agitée pendant une nuit. Cette solution a été versée dans un tube de Schlenk contenant 7,5 mg (0,01 mmol) de $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$. Une solution de 5 mL de toluène est préparée contenant 9 mg (0,01 mmol) de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Cette solution est versée sur la solution contenant le complexe d'yttrium. La mixture est agitée à 30 °C pendant une heure. Après le temps imparti, la réaction est stoppée par l'ajout de méthanol et le polymère précipite par un grand ajout de méthanol contenant du BHT. Le polymère est séché sous vide dynamique à 70 °C pendant 3 heures.

Procédure type de polymérisation de l'éthylène

Précurseur cationique (exemple représentatif)

Pour les polymérisations d'éthylène, nous avons utilisé un réacteur semi-batch autoclave (Top industrie). Les réactions ont été réalisées dans un autoclave de 200 mL équipé d'un agitateur mécanique. En boîte à gants, 57 mL de toluène puis 3 mL d'une solution de TiBA (50 mM) sont ajoutés, 23 mg (15 μmol) du complexe $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{THF})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Le réacteur est sorti de boîte à gants puis mis sous pression à 50 °C pendant 30 minutes. On laisse refroidir le réacteur puis on ajoute du méthanol pour arrêter la réaction. Le précipité est récolté puis séché.

Précurseur neutre (exemple représentatif)

Pour les polymérisations d'éthylène, nous avons utilisé un réacteur semi-batch autoclave (Top industrie). Les réactions ont été réalisées dans un autoclave de 200 mL équipée d'un agitateur mécanique. En boîte à gants, 53 mL de toluène puis 3 mL d'une solution de TiBA 50 mM sont ajoutés à 2,4 mg (3 μmol) du complexe $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$. Dans le sas d'injection, une solution de 4 mL de toluène contenant 3 mg (3 μmol) de $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ est introduit. Le réacteur est sorti de boîte à gants puis mis sous pression de 3 bars à 50 °C. Une fois que la température est stabilisée, on ajoute le borate sous une pression de 5 bars, on laisse agiter la solution pendant 30 minutes. On laisse refroidir le réacteur puis on ajoute du méthanol pour arrêter la réaction. Le précipité est récolté puis séché.

Procédure type de polymérisation du butadiène

Pour les polymérisations du butadiène, Les polymérisations ont été effectuées dans un réacteur en verre de 250 ml, équipé d'une pale d'agitation en acier inoxydable. En boîte à gants, 40 mg (25 μmol) de $[\text{L}^1\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sont ajoutés dans un tube de Schlenk. Une solution de TiBA (5ml de concentration 50mM) est diluée dans 145 ml de toluène (purifié sur SPS). On ajoute le complexe dans la solution de TiBA (la solution est de couleur jaune). On transfère cette solution dans le réacteur conditionné sous argon. On ajoute ensuite les 4g (75 mmol) de butadiène. On laisse réagir 2h à 30°C. On ajoute du méthanol pour arrêter la réaction. Le précipité est récolté puis séché.

b) Techniques de caractérisations

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées à Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen (Germany).

Les analyses Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ont été effectués sur un spectromètre Bruker Avance III HD 400 Mz dans des tubes RMN avec des valves en Teflon (Young). Les spectres RMN ^1H ont été calibrés par les protons résiduels des solvants deutérés (exemple : 7,16 ppm C_6D_6). Les spectres RMN ^{13}C ont été calibrés par les carbones résiduels des solvants deutérés.

2M YCl_3 dans le D_2O a été choisi comme déplacement chimique de référence externe pour la RMN ^{89}Y . Nous avons utilisé les programmes d'impulsion de Bruker sans autre modification. La sonde du spectromètre est une BBFO Bruker gradient Z.

Exemple pour $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_2$

INEPT: L'acquisition du spectre s'est faite à 24,51 MHz avec un temps de relaxation de 5 secondes, et un temps d'accumulation de 30 min (256 scans) dans le THF- d_8 à 293 K.

HMBC: L'acquisition du spectre s'est faite à 24,51 MHz avec un pulse de 30° dans le THF- d_8 à 293 K. Un total de 256 t_1 incréments ont été collectés. Pour chaque incréments, deux transitoires en moyenne ont été effectués avec un temps de relaxation de 1,5 secondes. L'expérience a été optimisée avec un couplage de $J_{\text{HY}} = 2,5$ Hz. Le temps total de l'expérience est de 15 minutes.

INEPT coupling with ^1H : L'acquisition du spectre s'est faite à 24,51 MHz avec un temps de relaxation de 5 secondes, et un temps d'accumulation de 1h (512 scans) dans le benzène d_6 à 293 K.

RMN polyisoprène :

Les spectres RMN ont été effectués sur un spectromètre Bruker Avance III HD 500 Mz dans des tubes RMN avec des valves en Teflon (Young). Les spectres RMN ^1H ont été calibrés par les protons résiduels du solvant deutéré (CDCl_3). Les spectres RMN ^{13}C ont été calibrés par les carbones résiduels du solvant deutéré (CDCl_3). La sonde du spectromètre est une BBI Bruker gradient Z.

Préparation des tubes : RMN ^1H (20 mg de polymère dans 0,6 ml de CDCl_3)

RMN ^{13}C (50 mg de polymère dans 0,6 ml de CDCl_3)

Analyse par chromatographique d'exclusion stérique (SEC)

Polyisoprène

Les analyses ont été faites sur un système Viscotek (de Malvern Instruments) équipé d'une colonne (PLgel Olexis Guard 7.5x50mm) suivi de trois colonnes (PLgel Olexis Guard 7.5x300mm i.e. de Agilent Technologies). Les détecteurs sont composés d'un réfractomètre, d'un RALS (Right-Angle

Light Scattering), d'un LALS 7° (Low Angle Light Scattering) et d'un viscosimètre. Le volume prélevé est de 100 µL. La concentration de l'échantillon est de 3 mg mL⁻¹. Le solvant utilisé est le THF (stabilisée avec 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol). Le débit dans la colonne est de 1 mL min⁻¹, la température dans l'appareil est à 35°C. Le logiciel de traitement des données et d'analyse est OmniSEC. Les masses molaires ont été calculées grâce à une calibration triple.

Polyéthylène

La chromatographie par exclusion stérique à haute température a été réalisée en utilisant un système Viscotek (de Malvern Instruments) équipé de trois colonnes (PLgel Olexis 300 mm × 7 mm i.e. de Agilent Technologies). Les détecteurs sont composés d'un réfractomètre, d'un RALS (Right-Angle Light Scattering), d'un LALS 7° (Low Angle Light Scattering) et d'un viscosimètre. On prélève 200 µL d'une solution à 3 mg mL⁻¹ diluée dans du 1,2,4- trichlorobenzène (stabilisée avec du 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol à 200 mg L⁻¹). Le débit dans l'appareil est de 1 mL min⁻¹ le tout conservé à 150°C. Le logiciel de traitement des données et d'analyse est OmniSEC. La distribution des molaires est aussi calculée en utilisant des standards de polystyrène (qui ont une faible distribution de masses molaires) (Mn : 9 250 000, 526 000, 35 800, 5 030 000, 250 000, 18 000, 1 820, 3 080 000, 127 000, 12 600, 672, 1 400 000, 63 000, 5 490, 260g mol⁻¹). Ces échantillons viennent de Polymer Standards Service (Mainz, Germany).

Analyse par Spectromètre de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice (MALDI, Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization) et un analyseur à temps de vol (TOF)

La spectrométrie de masse a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse Voyager-DE Pro MALDI-TOF (Sciex) équipé d'un laser UV à l'azote ($\lambda = 337$ nm, impulsion 3 ns). L'échantillon a d'abord été dilué dans 500 µl de chloroforme, puis mélangé avec du dithranol (10 g / l, chloroforme) dans un rapport 1/10 (échantillon / matrice, v / v). 1 µl a été déposé sur la cible MALDI et laissé sécher à température ambiante. L'instrument a été utilisé en mode réflectron positif (précision de la masse: 0,008%) avec un potentiel d'accélération de 20 kV. Typiquement, les spectres de masse ont été obtenus par accumulation de 1200 tirs laser pour chaque analyse et traités à l'aide du logiciel Data Explorer 4.0 (Sciex).

Étude de la synthèse de complexes phénoxy-imine d'yttrium et application à la catalyse de polymérisation de l'éthylène et des diènes conjugués

Les complexes phénoxy-imine du groupe 4 ont démontré un très fort potentiel pour la polymérisation et l'oligomérisation de l'éthylène. Cependant, très peu de complexes phénoxy-imine de terres rares ont été synthétisés et testés en polymérisation de l'éthylène ou de diènes-1,3. De plus, l'utilisation de complexes cationiques isolés pour la polymérisation de ces monomères est peu étudiée.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé différents complexes homoleptiques neutres et cationiques d'yttrium. Ces complexes nous ont permis de développer différentes séquences de RMN de l'yttrium ⁸⁹ permettant ainsi une caractérisation plus fine des complexes d'yttrium. Ces complexes ont été testés en polymérisation de l'éthylène et de l'isoprène. Le résultat de ces expériences a mis en avant l'avantage d'isoler les complexes cationiques. En effet, la cationisation *in situ* des complexes neutres (en présence de TiBA) n'entraîne pas la formation d'espèce active en polymérisation d'éthylène.

Dans un deuxième temps, nous avons essayé de former différents complexes mono-phénoxy-imine d'yttrium à partir des complexes homoleptiques neutres et cationiques. La caractérisation de ces espèces formées a été délicate, car ces réactions de protonolyse s'accompagnent de nombreuses réactions secondaires (alkylation de l'imine, multiaddition, etc.). Cependant, nous avons pu identifier 13 complexes d'yttrium et en isoler 4. En particulier, le premier complexe mono-phénoxy-imine cationique d'yttrium a été préparé.

Ce complexe cationique a été testé en polymérisation de l'isoprène en présence d'alkylaluminiums. Nous avons montré que la polymérisation est vivante et stéréospécifique 1,4-*cis*. L'utilisation de différents alkylaluminiums et les analyses de MALDI-TOF suggèrent que l'espèce active en polymérisation de l'isoprène est hétérochimique. La synthèse d'un nouveau complexe amidinate d'yttrium et son utilisation en polymérisation d'isoprène a montré l'importance du ligand permanent sur la stéréospécificité de la polymérisation. Le complexe mono-phénoxy-imine cationique d'yttrium en présence de TiBA est également actif en polymérisation de butadiène ou de l'éthylène.

Synthesis of new yttrium phenoxy-imine complexes and their use as catalysts for 1,3-dienes and ethylene polymerization

The group 4 phenoxy-imine complexes have demonstrated very high potential for the polymerization and oligomerization of ethylene. However, very few rare earth phenoxy-imine complexes have been synthesized and tested in the polymerization of ethylene and 1,3-dienes. In addition, the use of isolated cationic complexes for the polymerization of these monomers has been little reported.

We synthesized different neutral and cationic yttrium homoleptic complexes. Several NMR sequences for yttrium ⁸⁹ were developed for the study of these complexes, allowing a more precise characterization of yttrium complexes. These complexes were tested in the polymerization of ethylene and isoprene. These experiments highlighted the advantage of isolating cationic complexes. Indeed, *in situ* cationization of neutral complexes (in the presence of TiBA) did not lead to the formation of active species in the polymerization of ethylene.

In a second step, we tried to form different mono-phenoxy-imine complexes of yttrium from the neutral and cationic homoleptic complexes. Characterization of the species formed was tricky, since protonolysis reactions were accompanied by numerous secondary reactions (alkylation of imine, multiaddition, etc.). However, we were able to identify 13 yttrium complexes and isolate four. This allowed us to isolate the first cationic mono-phenoxy-imine complex of yttrium.

The latter cationic complex was tested in the polymerization of isoprene in the presence of alkylaluminum compounds. We showed that the polymerization was living and *cis*-1,4 stereospecific. The use of different alkylaluminiums and MALDI-TOF analyses suggested that the active species in the polymerization of isoprene is heterobimetallic. The synthesis of a new yttrium amidinate complex and its use in isoprene polymerization demonstrated the impact of a permanent ligand on the stereospecificity of polymerization. The cationic mono-phenoxy-imine complex of yttrium in the presence of TiBA was also active in the polymerization of butadiene and ethylene.

Mots-clés : Catalyse homogène, Polymérisation diène-1,3, Polymérisation éthylène, Yttrium, Phénoxy-imine, Complexe cationique, Spectroscopie RMN ⁸⁹Y

Keywords: Homogeneous catalysis, 1,3-Diene polymerization, Ethylene polymerization, Yttrium, Phenoxy-imine, cationic complex, NMR spectroscopy ⁸⁹Y

Intitulé et adresse de l'unité ou du laboratoire

Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2) (CNRS – UMR 5265/CPE/UCBL)

43 Boulevard du 11 Novembre 1918

69616 Villeurbanne Cedex, France